

NITRIFICAÇÃO DE EFLUENTES SALINOS EM REATORES DE LEITO MÓVEL
COM BIOFILME E BIORREATORES AGITADOS

João Paulo Bassin

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Geraldo Lippel Sant'Anna Jr., Dr. Ing.

Profa. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

Prof. Hugo Moreira Soares, D.Sc.

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2008

BASSIN, JOÃO PAULO

Nitrificação de efluentes salinos em reatores de leito móvel com biofilme e biorreatores agitados [Rio de Janeiro] 2008

XXI, 189p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 2008)

Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Nitrificação de efluentes salinos
2. MBBR
3. RBS

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus queridos pais

**Não há nada impossível,
pois os sonhos de ontem são
as esperanças de hoje e podem
converter-se em realidade amanhã.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, pela saúde, por tudo.

Aos meus queridos pais, que, mesmo estando longe durante todo o tempo, demonstraram confiança e transmitiram entusiasmo tão importante nessa caminhada.

À minha irmã Gabriele e à tia Ana, pela demonstração constante de carinho e apoio incondicional.

Ao Prof. Geraldo Lippel, pelos ensinamentos, pela orientação e pelo companheirismo.

À Profa. Márcia Dezotti, pela orientação e pela motivação prestada do início ao fim deste trabalho.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

À Tribel, por ter propiciado a realização deste trabalho.

À coordenação do PEQ/COPPE/UFRJ.

Aos funcionários do prédio anexo pelos serviços técnicos prestados.

Aos funcionários da secretaria do Programa de Engenharia Química, Arthur, Paulinha, Luciana, Eduardo e Naldinho.

Aos motoristas da UFRJ, Laerte, Rato, Grande, Carlos, Ailton, Henrique, Adão e Marquinhos, pela disponibilidade oferecida em diversos momentos.

Ao Antonio, pela ajuda nos mais diversos problemas e pelo grande companheirismo.

Aos companheiros de Laboratório Rafael, Gelma, Gustavo, Luciana, Simone, Jardel, Fred, Claudinei, Monique, Rodrigo S., Sophie, Rodrigo, Hudson, Dani Bila, Amanda, Jacson, Milena, Dani Técnica, Alessandra, Carol e Samanta, pela companhia nos mais diversos momentos.

Aos demais colegas de mestrado Bárbara, Bruno, João Baptista, Fabrício e Karine, pelas companhias em diversas horas de estudo

Aos companheiros de casa Carlos, Fábio, Leandro e Robinson, pelos momentos inesquecíveis de amizade vividos.

A todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho, e que certamente foram importantes durante o trajeto percorrido.

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

NITRIFICAÇÃO DE EFLUENTES SALINOS EM REATORES DE LEITO MÓVEL COM BIOFILME E BIORREATORES AGITADOS

João Paulo Bassin

Março/2008

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Geraldo Lippel Sant'Anna Jr.

Programa: Engenharia Química

A nitrificação de efluentes salinos foi investigada em reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) e reatores operados em bateladas seqüenciais (RBS). Efluente proveniente de uma indústria química e esgoto doméstico, ambos tratados pelo processo de lodos ativados, foram alimentados aos biorreatores. O efluente industrial apresentou uma concentração de cloreto de 8.000 mg.L^{-1} , e a salinidade do esgoto tratado foi gradualmente aumentada até este valor. As substâncias residuais presentes no efluente industrial ocasionaram forte inibição à nitrificação. Pré-tratamentos foram testados para remoção dessas substâncias, verificando-se melhores resultados com a adsorção em carvão ativado em pó, processo que foi adotado como forma de pré-tratamento deste efluente. Quando alimentado com esse efluente pré-tratado, a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal do MBBR_{IND} atingiu 80% após longo tempo operacional. No reator controle (MBBR_{CONT}), alimentado com esgoto doméstico tratado suplementado com cloreto de sódio até $8000 \text{ mgCl}^{-1}.\text{L}^{-1}$, a obtenção de níveis de nitrificação maiores que 90% evidenciou que tais teores de cloreto não afetaram o processo. O aumento gradual da percentagem de efluente industrial pré-tratado na alimentação deste reator permitiu que fossem alcançados percentuais de remoção de nitrogênio amoniacal na faixa de 80 a 90%. Estes resultados evidenciam a relevância da adoção de estratégia de adaptação lenta e gradual da biomassa autotrófica aos crescentes teores de inibidores presentes no efluente industrial. A operação dos RBS permitiu complementar os resultados obtidos com os reatores de leito móvel com biofilme, tornando mais evidentes os efeitos inibitórios de constituintes do efluente industrial à nitrificação.

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

NITRIFICATION OF SALINE WASTEWATERS IN MOVING BED BIOFILM
REACTORS AND STIRED BIOREACTORS

João Paulo Bassin

March/2008

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Geraldo Lippel Sant'Anna Jr.

Department: Chemical Engineering

The nitrification of saline wastewaters was investigated in moving bed biofilm reactors (MBBR) and sequencing batch reactors (SBR). Industrial wastewater and domestic sewage, biotreated by the activated sludge process, were fed to the bioreactors. The industrial wastewater had a chloride content of $8,000 \text{ mg.L}^{-1}$ and the chloride content of the domestic sewage was gradually increased until that level. Residual substances, remaining in the industrial wastewater, caused severe inhibition of the nitrification process. To overcome this problem, some pre-treatment techniques were tested. Best results were achieved with powdered activated carbon adsorption, which was adopted as pre-treatment technique for the industrial wastewater. When fed with such wastewater, the MBBR_{IND} reached nitrification levels up to 80%, after a long period of operation. The MBBR_{CONT} fed with biotreated domestic sewage supplemented with sodium chloride up to $8,000 \text{ mgCl.L}^{-1}$ reached nitrification efficiencies higher than 90%, showing that this chloride content was not harmful to the nitrification process. The gradual increase of the percentage of pre-treated industrial wastewater in the reactor feed stream allowed reaching nitrification levels of 80 to 90%. These results show the relevance of adopting a gradual and slow adaptation of the autotrophic biomass to growing contents of inhibitory substances found in the industrial wastewater. Operation of SBR led to complementary results, which headlined the inhibitory effect of industrial wastewater compounds to the nitrification process.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo geral	4
2.2 Objetivos específicos	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Remoção biológica de nitrogênio de efluentes líquidos	5
3.1.1 Introdução aos processos de eliminação de nitrogênio	5
3.1.2 Nitrificação	6
3.1.2.1 Considerações Preliminares	6
3.1.2.2 Fatores que influenciam a nitrificação	9
3.1.2.3 Substâncias inibidoras da Nitrificação	11
3.1.2.3.1 Inibição por substrato	11
3.1.2.3.2 Inibição por compostos orgânicos	13
3.1.2.3.3 Inibição por altas concentrações salinas	17
3.1.2.3.4 Inibição por metais	25
3.1.3 Desnitrificação	27
3.1.4 Sistemas de nitrificação e desnitrificação	31
3.1.5 Novos processos para remoção de Nitrogênio	35
3.1.5.1 Introdução aos novos processos de remoção de nitrogênio	35
3.1.5.2 Processo SHARON	40
3.1.5.3 Processo Anammox	41
3.1.5.4 Processos SHARON e ANAMMOX acoplados	42
3.1.4.5 Processo Canon	43
3.1.4.6 Processo OLAND	44
3.2 Reator de leito móvel com biofilme – MBBR	45
3.2.1 Introdução ao processo MBBR	45
3.2.2 Princípio de Funcionamento do MBBR	46
3.2.3 Aplicações do MBBR na remoção de nitrogênio amoniacal (nitrificação)	50
3.3 Reator de batelada seqüencial – RBS	53
3.3.1 Introdução ao RBS	53

3.3.2 Princípio de funcionamento e aplicações	53
3.3.3 Aplicações do RBS na remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes salinos	57
3.4 Características da indústria química geradora do efluente e sistema de tratamento	57
3.4.1 Bayer S.A.	58
3.4.2 Bayer CropScience Ltda	59
3.4.3 Tribel S.A.	59
4 MATERIAIS E MÉTODOS	65
4.1 Efluentes utilizados	65
4.1.1 Efluente industrial	65
4.1.2 Efluente industrial pré-tratado com carvão ativado	66
4.1.3 Esgoto doméstico tratado	67
4.1.4 Efluente sintético	67
4.2 Reatores biológicos	69
4.2.1 MBBR para estudo da nitrificação do efluente industrial (MBBR _{IND})	69
4.2.2 MBBR controle (MBBR _{CONT})	73
4.2.3 Reator batelada seqüencial para geração de inóculo aclimatado 1 (RBS _{INOC1})	75
4.2.4 Reator batelada seqüencial para geração de inóculo aclimatado 2 (RBS _{INOC2})	75
4.2.5 Reator batelada seqüencial para estudo comparativo (RBS _{COMP})	76
4.2.6 Reator batelada seqüencial para estudo complementar (RBS _{COMPL})	77
4.3 Testes preliminares hidrodinâmicos para caracterização da unidade experimental - Tempo de mistura	78
4.4 Ensaio de pré-tratamento do efluente industrial	79
4.4.1 Pré-tratamento com carvão ativo granulado (CAG)	79
4.4.2 Pré-tratamento com carvão ativo em pó (CAP)	80
4.4.3 Pré-tratamento com ozônio	81
4.5 Teste de inibição com efluente industrial em agitador rotativo	81

4.6 Teste de inibição por nitrito em agitador rotativo	82
4.7 Métodos analíticos	83
4.7.1 Determinação de amônia	83
4.7.2 Determinação de nitrato	83
4.7.3 Determinação de nitrito	83
4.7.4 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)	84
4.7.5 Determinação do carbono orgânico dissolvido (COD)	84
4.7.6 Determinação de cloreto	85
4.7.7 Determinação da alcalinidade	86
4.7.8 Determinação de Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT)	86
4.7.9 Determinação de metais	86
4.7.10 Análise microscópica da biomassa	86
4.7.11 Monitoramento do pH, temperatura e oxigênio dissolvido	87
4.7.12 Determinação de polissacarídeos totais e livres na fase aquosa	87
4.7.13 Determinação de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV)	87
4.8 Parâmetros monitorados e frequência analítica	88
4.9 Procedimento de cálculo	89
4.9.1 Eficiência de remoção de amônia, DQO e COD	89
4.9.2 Balanço de Nitrogênio	89
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
5.1 Testes preliminares de tempo de mistura	90
5.2 Operação do MBBR_{IND} com efluente industrial sem pré-tratamento (Regimes 1 e 2)	92
5.2.1 Remoção de nitrogênio amoniacal no 1º e 2º regimes	92
5.2.2 Monitoramento do pH no 1º e 2º regimes	94
5.2.3 Teste em regime batelada	95
5.3 Pré-tratamentos do efluente industrial	97
5.3.1 Pré-tratamento com carvão ativado granulado (CAG)	97
5.3.2 Pré-tratamento com carvão ativado em pó (CAP)	98
5.3.3 Pré-tratamento com ozônio	100
5.4 Operação do RBS_{INOC1}	101

5.5 Teste de inibição com efluente industrial	103
5.6 Operação do MBBR_{IND} com efluente industrial pré-tratado com CAP (Regimes 3 a 5)	105
5.6.1 Remoção de nitrogênio amoniacal durante o 3º regime	106
5.6.2 Remoção de nitrogênio amoniacal no 4º e 5º regime	108
5.6.3 Nitrato, nitrito e balanço de nitrogênio do 3º ao 5º regime operacional	110
5.6.4 Monitoramento do pH nos regimes 3 a 5	113
5.6.5 Análise de metais e compostos orgânicos no efluente industrial não pré-tratado e pré-tratado com CAP	114
5.6.6 Polissacarídeos em solução e totais	116
5.7 Operação do RBS_{INOC2}	117
5.8 Teste de inibição por nitrito	118
5.9 Operação do MBBR_{CONT}	124
5.9.1 Influência da salinidade na remoção de nitrogênio amoniacal durante operação do MBBR _{CONT} com esgoto doméstico tratado (Regimes 1 a 10)	125
5.9.2 Influência do teor de efluente industrial pré-tratado com CAP na alimentação do MBBR _{CONT} (Regimes 11 a 20)	128
5.9.3 Nitrato, nitrito e balanço de nitrogênio no MBBR _{CONT}	130
5.9.4 Monitoramento do pH no MBBR _{CONT} durante os 20 regimes operados	133
5.9.5 Polissacarídeos em solução e totais (em solução + particulado)	135
5.10 Operação do RBS_{COMP}	136
5.10.1 Influência simultânea da salinidade e do teor de efluente industrial pré-tratado com CAP	136
5.10.2 Influência simultânea da salinidade e do teor de efluente industrial pré-tratado com CAP	140
5.10.3 Monitoramento do pH	142
5.11 Operação do RBS_{COMPL}	143
5.12 Microscopia	145
5.12.1 MBBR _{IND}	145

5.12.2 MBBR _{CONT}	146
5.12.3 RBS _{COMP}	148
5.12.4 RBS _{COMPL}	149
5.12.5 RBS _{INOC2}	150
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	151
6.1 Conclusões	151
6.2 Sugestões e perspectivas futuras	153
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
8 ANEXOS	167
ANEXO 1	168
ANEXO 2	182
ANEXO 3	184
ANEXO 4	185
ANEXO 5	187

Lista de Figuras

Figura 1. Conversões possíveis entre compostos nitrogenados (SOARES, 2001).	5
Figura 2. Representação esquemática simplificada do processo de nitrificação e desnitrificação (adaptado de SCHMIDELL e SPILLER, 2005).	31
Figura 3. Modificação da configuração simplificada do processo de nitrificação e desnitrificação - Processo UCP (EPA, 1993).	32
Figura 4. Sistema de nitrificação e desnitrificação com separação dos lodos (EPA, 1993).	33
Figura 5. Processo Bardenpho de quatro estágios (adaptado de VON SPERLING, 1996).	34
Figura 6. Ciclo do nitrogênio: (a) Ciclo do nitrogênio clássico, (b) Processo SHARON, (c) Desnitrificação aeróbia ou desamonificação aeróbia por <i>Nitrosomonas</i> , (d) Desnitrificação anaeróbia por <i>Nitrosomonas</i> , (e) Oxidação anaeróbia de amônia e (f) Ciclo global do Nitrogênio (adaptado de AHN, 2006).	37
Figura 7. Caminho metabólico proposto para a conversão de amônia em nitrogênio gasoso, por <i>Nitrosomonas europaea</i> (SHRESTA <i>et al.</i> , 2001).	40
Figura 8. Representação esquemática do processo SHARON/Anammox (VAN DOGEN <i>et al.</i> , 2001 apud SCHMIDELL e REGINATTO, 2005).	43
Figura 9. Funcionamento das variantes do processo MBBR (adaptado de RUSTEN <i>et al.</i> , 2006).	47
Figura 10. Suportes Kaldnes [®] empregados no sistema MBBR. Da esquerda para direita, os tipos K1, K2 e K3 (RUSTEN <i>et al.</i> , 2006).	48
Figura 11. Ciclos de operação do RBS (adaptado de VON SPERLING, 1996).	56
Figura 12. Estação de Tratamento de Resíduos Industriais (ETDI) (Fonte: TRIBEL S.A.).	60
Figura 13. Diagrama de blocos da ETDI (adaptado de BREIA, 2006).	61
Figura 14. Procedimento de pré-tratamento do efluente industrial com CAP.	66
Figura 15. Representação esquemática de todo o sistema MBBR _{IND} utilizado nos dois primeiros regimes.	70
Figura 16. MBBR _{IND} nos dois primeiros regimes de operação.	70

Figura 17. MBBR _{IND} alimentado com efluente industrial pré-tratado e preenchido com suportes Kaldnes [®] K3.	72
Figura 18. Suportes utilizados para a adesão dos microrganismos: (a) AMB [®] ; (b) Kaldnes [®] K3.	72
Figura 19. Foto ilustrativa do equipamento utilizado para o teste de jarro com carvão ativado granulado.	80
Figura 20. Foto ilustrativa do equipamento utilizado para o teste de jarro com carvão ativado em pó.	80
Figura 21. Aparato experimental do teste com ozônio.	81
Figura 22. Variação da concentração de NaCl com o tempo para o MBBR _{CONT} com U _G de: (a) 1,29 m.h ⁻¹ , (b) 1,69 m.h ⁻¹ (c) 2,25 m.h ⁻¹ ; e para o MBBR _{IND} com U _G de: (d) 1,04 m.h ⁻¹ ,(e) 1,41 m.h ⁻¹ (f) 1,93 m.h ⁻¹ .	91
Figura 23. Concentração de amônia na corrente de entrada e saída do MBBR _{IND} alimentado com efluente industrial sem pré-tratamento (1 ^o e 2 ^o regimes).	93
Figura 24. Eficiências de remoção de amônia no MBBR _{IND} durante os dois primeiros regimes.	93
Figura 25. Valores de pH na entrada e saída do MBBR _{IND} .	94
Figura 26. Resultados obtidos na operação em batelada do MBBR _{IND} .	96
Figura 27. Perfil de DQO durante o teste em batelada.	96
Figura 28. DQO e COD presente no efluente após 8 horas de teste com CAG.	98
Figura 29. DQO e COD no efluente após 8 horas de teste com CAP.	99
Figura 30. Valores de COD e DQO remanescentes no efluente após diferentes tempos de tratamento com ozônio.	100
Figura 31. Nitrogênio amoniacal na entrada e na saída do RBS _{INOC1}	101
Figura 32. Eficiência de remoção de amônia no RBS _{INOC1} .	102
Figura 33. Concentrações de nitrato na entrada e na saída do RBS _{INOC1} .	103
Figura 34. Concentração de amônia inicial e após 24 e 48 horas para todos os efluentes testados no teste de inibição.	104
Figura 35. Eficiências de remoção de amônia após 24 e 48 horas no teste de inibição.	104
Figura 36. Concentrações de amônia na entrada e saída do MBBR _{IND} alimentado com efluente pré-tratado com CAP (regime 3).	107
Figura 37. Eficiências de remoção de amônia durante o 3 ^o regime do MBBR _{IND} .	107

Figura 38. Concentrações de amônia na entrada e saída do MBBR _{IND} referentes ao 4º e ao 5º regime operacional.	109
Figura 39. Figura 39: Eficiências de remoção de amônia obtidas nos regimes 4 e 5, nos quais aumentou-se a proporção de esgoto doméstico tratado à alimentação do MBBR _{IND} .	109
Figura 40. Concentrações de N-NO ₃ na entrada e na saída do MBBR _{IND} referentes aos regimes 3 a 5.	111
Figura 41. Concentrações de N-NO ₂ na entrada e saída do MBBR _{IND} .	111
Figura 42. Concentrações de nitrogênio na entrada e na saída do MBBR _{IND} .	112
Figura 43. Variação do pH durante os 3 últimos regimes operacionais do MBBR _{IND} .	113
Figura 44. Concentração de polissacarídeos em solução na entrada (◇) e na saída (□), e concentração de polissacarídeos totais na entrada (◆) e na saída (■) do reator.	116
Figura 45. Eficiência de remoção de amônia e concentrações na entrada e na saída do reator durante todo o período operacional.	117
Figura 46. Monitoramento do pH durante a operação do RBS _{INOC2} .	118
Figura 47. Concentrações de amônia referentes ao início do experimento, e após 24 e 48 horas de incubação.	120
Figura 48. Eficiências de remoção de amônia durante 24 e 48 horas de incubação.	120
Figura 49. Concentrações de nitrito iniciais e após 24 e 48 horas de ensaio.	121
Figura 50. Eficiências de remoção de nitrito após 24 e 48 horas de ensaio.	121
Figura 51. Concentrações de nitrato no início e no final do ensaio.	122
Figura 52. Concentração de SSV no início e após 48 horas de ensaio para cada uma das concentrações de nitrito testadas.	123
Figura 53. Resultados de N-NH ₃ referentes à entrada e à saída do MBBR _{CONT} durante os 10 regimes de salinidade.	125
Figura 54. Eficiências de remoção de amônia durante dos 10 regimes de salinidade estudados.	126
Figura 55. Concentrações de amônia na entrada e na saída do MBBR _{CONT} entre o 11º e o 20º regime.	129
Figura 56. Percentuais de remoção de N-NH ₃ durante os 10 últimos regimes investigados.	129

Figura 57. Concentrações de nitrato na entrada e na saída do reator referentes aos 20 regimes de operação do MBBR _{CONT} .	132
Figura 58. Nitrito na entrada e saída do MBBR _{CONT} a partir do 8º período de operação.	132
Figura 59. Concentração de nitrogênio na entrada e na saída do reator durante os 20 regimes estudados.	133
Figura 60. Valores de pH referentes à entrada e à saída do reator controle durante os 20 regimes de operação.	134
Figura 61. Concentração de polissacarídeos em solução na entrada (◇) e na saída (□), e concentração de polissacarídeos totais na entrada (◆) e na saída (■) do reator.	135
Figura 62. Eficiência de remoção de amônia em função da variação do teor de salinidade e do aumento da percentagem de efluente industrial na alimentação do reator.	137
Figura 63. Concentrações de nitrato na saída do RBS _{COMP} .	141
Figura 64. Nitrito na entrada e saída do RBS _{COMP} .	141
Figura 65. Monitoramento do pH no RBS _{COMP} durante os 13 regimes operados.	142
Figura 66. Concentrações de amônia na entrada e na saída do RBS _{COMPL} durante todo o período operacional e eficiências de remoção.	144
Figura 67. Monitoramento do pH no RBS _{COMPL} .	145
Figura 68. Microfotografias da biomassa do MBBR _{IND} : (a) 3º regime, aumento 100x (b) 5º regime, aumento 100x.	146
Figura 69. Microfotografias do lodo presente no RBS _{COMP} (a) 1º regime, aumento 400x; (b) 1º regime, aumento 100x; (c) 2º regime, aumento 100x; (d) 2º regime, aumento 100x; (e) 3º regime, aumento 400x; (f) 4º regime; (g) 5º regime, aumento 100x; (h) 8º regime, aumento 100x; (i) 10º regime, aumento 100x.	147
Figura 70. Microfotografias do lodo presente no RBS _{COMP} : (a) 1º regime, aumento 100x (b) 13º regime, aumento 100x.	148
Figura 71. Microfotografias do lodo presente no RBS _{COMPL} : (a) e (b) Período pré-choque; aumento 100x; (c) e (d) Período pós-choque; aumento 100x.	149
Figura 72. Microfotografias do lodo presente no RBS _{INOC2} (aumento 100x).	150
Figura A.5.1. Curva típica para análise de amônia pelo eletrodo de íon seletivo.	187
Figura A.5.2. Curva típica para análise de amônia pelo método do reagente de Nessler.	187

Figura A.5.3. Curva de calibração típica para análise de DQO usual.	188
Figura A.5.4. Curva de calibração típica para análise de DQO de amostras contendo alta concentração de cloreto.	188
Figura A.5.5. Curva de calibração típica para análise de polissacarídeos.	189

Lista de Tabelas

Tabela 1. Expressões cinéticas para bactérias oxidadoras de amônia e bactérias oxidadoras de nitrito (WIESMANN apud RUIZ <i>et al.</i> , 2003).	38
Tabela 2. Características de alguns suportes Kaldnes [®] (adaptado de RUSTEN <i>et al.</i> , 2006).	48
Tabela 3. Trabalhos utilizando RBS para fins de nitrificação de efluentes salinos.	57
Tabela 4. Seqüência produtiva para a geração de poliuretanos (BREIA, 2006).	58
Tabela 5. Correntes líquidas direcionadas à ETDI (Fonte: LIMA, 2002).	62
Tabela 6. Princípios ativos de inseticidas, acaricidas, fungicidas e herbicidas (Fonte: BREIA, 2006).	63
Tabela 7. Composição da solução de micronutrientes.	66
Tabela 8. Composição de nutrientes do meio sintético.	68
Tabela 9. Condições de operação do MBBR _{IND} durante os 3 primeiros regimes.	73
Tabela 10. Condições experimentais nos 2 últimos regimes operacionais do MBBR _{IND} .	73
Tabela 11. Condições de operação do MBBR _{CONT} .	74
Tabela 12. Regimes operacionais do RBS _{COMP} .	77
Tabela 13. Regimes operacionais do RBS _{COMPL} .	78
Tabela 14. Diferentes vazões de ar utilizadas no teste do tempo de mistura.	79
Tabela 15. Acompanhamento analítico dos experimentos, parâmetros medidos e freqüência analítica.	88
Tabela 16. Tempos de mistura obtidos em diferentes valores de U_G .	92
Tabela 17. Teores de metais presente no efluente industrial sem pré-tratamento e pré-tratado com CAP.	115
Tabela 18. NKT do efluente industrial pré-tratado com CAP e não pré-tratado.	115
Tabela A.1.1. Resultados correspondentes ao acompanhamento do MBBR _{IND} durante os dois primeiros regimes de operação.	168
Tabela A.1.2. Resultados da operação do MBBR _{IND} durante o teste batelada.	168
Tabela A.1.3. Resultados da operação do MBBR _{IND} durante os regimes 3, 4 e 5.	167
Tabela A.1.4. Resultados obtidos durante o acompanhamento de todo período operacional do MBBR _{CONT} .	170
Tabela A.1.5. Resultados obtidos durante a operação do RBS _{INOC1} .	175

Tabela A.1.6. Resultados obtidos durante a operação do RBS _{INOC2} .	176
Tabela A.1.7. Resultados obtidos durante a operação do RBS _{COMP} .	177
Tabela A.1.8. Resultados obtidos durante a operação do RBS _{COMPL} .	179
Tabela A.2.1. Resultados do pré-tratamento do efluente industrial com carvão ativado granulado (CAG) – Variação da concentração de CAG.	180
Tabela A.2.2. Resultados do pré-tratamento do efluente industrial com carvão ativado em pó (CAP) – Variação da concentração de CAP.	180
Tabela A.2.3. Resultados do pré-tratamento do efluente industrial com carvão ativado em pó (CAP) – Variação do tempo de tratamento com concentração constante de CAP.	181
Tabela A.2.4. Resultados do pré-tratamento do efluente industrial com ozônio – Variação do tempo de tratamento	181
Tabela A.3.1. Concentrações médias de N-NH ₃ medidas no teste de inibição com efluente industrial para os diferentes efluentes empregados – (0, 24 e 48 horas de experimento).	182
Tabela A.3.2. Valores de pH medidos no teste de inibição com efluente industrial para os diferentes efluentes empregados – (0, 24 e 48 horas de experimento).	182
Tabela A.4.1. Concentrações médias de N-NH ₃ e eficiências de remoção de N-NH ₃ obtidas no teste de inibição por nitrito para as diferentes concentrações de nitrito – (0, 24 e 48 horas de experimento).	183
Tabela A.4.2. Concentrações médias de NO ₂ ⁻ e NO ₃ ⁻ obtidas no teste de inibição por nitrito para as diferentes concentrações de nitrito – (0, 24 e 48 horas de experimento).	183
Tabela A.4.3. Concentrações de ST e SSV obtidas no teste de inibição por nitrito para as diferentes concentrações de nitrito – (0, 24 e 48 horas de experimento).	183
Tabela A.4.4. Valores de pH medidos e ajustados em todos os frascos no teste de inibição por nitrito	184

Lista de símbolos e abreviaturas

ATP	Adenosina trifosfato
C/N	Razão carbono/nitrogênio
CAG	Carvão ativado granulado
CAP	Carvão ativado em pó
CE ₅₀	Concentração necessária para produzir metade de um efeito máximo estimado em 100%
CENO	Concentração de efeito não observável
COD	Carbono orgânico dissolvido
COD/N	Razão carbono orgânico dissolvido/nitrogênio
CSTR	Modelo hidrodinâmico de mistura perfeita
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DBO ₅	Demanda biológica de oxigênio obtida em 5 dias de teste
DMPP	3,4-dimetilpirazolafosfato
DQO	Demanda química de oxigênio, [mg.L ⁻¹]
DTR	Distribuição dos tempos de residência
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
EPS	Substâncias extracelulares
ETIG	Estação de tratamento de efluentes da Ilha do Governador
K _a	Constante de dissociação da amônia
K _b	Constante de dissociação do ácido nitroso
m/v	Razão massa/volume
MBBR	Reator de leito móvel com biofilme
MBBR _{CONT}	Reator de leito móvel com biofilme controle
MBBR _{IND}	Reator de leito móvel com biofilme com efluente industrial
NAT	Nitrogênio amoniacal total, [mg.L ⁻¹]
NKT	Nitrogênio Kjeldahl Total
OD	Concentração de oxigênio dissolvido no líquido, [mg.L ⁻¹]
pH _e	pH de entrada
pH _s	pH de saída
PS	Polissacarídeos
rRNA	Ácido ribonucléico ribossomal

RBS	Reator batelada seqüencial
RBS _{COMP}	Reator batelada seqüencial para estudo comparativo
RBS _{COMPL}	Reator batelada seqüencial para estudo complementar
RBS _{INOC1}	Reator batelada seqüencial para geração de inóculo aclimatado 1
RBS _{INOC2}	Reator batelada seqüencial para geração de inóculo aclimatado 2
SSF	Sólidos suspensos fixos
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos voláteis totais
T _M	Tempo de mistura
T(°C)	Temperatura em graus Celsius
TCE	Tricloroetileno
TRH	Tempo de retenção hidráulico
U _G	Velocidade ascensional do ar, [L.T ⁻¹]
UASB	" <i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> " (reator anaeróbio de fluxo ascendente)
η	Eficiência de remoção de amônia, [%]
μm	Micrômetro (s)
[N-NH ₃]	Concentração de nitrogênio amoniacal, [mg.L ⁻¹]
[N-NH ₃] _e	Concentração de nitrogênio amoniacal na entrada, [mg.L ⁻¹]
[N-NH ₃] _s	Concentração de nitrogênio amoniacal na saída, [mg.L ⁻¹]
[Cl ⁻]	Concentração de cloreto, [mg.L ⁻¹]
[N-NO ₃] _e	Concentração de N-nitrato na entrada, [mg.L ⁻¹]
[N-NO ₃] _s	Concentração de N-nitrato na saída, [mg.L ⁻¹]
[N-NO ₂] _e	Concentração de N-nitrito na entrada, [mg.L ⁻¹]
[N-NO ₂] _s	Concentração de N-nitrito na saída, [mg.L ⁻¹]

1. INTRODUÇÃO

As atividades humanas e os processos industriais são capazes de gerar efluentes contendo, além de material orgânico carbonáceo, elevadas concentrações de outros compostos que servem de nutrientes para o crescimento de microrganismos. Tais nutrientes, essenciais para a construção das macromoléculas de todo ser vivo, são muitas vezes capazes de ocasionar efeito poluidor, devendo ser levados em consideração quando se realiza o tratamento de águas residuárias responsáveis pelo seu aporte nos corpos d'água receptores. O descarte de quantidades crescentes de efluentes pode propiciar uma acelerada deterioração da qualidade das águas.

Na área de saneamento ambiental, os processos de tratamento que utilizam microrganismos para a decomposição da matéria orgânica e nutrientes em geral, sempre ocuparam posição de destaque, face às múltiplas vantagens de caráter econômico associadas a estes processos. Desta forma, os processos biológicos vêm sofrendo inovações não só nas variantes dos processos existentes como também na amplitude de suas aplicações.

Nas décadas de 60 e 70, a abordagem dada ao tratamento biológico de resíduos estava voltada à remoção da carga orgânica das águas residuárias devido ao seu alto impacto causado ao meio ambiente. Neste contexto, muitos sistemas de degradação de matéria orgânica, tanto aeróbios quanto anaeróbios, foram desenvolvidos.

A degradação de materiais orgânicos ainda identifica-se como um tema de suma importância e que merece atenção, embora os sistemas de tratamento de águas residuárias tenha evoluído com o objetivo de remover outras substâncias. O fato é que, mesmo na ausência de grandes quantidades de materiais orgânicos carbonáceos, o efeito poluidor ainda se apresenta, notadamente na forma de substâncias nitrogenadas.

Sendo assim, a partir da década de 80, maior atenção foi dada à degradação biológica de substâncias nitrogenadas. Já na década de 90, ocorreu o surgimento de novas idéias para este tratamento em particular, bem como se verificou o isolamento de novas bactérias atuantes nos processos de eliminação de compostos nitrogenados. Com isso, é plausível que venha ocorrendo a proposição para substituição dos processos clássicos de eliminação de nitrogênio pela implantação de novos sistemas, no intuito de aumentar a eficiência e a economia do processo.

A eliminação de nitrogênio se faz necessária por uma série de motivos. A presença de nutrientes, como nitrogênio e fósforo, propicia o crescimento exagerado de bactérias e algas nos locais receptores, ocasionando e acelerando o processo de eutrofização, fenômeno este capaz de afetar negativamente a qualidade dos corpos d'água, levando à mortandade de peixes e outros organismos. Além disso, acarreta um aumento do custo de tratamento das águas eutrofizadas, podendo ainda torná-las inadequadas para diversos usos.

Neste trabalho, não será estudado o processo completo de remoção de nitrogênio, mas somente a primeira etapa do processo convencional de remoção deste nutriente, etapa esta designada por nitrificação. A nitrificação caracteriza-se por ser a etapa limitante do processo global de eliminação do nitrogênio, consistindo também na etapa mais importante deste processo, tendo em vista que promove a remoção de amônia do efluente em questão, substância esta tão tóxica para os organismos vivos.

Embora consistindo em uma etapa bastante conhecida e já consolidada em termos de aplicações tanto domésticas quanto industriais, a nitrificação sempre é dotada de grande relevância, sobretudo quando se trata de efluentes industriais, os quais variam quantitativa e qualitativamente, dependendo de fatores ligados à indústria, como dos produtos fabricados, dos processos utilizados e matérias-primas envolvidas. Tais efluentes são, na maioria das vezes, de difícil tratamento, e seus constituintes, congregados em matrizes altamente complexas, representam, na maioria das vezes, uma incógnita. Nestes casos, as substâncias que podem estar envolvidas são muitas, e o potencial para ocorrência de efeitos inibitórios e sinérgicos é grande.

Outro fator preponderante que impulsiona o aperfeiçoamento dos sistemas de tratamento é a existência de legislações ambientais restritivas, que impõem limites aos lançamentos de efluentes nos corpos receptores. A pressão exercida pelos órgãos ambientais, aliada à pouca disponibilidade de espaço físico que existe, tanto nos centros urbanos como nas indústrias, impulsionam o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento.

É neste contexto que surgem os sistemas de tratamento mais compactos, e que dispensem a necessidade de etapas subseqüentes ao reator. Neste trabalho, serão empregados reatores de leito móvel com biofilme, também conhecidos por sistemas MBBR (*"Moving Bed Biofilm Reactor"*), e reatores batelada seqüencial (RBS), ambos destinados ao estudo da nitrificação. O sistema MBBR possibilita que a biomassa cresça aderida a suportes que podem se mover livremente no meio reacional. Em contrapartida,

o RBS, com um modo operacional dividido em ciclos, torna possível a realização de todas as etapas em um único tanque. Ambos os sistemas têm a capacidade de reter a biomassa dentro do reator, não havendo a necessidade de decantadores secundários que propiciem o retorno de certas quantidades de lodo para o tanque reacional, como requer o sistema clássico de lodo ativado. Além disso, ambos possuem características de funcionamento bastante flexíveis, permitindo o estabelecimento de condições operacionais que se moldem facilmente à finalidade a que se destinam.

Sendo assim, neste trabalho acopla-se o desafio de estudar a nitrificação de um efluente industrial altamente complexo e o uso de sistemas cujas tecnologias são bastante promissoras, não somente do ponto de vista operacional, mas também levando-se em consideração a aplicabilidade dos mesmos em estações de tratamento já existentes.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a nitrificação de efluentes salinos em reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) e em reatores batelada seqüencial (RBS).

2.2 Objetivos específicos

- Verificar o desempenho de um reator de leito móvel com biofilme em relação à nitrificação de um efluente industrial;
- Investigar a influência da aplicação de técnicas de pré-tratamento do efluente industrial, no intuito de remover substâncias potencialmente causadoras de algum efeito inibitório aos microrganismos nitrificantes, na melhoria da eficiência do processo de nitrificação;
- Avaliar o efeito da salinidade bem como o efeito inibitório dos constituintes do efluente industrial no processo de nitrificação;
- Investigar a resposta de reatores batelada seqüencial (RBS) a variações na salinidade e na composição do afluente;
- Caracterizar o consórcio microbiano atuante nos diversos sistemas biológicos colocados em funcionamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Remoção biológica de nitrogênio de efluentes líquidos

3.1.1 Introdução aos processos de eliminação de nitrogênio

O nitrogênio, devido ao seu alto número de estados de oxidação, pode apresentar-se na forma de muitos compostos. No meio ambiente, o nitrogênio encontra-se mais freqüentemente na forma de amônia (NH_3), amônio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-) ou nitrogênio gasoso (N_2). A equação de equilíbrio amônia-amônio está representada sob a forma $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$. De acordo com o princípio de Le Chatelier, para valores ácidos de pH, a concentração de H^+ aumenta, e o equilíbrio está deslocado para a esquerda, havendo predominância do íon amônio; para valores básicos de pH, a concentração de H^+ diminuiu, e o equilíbrio deslocado para a direita, sendo a amônia predominante neste último caso. As substâncias orgânicas nitrogenadas podem ser degradadas por bactérias decompositoras da matéria protéica gerando NH_3 , enquanto que o nitrogênio gasoso presente na atmosfera pode ser convertido em NH_3 através da atuação das bactérias fixadoras de nitrogênio (HENZE *et al.*, 1997, MADIGAN *et al.*, 1997).

A Figura 1 representa as possíveis conversões entre compostos nitrogenados, as quais fazem parte do ciclo do nitrogênio na natureza (SOARES, 2001).

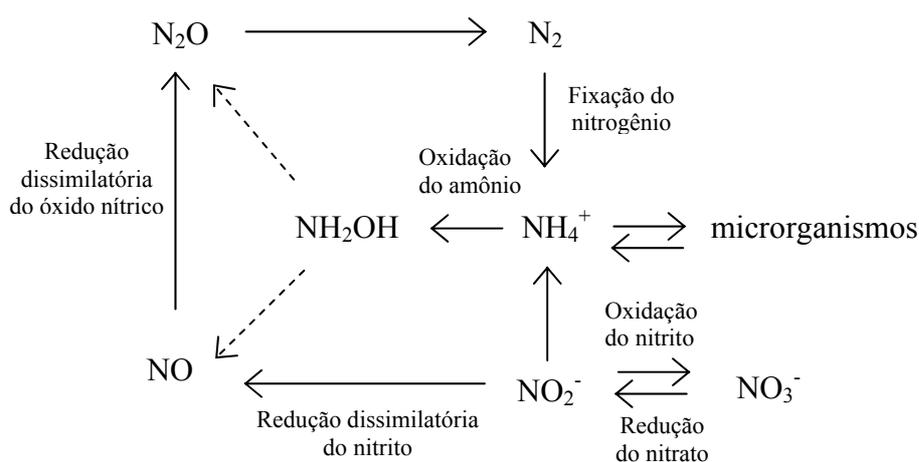


Figura 1: Conversões possíveis entre compostos nitrogenados (SOARES, 2001).

Tradicionalmente, a eliminação de nitrogênio de uma água residuária é feita por um processo que envolve duas etapas distintas. Na primeira etapa, designada por nitrificação, a amônia (ou amônio) passa a nitrato sob condições aeróbias, tendo o oxigênio como substância que aceita elétrons transportados na cadeia respiratória, permitindo a reoxidação das coenzimas e a geração de ATP. Na segunda etapa, designada por desnitrificação, o nitrato é convertido a nitrogênio gasoso (N_2), tendo como possíveis intermediários o óxido nítrico (NO) e óxido nitroso (N_2O), igualmente lançados na atmosfera. A desnitrificação é realizada sob condições de anaerobiose, tendo o nitrato como substância aceptora de elétrons (MADIGAN *et al.*, 1997; UEMOTO e SAIKI, 2000).

Tendo em vista que o foco principal deste trabalho está voltado para a etapa de nitrificação, uma abordagem mais detalhada será feita a respeito desse assunto em detrimento à etapa de desnitrificação.

3.1.2 Nitrificação

3.1.2.1 Considerações Preliminares

A nitrificação, etapa a ser estudada neste trabalho, é entendida como a etapa limitante do processo convencional de remoção de nitrogênio, consistindo também na etapa mais estudada e para a qual se encontra a maior abundância de informações, além de ser de vital importância para os novos processos de tratamento.

O processo nitrificante é realizado pela ação de dois grupos de bactérias. O primeiro grupo, predominantemente pertencendo ao gênero *Nitrosomonas*, é responsável pela nitritação, isto é, a oxidação da amônia a nitrito. Já o segundo grupo, pertencendo predominantemente ao gênero *Nitrobacter*, promove a conversão do nitrito em nitrato, etapa designada por nitratação (RAMALHO, 1983; METCALF e EDDY, 1991).

Segundo WIESMANN (1994) apud SCHMIDELL e REGINATTO (2005), as linhagens mais importantes para a nitrificação seriam *Nitrosomonas europaea* e *Nitrobacter winogradskyi*. Entretanto, existem outros gêneros e espécies que podem figurar neste processo. Na nitritação, podem estar envolvidos outras espécies do gênero *Nitrosomonas* e do gênero *Nitrosococcus*. Já para a nitratação, pode-se citar *Nitrobacter*

winogradsky, *Nitrocystis sp.*, *Nitrococcus sp.*, *Nitrospina sp.* e *Nitrobacter agilis* (SEDLAK, 1991).

As etapas do processo nitrificante estão descritas a seguir (HENZE *et al.*, 1997, MADIGAN *et al.*, 1997).

1. Geração de nitrito



2. Geração de nitrato



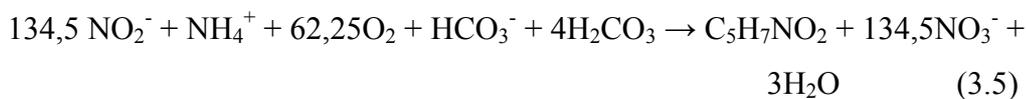
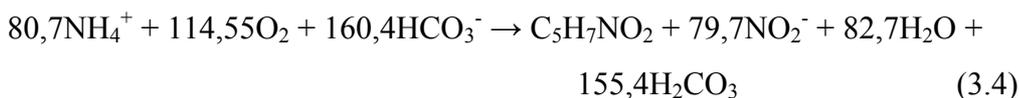
3. Reação global



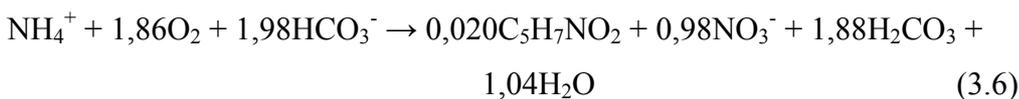
A liberação de energia livre da reação (3.1) está situada entre 58 e 84 kcal.mol⁻¹ de íon amônio. Em contrapartida, a reação (3.2) libera energia compreendida na faixa de 15,4 a 20,9 kcal.mol⁻¹ de nitrito. Pela estequiometria das reações (3.1) e (3.2), pode-se verificar que a massa de oxigênio necessária para completar essas reações é de 4,57 gO₂/gN oxidado, sendo 3,43 g de O₂ necessária para a oxidação do nitrogênio amoniacal e 1,14 g para a oxidação do nitrito.

Os potenciais redox E⁰ do par NH₂OH/NH₄⁺ da primeira reação e do par NO₃⁻/NO₂⁻ da segunda reação, correspondem a 0 e +0.43volts, respectivamente. São valores bastante elevados, fazendo com que as bactérias doem elétrons para sua cadeia de transporte de elétrons somente em etapas mais adiantadas do processo global. Desta forma, limita-se a geração de ATP, acarretando crescimento lento (MADIGAN *et al.* 1997). As baixas velocidades de crescimento celular apresentadas pelos microrganismos nitrificantes chegam a ser problemáticas, tendo em vista que pouca biomassa é produzida, o que contribui para o aumento da sensibilidade do processo (SORIA e CHAVARRIA, 1978; HÄNEL, 1988).

HENZE *et al.*, 1997 propuseram as seguintes reações para as duas etapas da nitrificação, em termos de crescimento celular.



A reação final seria:



Da reação (3.4), pode-se verificar que são gerados 113 g de células (designadas pela fórmula empírica $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$), pela conversão de 1129,8 g NH_4^+ , o que implica em um fator de conversão de substrato a células equivalente a 0,10 gSSV.g⁻¹N-NH₄⁺. A partir da reação final (3.6), pode-se também calcular o mesmo fator de conversão, agora para todo o conjunto microbiano atuante no processo, resultando em 0,16 gSSV.g⁻¹N-NH₄⁺, sendo, desse total, 0,06 gSSV.g⁻¹N-NH₄⁺ a parcela representativa à nitratação (SCHMIDELL e REGINATTO, 2005).

As bactérias atuantes no processo nitrificante são autotróficas, e utilizam carbono inorgânico (CO₂) para a síntese celular. Desta forma, independem de compostos orgânicos pré-formados como fontes de carbono. São igualmente denominadas quimiolitotróficas, pois oxidam compostos inorgânicos para obtenção de energia (METCALF e EDDY, 1991).

A eficiência dos processos de controle de nitrogênio depende tanto da habilidade dos organismos nitrificantes em oxidar amônia a nitrato como também de fatores como pH, temperatura, oxigênio dissolvido e compostos inibidores (ANTHONISEN *et al.*, 1976).

Para *Nitrosomonas*, a amônia consiste no substrato limitante. Já para *Nitrobacter*, o nitrito ocupa este posto. Visto que a velocidade de crescimento de *Nitrobacter* é muito maior que a de *Nitrosomonas* para uma extensa faixa de valores, a transformação do íon amônio a nitrito é considerada como a etapa limitante do processo nitrificante. Neste caso, a cinética pode ser descrita pela cinética de crescimento de *Nitrosomonas* (VICTORIA, 1993).

Na nitrificação, a biomassa pode ter crescimento em suspensão ou crescimento em algum meio suporte. Os processos cujo crescimento é realizado sob a forma

suspensa podem ocorrer no tratamento secundário, isto é, no mesmo reator destinado à remoção de matéria orgânica, ou em um reator separado, subsequente ao tratamento secundário. A este último dá-se o nome de tratamento terciário, ou nitrificação terciária. Quando a remoção de matéria orgânica e a nitrificação ocorrem no mesmo reator, denomina-se o processo de simples estágio. Em contrapartida, quando ocorrem em reatores distintos, o processo consiste de um reator e de um decantador, a exemplo do que ocorre no processo de lodo ativado. (METCALF e EDDY, 1991).

3.1.2.2 Fatores que influenciam a nitrificação

Diversos fatores apresentam influência direta na atividade nitrificante. Entre os principais, encontram-se pH, temperatura, alcalinidade, concentração de oxigênio dissolvido e relação C/N.

A relação C/N é um dos fatores críticos dos sistemas de nitrificação. Em qualquer tipo de reator, maiores taxas de nitrificação são obtidas quando há limitação da concentração de matéria carbonácea e sólidos em suspensão na entrada. Altas concentrações de matéria orgânica proporcionam condições favoráveis ao desenvolvimento de microrganismos heterotróficos que competem com os autotróficos nitrificantes pelo oxigênio e nutrientes (FIGUEROA e SILVERSTEIN, 1992). Para agravar o problema, a reação de nitrificação é muito mais lenta e mais sensível a perturbadores externos em comparação com a oxidação de matéria orgânica promovida pelos microrganismos heterotróficos (CAMPOS *et al.*, 2007).

LING e CHEN (2005) investigaram a variação da taxa de nitrificação em diferentes razões COD/N operando biofiltros distintos. Para uma concentração de substrato (nitrogênio total sob a forma de amônia) de 10 mg.L⁻¹, foi verificado uma redução 60-70% da eficiência de nitrificação quando a razão COD/N passou de 0 a 3.

Em sistemas com biofilme, além da competição por substrato, as bactérias heterotróficas e nitrificantes competem por espaço, gerando uma estratificação na estrutura do biofilme. O crescimento mais rápido das bactérias heterotróficas faz com que esse conjunto microbiano fique localizado nas camadas mais externas do biofilme, onde a concentração de substrato e o desprendimento da biomassa são maiores, enquanto as bactérias nitrificantes ficam inseridas nas camadas mais profundas do biofilme. Desta forma, uma camada heterotrófica pode se formar sobre a população nitrificante, o que constituiu uma desvantagem a essa última, especialmente quando a

concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido é pequena. Essa limitação de OD, que é resultado do consumo e resistência à transferência de massa através da camada heterotrófica, afeta negativamente o desempenho da nitrificação. Em contrapartida, se a concentração de OD é grande o suficiente para se sobrepor às limitações difusivas no biofilme, a camada heterotrófica pode ter um efeito positivo no consórcio microbiano nitrificante, protegendo-o do desprendimento (FURUMAI & RITTMAN, 1994).

WEISMANN (1994) ratificou o empecilho que a população heterotrófica representa ao consórcio microbiano autotrófico nitrificante. Operando-se um sistema de lodo ativado convencional, baixas eficiências de nitrificação foram atingidas, em grande parte atribuída ao fato de que a remoção de matéria orgânica e o processo de nitrificação estavam ocorrendo no mesmo reator. A cultura mista de bactérias presente no sistema consistia principalmente de heterotróficas, sendo minoritária a parcela representativa da população autotrófica. Sendo assim, o enriquecimento do sistema com bactérias autotróficas tornou-se dificultoso, tendo em vista as baixíssimas velocidades de crescimento celular apresentadas por esse grupo microbiano. Uma alternativa seria a separação da biomassa heterotrófica da autotrófica, objetivando o aumento da velocidade específica de nitrificação.

O processo de nitrificação pode ocorrer em temperaturas compreendidas entre 4 e 45 °C, embora *Nitrosomonas* tenha temperatura ótima de 35 °C, e, para *Nitrobacter* a faixa ótima situa-se entre 35 e 42 °C. Altas temperaturas acarretam em alto consumo de oxigênio e de alcalinidade necessários à nitrificação. Em contrapartida, baixas temperaturas diminuem a atividade nitrificante.

Em relação ao pH, os microrganismos responsáveis pela nitrificação desenvolvem-se melhor em condições levemente alcalinas, podendo atuar na faixa de pH compreendida entre 6,5 e 9 (HÄNEL, 1988). Juntamente com o pH, a alcalinidade tem papel importante, tendo em vista que quantidade substancial de alcalinidade é consumida durante o processo de nitrificação (7,14 gCaCO₃/gN-NH₄⁺ oxidado).

Quando se trata de tratamento de efluentes, o oxigênio tem efeito significativo e é fator limitante da taxa de nitrificação, sendo a quantidade de oxigênio em uma cultura mista controlada pela matéria orgânica afluyente e pela reaeração. A faixa de concentração de oxigênio dissolvido necessária para sistemas com biomassa em suspensão é de 0,5-2,5 mg.L⁻¹. Em contrapartida, em sistemas com biomassa fixa, onde a transferência de massa e resistência à difusão são fatores que devem ser levados em

consideração, o nível de oxigênio requerido é maior (FIGUEROA e SILVERSTEIN, 1992).

Devido à grande constante de afinidade pelo oxigênio apresentada pelas bactérias oxidadoras de nitrito, a oxidação desse composto é mais sensível que a oxidação da amônia em baixas concentrações de OD, o que pode ocasionar acúmulo de nitrito em condições de limitação de oxigênio (CAMPOS *et al.*, 2007).

3.1.2.3 Substâncias inibidoras da Nitrificação

A nitrificação consiste no processo mais sensível dentre os processos de remoção biológica de nutrientes de águas residuárias, sendo a biomassa autotrófica nitrificante aproximadamente 10 vezes mais sensível que a biomassa heterotrófica aeróbia (JULIASTUTI *et al.*, 2003).

Como todo processo biológico, a nitrificação também é sensível à presença de compostos tóxicos. Muitos compostos inibitórios estão presentes nas águas residuárias, principalmente das advindas de indústrias químicas, as quais empregam uma infinidade de substâncias em seus processos. Uma faixa ampla de compostos orgânicos e metais pesados se enquadra nessa categoria (JULIASTUTI *et al.*, 2003). Um grande entrave é que o acesso à toxicidade de efluentes complexos, tais como efluentes industriais, não pode ser feito simplesmente pela análise química dos componentes. Na maioria das vezes, muitas substâncias estão presentes e há potencial para diversos efeitos antagônicos e sinérgicos, o que dificulta a categorização dos inúmeros compostos presentes (GRUNDITZ *et al.*, 1998).

Fatores como pH, concentração do inibidor, espécies presentes, concentração de sólidos suspensos, idade do lodo, solubilidade do inibidor e a concentração de outros cátions e moléculas presentes, influenciam o grau de inibição. Segundo GRUNDITZ e DALHAMMAR (2001), o fato das bactérias responsáveis pela nitrificação serem restritas a poucos gêneros, associado ao seu lento crescimento celular, tornam esse processo mais suscetível à inibição.

3.1.2.3.1 Inibição por substrato

ANTHONISEN *et al.* (1976) revisaram o efeito de vários compostos, e observaram que os próprios substratos dos microrganismos nitrificantes exercem efeito

inibitório sobre os mesmos. Verificaram que o substrato de um grupo microbiano é mais inibidor ao outro e vice-versa. As bactérias nitrificantes crescem de forma simbiótica. *Nitrosomonas* consome a amônia, a qual seria a inibidora de *Nitrobacter*, gerando o nitrito que é consumido por este último grupo microbiano, e que seria inibidor de *Nitrosomonas*. O nitrito afeta tanto a respiração quanto o crescimento do *Nitrosomonas*. *Nitrobacter* é sensível ao íon amônio, mas principalmente à amônia livre. O nitrato é levemente tóxico a ambas as espécies.

A diminuição dos valores de pH e a oxidação da amônia a nitrito são dois fatores que atuam na redução da concentração de amônia livre, auxiliando na inativação do efeito inibitório imposto a *Nitrobacter*, permitindo a conversão de nitrito a nitrato sem maiores perturbações. Há entretanto situações em que o nitrito não é oxidado a nitrato mesmo na ausência de amônia livre. Tal fato ocorre quando há limitação da concentração de OD. A presença de nitrito na ausência de amônia livre foi verificada com sendo resultado da inibição por ácido nitroso, o qual seria o verdadeiro inibidor. A queda do pH decorrente da oxidação de amônia propicia o aumento da concentração de HNO_2 de acordo com a reação de equilíbrio $\text{NO}_2^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HNO}_2$. Verificou-se então que certas concentrações de ácido nitroso são inibidoras tanto para *Nitrosomonas* quando para *Nitrobacter* (ANTHONISEN *et al.*, 1976).

É interessante ressaltar que, em sistemas nitrificantes ativos, a concentração de nitrito é muito mais baixa do que a concentração de amônia, em virtude da velocidade de oxidação de nitrito realizada por *Nitrobacter* ser maior que a respectiva velocidade de oxidação de amônia realizada por *Nitrosomonas*. Desta forma, a ocorrência de acúmulo de nitrito não é um fato muito freqüente.

ANTHONISEN *et al.* (1976) propuseram equações para o cálculo das concentrações de amônia livre e de ácido nitroso, a partir de concentrações conhecidas de amônio e nitrito.

Para o cálculo da amônia livre foi proposta a seguinte equação:

$$[\text{NH}_3] = \frac{[(\text{NAT}) \cdot 10^{\text{pH}}]}{K_a + 10^{\text{pH}}} \quad (3.7)$$

Onde *NAT* representa a concentração de nitrogênio amoniacal total e K_a representa a constante de dissociação da amônia, podendo esta última ser calculada por:

$$K_a = e^{\left(\frac{6344}{273} + T(^{\circ}\text{C})\right)} \quad (3.8)$$

Para ácido nitroso foi proposta a equação:

$$[N - HNO_2] = \frac{[N - NO_2]^2}{K_b \cdot 10^{pH}} \quad (3.9)$$

Onde K_b representa a constante de dissociação do ácido nitroso, podendo ser calculada por:

$$K_b = e^{\left(\frac{-2300}{273} + T(^{\circ}C)\right)} \quad (3.10)$$

CARRERA *et al.* (2004) realizaram um ensaio em batelada para determinar a inibição da etapa de nitratação por altas concentrações de nitrogênio amoniacal. Uma concentração inicial de $1000 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-3}$, a $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e pH equivalente a 7,5, foi adicionada a uma respirômetro aerado, onde foram monitorados a concentração de amônio e nitrito ao longo de todo o experimento. Nessas condições, somente 30% do nitrito formado foi oxidado a nitrato quando a concentração de amônio no respirômetro foi maior que $50 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-3}$. Em contrapartida, quando a concentração de amônio apresentou valores menores do que este, todo o nitrito formado foi oxidado a nitrato. Estes resultados evidenciam o poder inibitório de altas concentrações de amônio na nitrificação.

3.1.2.3.2 Inibição por compostos orgânicos

Neste item será vista a influência de diversos compostos orgânicos no processo de nitrificação. Mesmo não se tendo conhecimento sobre a enorme quantidade de substâncias que podem estar presentes no efluente industrial utilizado neste trabalho, os dados aqui apresentados são bastante úteis, especialmente no que se refere a futuros estudos de investigação dos constituintes presentes no complexo efluente utilizado.

A inibição da nitrificação em plantas de tratamento de águas residuárias não depende apenas da toxicidade intrínseca do composto químico, mas também do modo e duração de sua adição, e da biodegradabilidade do composto. Em relação a essa última característica, pulsos instantâneos em concentrações reais com substâncias tóxicas apresentam menor impacto caso as substâncias sejam biodegradáveis (PAGGA *et al.*, 2006).

PAGGA *et al.* (2006) empregaram diversos compostos químicos modelos e investigaram a sua relação com a inibição da nitrificação. Os compostos testados foram:

N-metilnilina, 3,4-dimetilpirazolafosfato (DMPP), fenol, metanol, pirazol, indole, 3,5-diclorofenol, entre outros. Foram utilizados dois métodos para avaliar o efeito inibitório dos compostos. O primeiro, designado por ISO 9509, leva em consideração a formação de produto ou consumo de substrato; o segundo, denominado ISO 8192, é um teste de inibição obtido por respirometria, o qual utiliza alitiouréia.

Em relação a N-metilnilina, concentrações de 1 e 10 mg.L⁻¹ não provocaram inibição do processo nitrificante, embora em concentração equivalente a 32 mg.L⁻¹ foi detectado um efeito inibitório significativo, decrescendo gradativamente depois de alguns dias. Experimentos posteriores, com pulsos de 13 mg.L⁻¹ cada, acarretaram em mudanças nas concentrações de amônio e nitrato no efluente, enquanto a concentração de nitrito não foi afetada. Após o quarto pulso, a intensidade de inibição diminuiu, demonstrando o fenômeno de adaptação da biomassa a esse composto (PAGGA *et al.*, 2006).

DMPP é um poderoso inibidor da nitrificação, grandemente utilizado na agricultura para prevenir o indesejável processo nitrificante no solo, caracterizando-se por ser pouco biodegradável. Pulsos de apenas 2,5 mg.L⁻¹ são suficientes para causar alto efeito inibitório. A adição contínua, ao invés de pulsos instantâneos, acarretou em inibição ainda mais severa à nitrificação. De forma diametralmente oposta, fenol que é altamente biodegradável, foi capaz de provocar inibição apenas por um curto período de tempo, quando presente em concentrações acima de 50 mg.L⁻¹ (PAGGA *et al.*, 2006).

Índole apresentou maior poder inibitório do que o do fenol, embora também seja considerado um composto com altos índices de biodegradabilidade. Em concentrações de 15 e 25 mg.L⁻¹ foi observado efeito inibitório durante 9 dias. A adição contínua de 5 e 10 mg.L⁻¹ desse composto modelo não inibiu a nitrificação durante o período de teste de 8 dias. Já a adição contínua de 25 mg.L⁻¹ apresentou somente inibição reversível durante 4 dias (PAGGA *et al.*, 2006).

Pirazole é usado como intermediário de agentes de proteção de plantas e pode ocorrer em águas residuárias de indústrias químicas, apresentando baixa biodegradabilidade. Pulsos diários consecutivos de 0,75 mg.L⁻¹ somente causaram efeitos inibitórios pequenos e reversíveis. Entretanto, a adição contínua de 2,5 mg.L⁻¹ desse composto teve efeito significativo no início, diminuindo com o tempo. Interrompendo a adição do composto e posteriormente adicionando-o novamente em concentração ainda maior (3,75 mg.L⁻¹), nenhum efeito foi observado. Em relação ao

composto 3,5-diclorofenol, pobremente biodegradável, a adição contínua de 10 mg.L⁻¹ acarretou na inibição da nitrificação durante o período de 60 dias (PAGGA *et al.*, 2006).

Os resultados obtidos por PAGGA *et al.* (2006) permitem inferir que o fenômeno de adaptação gradual das bactérias aos compostos modelos utilizados, possibilita minimizar os efeitos inibitórios destas substâncias, tornando-os reversíveis, como observado para o caso dos compostos fenol e índole, que são altamente biodegradáveis.

JULIASTUTI *et al.* (2003) estabeleceram o grau de inibição da biomassa autotrófica nitrificante através da produção de nitrato e nitrito (teste ISO 9509), ocasionado pela adição de compostos orgânicos (etilbenzeno, clorobenzeno, tricloroetileno e fenol). Os resultados revelaram que tricloroetileno e clorobenzeno pertencem ao grupo dos compostos orgânicos que apresentam efeito inibitório à nitrificação em baixas concentrações, enquanto etilbenzeno e fenol precisam estar presentes em concentrações maiores para provocar inibição. As concentrações que causaram 50% de inibição da nitrificação (CE₅₀) para o tricloroetileno e clorobenzeno corresponderam a 0,65 e 0,27 mg.L⁻¹, respectivamente. Já as CE₅₀ obtidas para o etilbenzeno e fenol foram de 8,5 e 2,6 mg.L⁻¹, respectivamente, comprovando serem estes dois últimos compostos menos nocivos à nitrificação em comparação com os dois primeiros compostos testados.

Neste mesmo trabalho, JULIASTUTI *et al.* (2003) realizaram o estudo da inibição causada por um efluente proveniente de uma indústria têxtil e de uma produtora de filme fotográfico, sendo esta última responsável por 40% da vazão total e detentora de alta concentração de nitrogênio total, prata e outros metais pesados. Para efeito comparativo, foi avaliado a CE₅₀ (expressa em termos de mL de amostra de efluente industrial utilizada no teste) para o efluente industrial concentrado e para o diluído. O primeiro apresentou CE₅₀ equivalente a 100mL.L⁻¹, enquanto que o segundo apresentou CE₅₀ de 150mL.L⁻¹, sendo a concentração de efeito não observado (CENO) equivalente a 40mL.L⁻¹ para ambos os efluentes. Os resultados evidenciam o grande efeito inibitório exercido pelo efluente industrial, que, mesmo em sua forma diluída, afeta significativamente o processo de nitrificação. Além disso, aponta para a problemática envolvida nesses casos, tendo em vista a possibilidade de grande quantidade de substâncias potencialmente causadoras de efeitos nocivos aos processos biológicos estarem presentes em efluentes industriais.

UYGUR e KARGI (2004a) investigaram o efeito da inibição de fenol na remoção de nutrientes de efluentes sintéticos utilizando um RBS. Na faixa de concentração testada, isto é, de 0 a 600 mg.L⁻¹, o fenol somente apresentou efeito inibitório na remoção de DQO, N-NH₄⁺ e P-PO₄⁻ quando em concentrações acima de 400 mg.L⁻¹, em decorrência da presença de fenol residual resultante da degradação incompleta desse composto. A remoção de N-NH₄ foi maior que 90% em todas as concentrações menores que 400 mg.L⁻¹ de fenol. Em contrapartida, esse valor decaiu a 78% quando a concentração de fenol atingiu 600 mg.L⁻¹.

Seguindo na mesma direção, AMOR *et al.* (2005) também avaliaram a influência de fenol na nitrificação. Em ensaios em batelada realizados sem a presença de fenol, o processo nitrificante iniciou imediatamente após terem sido inoculados e não ocorreu acúmulo de nitrito. Entretanto, nos ensaios realizados com a presença desse composto orgânico, a nitrificação somente começou a ocorrer depois que todo o fenol foi completamente degradado, confirmando o efeito inibitório exercido por esse composto, sobretudo em concentrações acima de 1000 mg.L⁻¹. Em contrapartida, operando um sistema de lodo ativado, em escala laboratorial, obtiveram eficiência de remoção de amônio de aproximadamente 99,8% mesmo para a mais alta concentração de fenol testada, isto é, 2800 mg.L⁻¹. Além disso, não ocorreu acúmulo de nitrito.

LÓPEZ-FIUZA *et al.* (2002), verificaram que o composto azida de sódio afeta severamente a nitrificação. Os microrganismos oxidadores de nitrito foram os mais suscetíveis à inibição, sendo a CE₅₀ equivalente a 16,3 µg.L⁻¹. Para os microrganismos oxidadores de amônio, o valor correspondente à CE₅₀ foi de 26 mg.L⁻¹.

KIM *et al.* (2006) estudaram os efeitos individuais de fenol e cobre, como também o efeito combinado dos dois na nitrificação. A CE₅₀ observada para o fenol correspondeu a 4,3 mg.L⁻¹. Em concentrações de 20 mg.L⁻¹ desse composto, a percentagem de inibição de remoção de amônio chegou a 75,7%. Em relação à inibição causada pelo cobre, a CE₅₀ foi equivalente a 13,3 mg.L⁻¹. Quando presente em concentração de 30 mg.L⁻¹, o cobre inibiu o processo de nitrificação em 68,4%. Em relação ao efeito combinado de cobre e fenol, verificou-se que, na maioria dos testes de inibição contendo a mistura desses dois componentes, a atuação deste último como agente complexante ocasionou um decréscimo do efeito inibitório, visto que ocorreu redução dos íons de metal livres presentes na solução.

HOCKENBURY *et al.* (1977) testaram 52 compostos orgânicos industrialmente importantes, e verificaram seus efeitos na oxidação de amônia realizada pelo

Nitrosomonas sp. e na oxidação de nitrito realizada por *Nitrobacter sp.* Poucos compostos inibiram a oxidação do nitrito, embora grande parte deles tenha exercido efeito inibitório na oxidação de amônia. Os três maiores inibidores da oxidação da amônia foram dodecilamina, anilina e N-metilnilina, todos apresentando CE_{50} inferiores a 1 mg.L^{-1} .

RIDEOUT e JONES (1987) estudaram o efeito do metalaxil, composto freqüentemente utilizado como fungicida em solos. A presença de metalaxil no solo reduziu a população de bactérias oxidadoras de amônia. A concentração de nitrato decresceu, embora a remoção de amônio não foi afetada. Tal fato sugere que o metalaxil permite a oxidação inicial de amônio a hidroxilamina (composto intermediário da primeira etapa da nitrificação), mas inibe a oxidação subsequente a nitrato.

KOCAMEMI e ÇEÇEN (2005) investigaram o efeito de tricloroetileno (TCE) no processo de nitrificação em sistemas operados em batelada com biomassa em suspensão. Verificou-se que o aumento da concentração do inibidor (TCE) acirrou o efeito inibitório, atingindo-se 50% de inibição na faixa de concentração compreendida entre $1\text{-}2 \text{ mg.L}^{-1}$ de tricloroetileno.

ZACHERL e AMBERGER (1990) avaliaram o efeito de inibidores tais como diciandiamida, nitrapirina e tiouréia no crescimento e metabolismo de *Nitrosomonas europaea*. O crescimento de uma cultura pura foi completamente suprimido por 10 mg.L^{-1} de nitrapirina e $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de tiouréia. A inibição ocasionada por 300 mg.L^{-1} de diciandiamida foi de 83%. A oxidação da amônia e respiração de *Nitrosominas* foram reduzidas 93% (10 mg.L^{-1} de nitrapirina), 95% ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de tiouréia) e 73% (300 mg.L^{-1} de diciandiamida).

3.1.2.3.3 Inibição por altas concentrações salinas

Atualmente, o sal é considerado um fator comum de instabilidade em estações de tratamento de águas residuárias, especialmente no âmbito industrial. Indústrias de processamento de frutos de mar e de conservas, curtumes, fabricação de queijo, produção de químicos e farmacêuticos e indústrias petrolíferas, geram efluentes com elevadas concentrações de sais inorgânicos (DAHL *et al.*, 1997).

O uso de água do mar em situações que não requerem água de alta qualidade como em descarga de sanitários, também tem gerado esgotos com alto conteúdo salino.

Outra fonte de efluentes salinos provém da infiltração de água do mar em regiões costeiras, e do chorume de aterros sanitários.

O alto teor salino contido nessas águas residuárias pode causar problemas aos sistemas de tratamento, particularmente aos processos biológicos. A salinidade é conhecida por afetar a atividade metabólica das bactérias, reduzindo o crescimento microbiano e a taxa de oxidação de amônia. Sendo assim, o estudo da nitrificação de águas residuárias salinas é de grande interesse para diversos ramos industriais (DALMACIJA *et al.*, 1996).

A taxa de crescimento de bactérias não-halofílicas diminui com o aumento da concentração de sal no meio devido ao fato de que parte do substrato consumido é gasto na síntese de “solutos compatíveis” para balançar a pressão osmótica do meio, o que implica em um alto custo energético para o consórcio microbiano. Para as bactérias nitrificantes, em particular, esse encargo se adicionaria ao custoso processo de redução de CO₂ (MEASURES, 1975).

O sal pode ter um efeito direto ou indireto na taxa de consumo de substrato. O efeito direto ocorre se o sal inibir as enzimas do periplasma envolvidas na oxidação de amônia e nitrito, afetando sua atividade. Já o efeito indireto se pronuncia caso um aumento na concentração salina diminua a taxa de transporte de substrato através do periplasma (MEASURES, 1975).

Além de alterar a atividade e fisiologia do consórcio microbiano, o efeito salino afeta diretamente a estrutura e as características de sedimentabilidade do floco microbiano. Outro fator agravante é que a salinidade afeta diretamente a máxima solubilidade do oxigênio e a taxa de transferência desse gás no meio líquido, o que pode levar à sua limitação (VAN'T RIET e TRAMPER, 1991).

O efeito salino leva à diminuição da diversidade da população de nitrificantes, como observado por MOUSSA *et al.* (2006) e GROMMEN *et al.* (2005), o que é problemático, visto que o aumento da diversidade de bactérias em sistemas de tratamento de águas residuárias é recomendado para propiciar consórcios microbianos mais resistentes a perturbações (NOGUEIRA *et al.* 2002).

Estudos do efeito salino na nitrificação são difíceis de comparar e apresentam resultados contraditórios (DINCER e KARGI, 1999, HUNIK *et al.*, 1992, SÁNCHEZ *et al.*, 2004, CAMPOS *et al.*, 2002, PANSWAD & ANAN, 1999, UYGUR, 2006, ROSA *et al.*, 1998, DAHL *et al.*, 1997, MOUSSA *et al.*, 2006). As razões para essas contradições podem advir da configuração do sistema e da instabilidade das condições

experimentais em relação a pH, temperatura e presença de compostos inibitórios. Além disso, o modo de como o sal é introduzido no sistema (pulso ou aumento gradual), assim como as espécies envolvidas (uso de cultura pura ou mista e uso de bactérias adaptadas e não adaptadas) influenciam nos resultados.

Embora existam na literatura muitos trabalhos que relatem o efeito de altas concentrações de sal na remoção de nutrientes (DQO, $\text{NH}_4\text{-N}$ e $\text{PO}_4\text{-P}$), o mesmo não acontece para baixa salinidade.

ROSA *et al.* (1998) investigaram o desempenho de um filtro biológico submerso aerado na remoção de amônia de um efluente salino sintético. Quando operado continuamente com um tempo de retenção de 15 horas na ausência de NaCl, a eficiência de remoção foi de 94%. Em contrapartida, com a presença de 50 g.L^{-1} de NaCl, a eficiência despencou para 48%. A queda brusca do percentual de remoção foi atribuída às alterações fisiológicas nas células provocadas pelas altas concentrações de sal, que afetaram o metabolismo microbiano, reduzindo desta forma a eficiência de remoção de amônia. Os resultados ratificam o efeito expressivo da salinidade na nitrificação, especialmente em concentrações elevadas.

Dispondo de um RBS, UYGUR e KARGI (2004b) avaliaram o efeito da inibição de sal (NaCl) na remoção de nutrientes (DQO, N-NH_4 e P-PO_4). Embora ostentando percentagens de remoção de DQO acima de 90% para um teor salino abaixo de 0,5% (5 g.L^{-1}), a percentagem de remoção de DQO caiu drasticamente quando a concentração salina variou de 0 a 6% (m/v), passando de 96 para 32%. Para o mesmo aumento no teor salino, a percentagem de remoção de N-NH_4 decresceu de 96 para 39%, o que corresponde a uma redução de mais de 50%. A taxa de remoção de N-NH_4^+ não foi afetada significativamente para concentrações salinas abaixo de 1%, sendo o percentual de remoção deste poluente acima de 80% nestas condições. Os efeitos da inibição salina foram mais pronunciados na remoção de P-PO_4^- , apresentando um decréscimo na remoção de 84 para 22%. Tal efeito pode ser resultado da grande sensibilidade dos organismos assimiladores de fosfato a variações da pressão osmótica ocasionada pelo conteúdo salino. O índice volumétrico de lodo (IVL) aumentou consideravelmente com o aumento da salinidade, grande parte devido à plasmólise dos microrganismos, embora a sedimentabilidade do lodo se mostrou adequada mesmo na condição mais severa testada (6% NaCl).

Tentando minimizar o efeito salino na remoção de nutrientes (DQO, $\text{NH}_4\text{-N}$ e $\text{PO}_4\text{-P}$), UYGUR (2006) adicionou um microrganismo tolerante ao sal (*Halobacter*

halobium) à cultura mista inoculada a um RBS, no qual aumentou-se progressivamente o teor salino de 0 a 6% (m/v). O desempenho do sistema melhorou, especialmente quando o teor salino ficou acima de 1% (m/v), o que reflete a capacidade de tolerância ao sal exibida pelo microrganismo adicionado. Entretanto, a remoção de nutrientes foi prejudicada tanto na presença quanto na ausência do *Halobacter*. Um fato interessante é que concentrações salinas menores que 1% (m/v) agiram como estimuladoras para o microflora heterotrófica, aumentando a taxa de remoção de DQO.

INTRASUNGKHA *et al.* (1999), também operando um RBS, alcançaram boas eficiências de remoção biológica de nutrientes em efluentes com baixos níveis de salinidade (0,03-0,2% de NaCl). Seguindo na mesma tendência, (ABU-GHARARAH e SHERRARD, 1993) verificaram que um conteúdo salino de 0,4% (4 g.L⁻¹), apresentou pequeno efeito na remoção de nitrogênio.

Procurando observar o efeito da salinidade de uma água residuária sintética em um sistema anaeróbio/anóxico/aeróbio, PANSWAD e ANAN (1999) operaram duas unidades idênticas, com a diferença de uma delas ter sido inoculada com lodo previamente aclimatado ao cloreto de sódio e a outra não. Além disso, a cada aumento da concentração de cloreto, esta última unidade recebia novo lodo não aclimatado, enquanto que a primeira, durante todos os regimes de aumento da salinidade, foi continuamente operada com o mesmo inóculo originalmente aclimatado. O aumento da concentração salina propiciou uma diminuição das eficiências de remoção de DQO e N-total para ambos os sistemas, embora o efeito tenha sido mais pronunciado na unidade inoculada com lodo desprovido de aclimação. Para o sistema não aclimatado, conforme a concentração de NaCl passou de 0 a 30 g.L⁻¹, a remoção de orgânicos (expressa em termos de DQO) foi reduzida de 97 a 60%, enquanto que a remoção de nitrogênio passou de 88 a 68%. Em contrapartida, para um aumento da concentração de NaCl de 5 a 30 g.L⁻¹, o sistema aclimatado ao sal apresentou uma queda menos acentuada de eficiência na remoção de DQO e nitrogênio, passando de 90 a 71% e de 85 a 70%, respectivamente. Apesar da diminuição da eficiência do processo com o aumento do teor salino, o desempenho do sistema se mostrou satisfatório para concentrações salinas menores que 10 g.L⁻¹.

PANSWAD e ANAN (1999), após terem avaliado o desempenho no estado estacionário, avaliaram a capacidade de ambos os sistemas em retornarem à condição original após serem submetidos a um choque de 70 g.L⁻¹ de NaCl durante 4 dias consecutivos. O sistema iniciado com alto teor salino e inóculo aclimatado tolerou

melhor o choque, sendo requerido menor tempo de recuperação em comparação com o sistema inoculado com bactérias não aclimatadas e alimentado inicialmente com baixa salinidade. De qualquer forma, a adaptação das bactérias nitrificantes ao ambiente hostil proporcionado por altas concentrações salinas foi um fato consolidado.

CAMPOS *et al.* (2002), operando continuamente um reator de lodo ativado nitrificante alimentado com um meio sintético com alta salinidade, observaram que em concentrações salinas acima de 525 mM, o sistema ficou completamente ineficiente. O efeito salino proporcionou perda da atividade específica da biomassa, que culminou no acúmulo de amônia em concentrações inibitórias, reduzindo a capacidade do sistema e tornando-o instável. Foram realizados ensaios em batelada com biomassa não adaptada para efeito de comparação com o processo contínuo e também para avaliar o efeito inibitório de cada um dos sais predominantes no reator (Na_2SO_4 , NaNO_3 e NaCl), sendo as concentrações expressas em mM para comparar o efeito individual dos diferentes sais. Os resultados, de forma semelhante aos obtidos por HUNIK *et al.* (1992) empregando *Nitrosomonas europaea*, mostraram comportamento inibitório semelhante para os três sais, sendo atingida inibição total em concentrações próximas de 250 mM. Deste modo, é nítida a diferença quando se compara os resultados do sistema contínuo com os dos ensaios em batelada. O aumento gradual da concentração de sais no regime contínuo favoreceu a adaptação da biomassa, tornando-a menos sensível ao ambiente salino e capaz de suportar maiores concentrações de sal. No mesmo trabalho, é comprovado que a alta concentração salina não teve efeitos a longo prazo nas propriedades físicas do lodo, como velocidade de sedimentação zonal e índice volumétrico de lodo, o que possibilitou uma boa retenção da biomassa no reator.

SÁNCHEZ *et al.* (2004) avaliaram separadamente o efeito do cloreto sódio em cada uma das duas etapas da nitrificação, isto é, na nitritação e na nitratação. O teor salino foi variado de 0 a 60 g.L^{-1} . Observou-se que o ambiente salino afetou mais a taxa de nitratação do que a taxa de nitritação, induzindo o acúmulo de nitrito em altas concentrações de sal. Em baixas concentrações, esse efeito foi menos pronunciado, sendo a taxa máxima de oxidação de nitrito superior à taxa máxima de oxidação de amônia. Adicionalmente, foram realizados ensaios a fim de elucidar se a inibição induzida pelo cloreto de sódio era ou não reversível. Seguindo nesta direção, a oxidação de amônia e nitrito foi monitorada após o sistema ter sido submetido a um choque de 70 g.L^{-1} de NaCl . Sob esta condição, baixas taxas de oxidação foram observadas. Após retornarem a uma condição mais branda (24 g.L^{-1} de NaCl), a capacidade oxidativa dos

microrganismos responsáveis por ambas etapas da nitrificação foi recuperada, comprovando a reversibilidade do efeito salino.

No mesmo trabalho, SÁNCHEZ *et al.* (2004), através de ensaios de hibridização com eletrodos específicos para 16S-rRNA, quantificaram a fração de bactérias responsáveis pela oxidação de amônia e nitrito, que corresponderam a 77 e 33% da biomassa nitrificante total. Também foram identificados os gêneros das bactérias predominantemente envolvidas nas duas etapas da nitrificação sob as condições salinas descritas anteriormente. Em relação às bactérias oxidadoras de nitrito, a presença de maior proporção do gênero *Nitrospira* indica que esse grupo exibe vantagens em seu crescimento sob condições salinas em relação ao gênero *Nitrobacter*.

DINCER e KARGI (1999) observaram efeito semelhante em um reator nitrificante com biomassa em suspensão. Reportaram o acúmulo de nitrito observado com o aumento da concentração salina, sugerindo um decréscimo maior na taxa de nitratação comparada com a taxa de nitrificação. Um modelo de inibição não-competitiva se ajustou aos dados experimentais.

De forma diametralmente oposta, HUNIK *et al.* (1992), estudando a nitrificação e nitratação realizadas por *Nitrosomonas eurupaea* e *Nitrobacter agilis*, respectivamente, observaram que a taxa de nitratação foi mais prejudicada do que a taxa de nitrificação com o aumento da concentração de NaCl, sugerindo um efeito mais drástico da pressão osmótica na primeira reação. Para as maiores concentrações de NaCl testadas, isto é, 35 g.L⁻¹ e 30 g.L⁻¹ para nitratação e nitrificação, respectivamente, a taxa de ambas etapas foi nula.

MOUSSA *et al.* (2006) avaliaram o efeito da salinidade na atividade, composição de microrganismos nitrificantes e características do floco microbiano nitrificante, adicionando NaCl nos sistemas biológicos empregados. Culturas enriquecidas em nitrificantes adaptadas a 10 gCl.L⁻¹ e não adaptadas foram testadas em reatores batelada seqüencial, sendo a concentração salina aumentada de 5 a 40 gCl.L⁻¹. Foram operados três RBS, sendo o RBS₁ consistindo no reator controle, sem adição de cloreto, servindo como inóculo para os outros reatores. O RBS₂ foi submetido a um choque de carga de 10 gCl.L⁻¹, permanecendo nessa concentração por um período de um ano para promover a adaptação da biomassa a estas condições. Já no RBS₃, esse mesmo choque de cloreto foi adicionado em duas etapas durante um período de apenas um mês. O efeito do sal nesta concentração em ambos os casos foi similar, embora tenha sido

mais pronunciado no reator com biomassa adaptada, tendo em vista que a carga de choque aumentou de 0 para $10 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$ em uma única etapa.

As bactérias responsáveis pela oxidação de amônia se mostraram mais sensíveis quando submetidas a $10 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$ durante curtos e longos períodos (queda de 36% na atividade) em comparação com as bactérias responsáveis pela oxidação do nitrito (queda de 11% na atividade). Com o aumento progressivo da concentração de cloreto para $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, os mesmos autores observaram que, para algumas concentrações, o efeito a longo prazo é mais severo que o de curto prazo. Já em outras, como o choque de $10 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$, o efeito imediato é mais pronunciado, ocorrendo aclimatação posterior (MOUSA *et al.*, 2006).

Na concentração de $15 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$, os microrganismos oxidadores de nitrito foram menos afetados pelo teor salino. Entretanto, a inibição ocasionada em concentrações salinas maiores foi semelhante para os oxidadores de amônia e nitrito, sendo observado mais de 95% de redução na atividade quando atingida a maior concentração testada ($40 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$) em ambos reatores (RBS₂ e RBS₃). Os resultados demonstram a complexidade do efeito de altos níveis de sal no processo nitrificante. Um fato interessante é que elevados teores salinos, embora tenham contribuído para a diminuição da atividade específica dos microrganismos nitrificantes, não acarretaram mudanças na concentração de biomassa, sugerindo então um fenômeno de inativação dos nitrificantes e/ou aumento da taxa de decaimento (MOUSSA *et al.*, 2006).

No mesmo trabalho, MOUSSA *et al.* (2006) avaliaram a capacidade de reativação dos microrganismos nitrificantes após o período de estresse osmótico ($40 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$). Sendo assim, as concentrações salinas iniciais ($0 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$ para o reator com biomassa não adaptada e $10 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$ para o reator com biomassa adaptada) foram restabelecidas. Embora tenha ocorrido um aumento relativamente grande na atividade logo que a condição original foi restabelecida, o mesmo não ocorreu para os dias subsequentes. Após duas semanas de operação, verificou-se que a atividade aumentou lentamente, correspondendo a 40% da inicial ($10 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$) no RBS₂ (biomassa adaptada) tanto para os microrganismos oxidadores de amônia quanto para os oxidadores de nitrito. Após as mesmas duas semanas, a atividade específica no RBS₃ (biomassa não adaptada) atingiu 33% e 53% da inicial ($0 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$) para os oxidantes de amônia e nitrito, respectivamente.

Em relação à diversidade das bactérias nitrificantes, foram detectadas quatro espécies de bactérias oxidadoras de amônia nos reatores até a concentração de 10 gCl^-

.L⁻¹: *Nitrosomonas oligotropha* (dominante na ausência de cloreto), *Nitrosomonas europaea* (dominante em 10 gCl⁻¹.L⁻¹), *Nitrosococcus mobilis* e *Nitrospira sp.* Em concentrações acima de 10 gCl⁻¹.L⁻¹, ocorreu a predominância de *Nitrospira sp.* como oxidador de nitrito, sendo que *Nitrobacter* foi detectado em pequenas quantidades. Entre 10 e 30 gCl⁻¹.L⁻¹, somente *N. europaea* e *N. mobilis* foram detectados em ambos os reatores, enquanto que nenhuma espécie oxidante de nitrito foi detectada. Na mais alta concentração de cloreto testada (40 g.L⁻¹), somente foi observada a presença de *N. europaea*, mostrando que esta última linhagem é mais resistente ao aumento gradual de sal que *N. mobilis*, embora ambas as espécies sejam conhecidas por serem halotolerantes ou moderadamente halofílicas (KOOPS e POMMERENING-ROSER, 2001). Após o retorno às condições iniciais, somente foram detectados *N. europaea* e *Nitrobacter sp.*, o que sugere que outros microrganismos não conseguem sobreviver em condições de altos níveis salinos (MOUSSA *et al.*, 2006).

MOUSSA *et al.* (2006) também observaram que, com o aumento da concentração de sal e conseqüentemente da pressão osmótica, organismos como protozoários, rotíferos, e nematóides ficaram imóveis, sofrendo inchaço e estourando. A completa ausência desses organismos quando o reator foi operado sob estresse osmótico foi observada. Com a volta da salinidade original, apareceram novamente nematóides e rotíferos, o que não aconteceu com os protozoários.

De forma diametralmente oposta aos resultados encontrados por UYGUR & KARGI (2004b), MOUSSA *et al.* (2006) observaram que o aumento da concentração salina resultou na formação de flocos maiores, melhorando as características de sedimentabilidade do lodo nitrificante (aumento da velocidade de sedimentação e redução do IVL).

TSUNEDA *et al.* (2005) estudaram o efeito da salinidade na nitrificação e na emissão de N₂O. Verificou-se que a eficiência de nitrificação foi mantida acima de 90% mesmo quando a concentração de sal foi aumentada de 1,0 a 2,0%. Já a formação de N₂O aumentou de 0,22 para 0,48% nestas condições. Tendo em vista que a concentração de sólidos foi mantida constante em 2500 mg.L⁻¹, o aumento da concentração salina aumentou o potencial de produção de N₂O por unidade de célula nitrificante.

3.1.2.3.4 Inibição por metais

Os metais têm um efeito dual no crescimento microbiano e agem tanto como elementos traço quanto como inibidores (JULIASTUTI *et al.* 2003). O mecanismo exato pelo qual metais pesados interferem na atividade nitrificante não foi completamente elucidado. Em geral, acredita-se que o primeiro passo da resposta microbiana aos metais pesados tóxicos é a absorção dos cátions de metal livres via um sistema de transporte do metal não específico. Uma vez dentro das células, os metais pesados podem interagir com os grupos tiol e destruir a estrutura protéica e as suas funções. Além disso, metais pesados podem interferir com os íons fisiologicamente importantes, inibindo as suas respectivas funções (NIES, 1999).

Uma grande variedade de resultados encontra-se na literatura em relação à inibição da nitrificação por metais. Isto pode ser explicado devido ao fato de que as condições experimentais diferem muito umas das outras. O tempo de exposição ao metal inibidor, tipo de tampão utilizado, pH, tipo e concentração de ligantes são algumas das inúmeras variáveis que se apresentam em diferentes trabalhos reportados. Adicionalmente, a interpretação dos resultados baseadas em diferentes espécies do metal (total, livre ou biosorvido) é outro fator que dificulta a comparação dos efeitos inibidores de diferentes metais (SEMERCI e ÇEÇEN, 2007).

JULIASTUTI *et al.* (2003) estudaram o efeito dos metais zinco e cobre no processo nitrificante. As percentagens de inibição foram baseadas na variação da taxa de nitrificação, levando-se em conta o consumo de substrato e a respectiva formação de produtos (Teste ISO 9509). Quando em concentração equivalente a $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$, Zn^{2+} ocasionou inibição de 97% na nitrificação. A CE_{50} foi alcançada em $0,35 \text{ mg.L}^{-1}$ desse metal. O cobre apresentou maior poder inibitório sobre a nitrificação em comparação com o zinco, fato que pode ser comprovado pela CE_{50} obtida para esse metal. A CE_{50} foi alcançada em apenas $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$ de cobre. A inibição provocada por este metal se manifesta significativamente mesmo para concentrações abaixo de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$.

É importante mencionar que as CE_{50} obtidas com testes respirométricos são geralmente superiores e fornecem uma indicação subestimada da toxicidade em relação ao teste ISO, o qual leva em consideração a taxa de nitrificação. A discrepância é provavelmente resultado do curto tempo de contato entre o composto tóxico e os microrganismos nos testes de respirometria. Além disso, a reprodutibilidade dos testes de respirometria não é muito boa, visto que são obtidos resultados bastante distintos em

diferentes testes sob mesmas condições operacionais. Em contrapartida, os testes que levam em consideração a taxa de nitrificação, ou seja, consumo de substrato e formação de produto, fornecem uma indicação mais direta do efeito inibitório em bactérias nitrificantes (JULIASTUTI *et al.*, 2003).

MADONI *et al.* (1999) reportaram que bactérias nitrificantes são menos inibidas pelo cobre em relação a bactérias não nitrificantes, visto que as primeiras utilizam esse metal como micronutriente essencial para o seu metabolismo.

HU *et al.* (2002) estudaram o efeito dos metais níquel e cádmio e sua relação com a nitrificação. Observou-se que as taxas de oxidação de amônio e nitrito decresceram com o aumento da dose de níquel aplicada à biomassa nitrificante, sendo a oxidação do nitrito menos sensível ao aumento das dosagens dos metais. Quando em concentração equivalente a 1 mM, Ni e Cd inibiram a oxidação de amônio aproximadamente 30 e 70%, respectivamente. Verificou-se também que a adição de EDTA, forte agente quelante, resultou na diminuição do grau de inibição ocasionado pelos metais testados. Para se ter uma idéia, quando presente em concentração de 1mM, o EDTA eliminou completamente o efeito do níquel, e nenhuma inibição foi observada. Resultados semelhantes foram obtidos para o cádmio. Um fato interessante é que, embora a adição do agente quelante tenha reduzido o efeito biológico do níquel e cádmio, verificou-se uma inibição significativa em doses altas de EDTA, o que permite inferir que existe uma faixa estreita de doses de EDTA considerada ideal para relevar a inibição da nitrificação.

Seguindo nesta mesma direção, SEMERCI e ÇEÇEN (2007) também evidenciaram o importante papel desempenhado pelo EDTA no decréscimo da inibição da nitrificação pelo metal cádmio, diminuindo as espécies de Cd disponíveis e prevenindo a sua biossorção. Observou-se uma recuperação quase completa da inibição com a adição de EDTA às bactérias nitrificantes, as quais foram inibidas pelo Cd durante certo tempo. Os resultados sugeriram que os sítios sensíveis ao Cd estão localizados em sua maioria na superfície da célula bacteriana ao invés de estarem no seu interior.

LEE *et al.* (1997) estudaram a influência de metais pesados como cobre e níquel em uma cultura autotrófica estritamente nitrificante, contendo *Nitrosomonas* sp. e *Nitrobacter* sp. Dois reatores agitados operados de forma contínua (CSTR) foram colocados em funcionamento, sendo que em um deles a biomassa encontrava-se em suspensão e em outro a biomassa se encontrava aderida a suportes e suspensa.

Verificou-se que *Nitrosomonas* sp. apresentou igual ou maior sensibilidade que *Nitrobacter* sp. Vale ressaltar que uma concentração de níquel equivalente a 50 mg.L⁻¹ foi necessária para causar similar percentual de inibição da oxidação de amônio exercida pelo cobre em uma concentração de 5 mg.L⁻¹, evidenciando o efeito mais pronunciado exercido por este último metal. Resultados posteriores mostraram que o composto Cu(NH₃)₄⁺² consistia na espécie responsável pelo efeito inibitório mais severo.

HU *et al.* (2004) avaliaram o efeito dos metais Cu, Cd, Zn e Ni em ensaios respirométricos em batelada como intuito de predizer o desempenho de um sistema contínuo. Os resultados obtidos com os ensaios em batelada, onde a biomassa foi submetida a um tempo de exposição com o metal de 40 minutos, subestimaram significativamente a inibição em um reator contínuo. Tal fato foi devido principalmente a uma baixa taxa de internalização dos metais e um efeito exacerbado dos mesmos na sua exposição contínua nos reatores contínuos. A discrepância entre os resultados obtidos para os reatores batelada e o contínuo foi maior para o cobre em comparação com os outros três metais testados, presumidamente devido ao seu modo único de atuação, isto é, ocasionando rompimento da membrana celular.

O fato é que ensaios em batelada com curto tempo de exposição ao metal não são perfeitamente representativos dos sistemas contínuos, os quais são submetidos a longos períodos de exposição ao metal. Deve-se levar em consideração a dinâmica do inibidor, bem como sua interação com a biomassa, que vai sendo acondicionada a diferentes ambientes (HU *et al.*, 2004).

3.1.3 Desnitrificação

A desnitrificação, etapa subsequente à nitrificação no processo convencional de remoção de nitrogênio, é um processo no qual bactérias heterotróficas anaeróbias facultativas, entre as quais se destacam as pertencentes ao gênero *Pseudomonas*, reduzem o nitrato gerado na nitrificação a nitrogênio molecular (MADIGAN *et al.*, 1997). É um processo de grande importância, visto que, consistindo em uma etapa integrante do processo de remoção de nitrogênio de efluentes líquidos, contribui para mitigar os diversos danos causados por esse elemento nos corpos d'água.

Embora não haja dúvidas de que a remoção de amônio é um fator de maior importância para proteger a qualidade da água em comparação com a remoção de

nitrito, esta última etapa integra o processo clássico de remoção de nitrogênio, como já ressaltado, além de possuir grande relevância devido a diversos fatores relativos à segurança e economia do processo de tratamento como um todo. A desnitrificação é importante especialmente para afluentes com baixa alcalinidade natural. A perda de alcalinidade pela liberação de íons H^+ durante a nitrificação pode ser contornada pela desnitrificação. Além disso, concentrações elevadas de nitrito podem provocar lodo ascendente na fase de decantação, prejudicando o processo de decantação (VON SPERLING, 1996).

Além dos fatores inseridos no processo global de eliminação de nitrogênio ressaltados, a importância da desnitrificação está vinculada ao fato do nitrito ser um dos fatores que mais contribuem para a aceleração do fenômeno da eutrofização nos corpos receptores.

A remoção desse composto durante o processo desnitrificante ganha ainda mais relevância em decorrência do nitrito ser um poluente prioritário devido a sua toxicidade relativa à metemoglobinemia (síndrome do “bebê azul”) e à possível formação de nitrosoaminas no sistema gástrico, conhecidas pelo seu efeito carcinogênico no organismo (WHO, 2003 apud ROCCA et al., 2006, McADAM e JUDD, 2007). Neste processo, o NO_3^- é convertido a NO_2^- por bactérias redutoras presentes no intestino, que reagem com a hemoglobina no sangue convertendo-a em metahemoglobina. Como consequência, o transporte do oxigênio para os tecidos celulares é interrompido, causando a morte (VARELA, M.M.M.S *et al.*, 1995 apud ASLAN e CAKICI, 2007, 2007, FAN & STEINBERG, 1996 apud ASLAN e CAKICI, 2007).

Áreas rurais caracterizadas pela atividade agrícola intensiva são os locais mais suscetíveis à contaminação por nitrito. A quantidade expressiva de fertilizantes à base de nitrogênio empregados nestas áreas corresponde à maior fonte de contaminação dos reservatórios de água subterrâneos (ASLAN e CAKICI, 2007). Além disso, indústrias de fertilizantes, explosivos, metais e indústrias nucleares geram resíduos com alta concentração de nitrito ($N-NO_3^- > 1000 \text{ mg.L}^{-1}$) (GLASS e SILVERSTEIN, 1998).

Para se ter uma idéia da preocupação com a remoção de nitrito, o limite de descarte deste composto nos Estados Unidos e na União Européia, é de 10 e 11.3 $\text{mgN-NO}_3^-.\text{L}^{-1}$, respectivamente (McADAM e JUDD, 2007).

Embora existam técnicas como osmose inversa, troca iônica e eletrodialise para a remoção de nitrito de águas residuárias, o método comumente empregado em estações de tratamento de águas para atingir os padrões de descarte de nitrogênio orgânico e

inorgânico é baseado no metabolismo microbiano desses compostos, transformados em nitrogênio gasoso. A aplicação da desnitrificação biológica possui a vantagem de ocorrer naturalmente sob certas condições, além de consistir em um processo muito mais vantajoso economicamente em comparação com os outros assinalados (TILL *et al.*, 1998, TAKAYA, 2002).

No processo de desnitrificação, alguns grupos de bactérias oxidam um substrato, que consiste em compostos de carbono orgânico como carboidratos, alcoóis orgânicos, aminoácidos e ácidos graxos. Estes servem como fonte de energia, e os equivalentes da redução são transferidos ao nitrato, que age como acceptor final de elétrons na cadeia respiratória. Assim, a ocorrência da desnitrificação está ligada à presença de um substrato oxidável e uma concentração adequada de nitrato (RIJN *et al.*, 2006). Muitas bactérias que oxidam anaerobiamente matéria orgânica, utilizando NO_3 como receptor terminal de elétrons, agem como facultativas desnitrificantes. As bactérias desnitrificantes utilizam preferencialmente o oxigênio molecular, que compete com o nitrato na função de receptor de elétrons. Assim, o processo desnitrificante ocorre na ausência de oxigênio e na presença de nitrato, isto é, em ambiente anóxico (SOUZA e FORESTI, 1999).

De forma simplificada, a redução do nitrato ocorre em etapas seqüenciais, conforme a reação abaixo. Durante esta seqüência de transformação de NO_3 para N_2 , passando pelos óxidos gasosos, o estado de oxidação do nitrogênio passa de +5 para 0 (ASLAN e CAKICI, 2007, SOUZA e FORESTI, 1999).



As duas primeiras etapas, nas quais o nitrato é reduzido a nitrito e a redução do nitrito a óxido nítrico, são realizadas, respectivamente, mediante a ação da enzima nitrato redutase e nitrito redutase (SOUZA e FORESTI, 1999). O conhecimento da atividade dessas enzimas é um bom indicativo da taxa de desnitrificação, além de auxiliar no entendimento da regulação do processo que é mediado pelos microrganismos (NAIR *et al.*, 2007). Na verdade, a completa conversão de nitrato a nitrogênio molecular se processa através de uma microbiota desnitrificante constituída de diversos grupos de microrganismos (MANSELL e SCHROEDER, 1998).

Embora abranja a maior diversidade e distribuição de microrganismos entre os demais processos de biotransformações inorgânicas, os estudos sobre a ecologia das

populações de bactérias desnitrificantes são restritos. Apesar do gênero *Pseudomonas* ser o principal, a desnitrificação pode ser realizada por bactérias pertencentes a gêneros diversos: *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Hiphomicrobium*, *Chromobacterium*, *Halobacterium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Azospirillum*, *Rhodopseudomonas*, *Thiobacillus*, *Vibrio*, *Xanthomonas* e *Klebsiella* (RITTMAN e LANGELAND, 1985).

Embora seja conhecido como um processo de exclusividade bacteriana, recentemente foi observada a participação de fungos que promovem a desnitrificação (TAKAYA, 2002).

O funcionamento global do ecossistema desnitrificante pode ser afetado pela atuação das populações microbianas, as quais podem ser afetadas por mudanças nas condições ambientais, como temperatura, pH, concentração de oxigênio dissolvido, fonte de carbono, concentração de nitrato, relação C/N, tempo de retenção celular, presença de substâncias inibidoras e altas intensidades de luz (NAIR *et al.*, 2007; SOUZA e FORESTI, 1999; BARAK *et al.*, 1998).

A temperatura influencia diretamente o crescimento das bactérias, sendo que a desnitrificação pode ocorrer na faixa ampla de 0 a 50 °C. Entretanto, a condição mais favorável de temperatura seria de cerca de 35 °C. Em relação ao pH, a faixa adequada está compreendida entre 6.5 e 8. Para valores de pH abaixo de 7, a produção de óxidos de nitrogênio dotados de alta toxicidade é mais acentuada, e caso haja a presença de nitrito sob estas condições de pH, concentrações elevadas de ácido nitroso podem estar presentes (SOUZA e FORESTI, 1999).

O oxigênio dissolvido tem a capacidade de inibir tanto a atividade como a síntese de enzimas desnitrificantes. Para se ter uma idéia, concentrações de OD acima de 1 mg.L⁻¹ já interferem na atividade desnitrificante (SOUZA e FORESTI, 1999).

A razão C/N requerida para a completa redução de nitrato a nitrogênio gasoso pelas bactérias desnitrificantes depende da natureza da fonte de carbono e das espécies microbianas atuantes (PAYNE, 1973 apud RIJN *et al.*, 2006). Para a maioria das fontes de carbono, uma razão mássica de COD/N-NO₃ de 3 a 6 permite a redução completa de nitrato para nitrogênio elementar (NARCIS *et al.*, 1979; SKINDE *et al.*, 1982). BODE *et al.* (1987), operando reatores de mistura completa, verificaram que a massa da demanda química de oxigênio (DQO) removida por unidade de massa de N-NO₃ removida, cresceu proporcionalmente à relação DQO/N-NO₃. ÇEÇEN e GÖNENÇ (1992) utilizaram melaço como fonte de carbono e verificaram que a maior taxa de

remoção de nitrogênio oxidado ocorre quando a relação DQO/N-NO_x foi maior ou igual a 5. ASLAN e CAKICI (2007), utilizando ácido acético como fonte de carbono, observaram que a razão C/N ótima foi de cerca de 1,8.

É interessante ressaltar que a limitação de carbono resulta na acumulação de produtos intermediários, como NO₂ e N₂O, enquanto o seu excesso promove a redução dissimilatória de nitrato à amônia (TAM *et al.*, 1992).

3.1.4 Sistemas de nitrificação e desnitrificação

Existem diversos tipos de sistemas com diferentes configurações que congregam as etapas de nitrificação e desnitrificação. A forma mais simplificada para a realização das duas etapas está ilustrada esquematicamente na Figura 2, a qual consiste na pré-desnitrificação (SCHMIDELL e SPILLER, 2005, VON SPERLING, 1996)

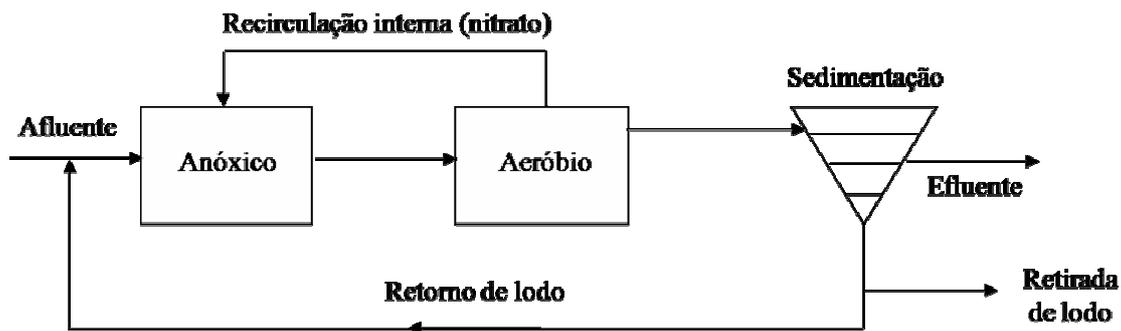


Figura 2: Representação esquemática simplificada do processo de nitrificação e desnitrificação (adaptado de SCHMIDELL e SPILLER, 2005).

No processo ilustrado na Figura 2, também conhecido por Ludzack-Ettinger modificado, a alimentação do sistema é realizada primeiramente no processo anóxico, onde a presença de material orgânico oriundo do efluente bruto possibilita o desenvolvimento do processo desnitrificante. Subseqüentemente, o efluente do processo anóxico entra no próximo sistema, agora sob condições de aerobiose, onde ocorre a etapa de nitrificação, sendo o amônio convertido em nitrito ou nitrato. Os nitratos são direcionados à zona anóxica por meio de circulação interna, cujas razões de recirculação podem variar de 100 a 400% da vazão de afluente. Na zona anóxica, os nitratos são convertidos a nitrogênio gasoso, o qual é liberado na atmosfera. Por fim, ocorre a fase

de sedimentação, com retorno do lodo concentrado a uma razão que pode variar de 50 a 100% da vazão de entrada do afluente (SCHMIDELL e SPILLER, 2005; VON SPERLING, 1996).

Vale ressaltar que a eficiência da desnitrificação está diretamente relacionada à quantidade de nitrato que é retornada à região anóxica. Caso não houvesse recirculação interna, a única forma de retorno dos nitratos seria via o reciclo de lodo, com os possíveis riscos operacionais de desnitrificação no decantador secundário, ocasionando a formação de bolhas de N_2 e, conseqüentemente, lodo ascendente. Nas zonas anóxicas de sistemas com pré-desnitrificação, a taxa de desnitrificação é mais elevada, em decorrência da maior concentração de carbono orgânico oriundo do afluente (VON SPERLING, 1996).

Dentre as vantagens da configuração com pré-desnitrificação está o menor tempo de retenção na zona anóxica em comparação com o arranjo de pós-desnitrificação, redução do consumo de oxigênio devido à estabilização da matéria orgânica que utiliza o nitrato como aceptor de elétrons na zona anóxica, e possibilidade de redução do volume da região aeróbia em virtude da estabilização de parte da DBO na zona anóxica (VON SPERLING, 1996).

A desvantagem do sistema com pré-desnitrificação é a necessidade de razões de recirculação interna bastante elevadas, o que acarreta no aumento dos custos de operação. Um problema adicional que pode vir a ocorrer é a recirculação do oxigênio dissolvido do tanque aeróbio para o anóxico, prejudicando o desempenho do processo desnitrificante (VON SPERLING, 1996).

Existem outras modificações desta forma simplificada que almejam atingir elevadas eficiências de remoção de nitrogênio. A Figura 3 ilustra uma modificação da forma simplificada.

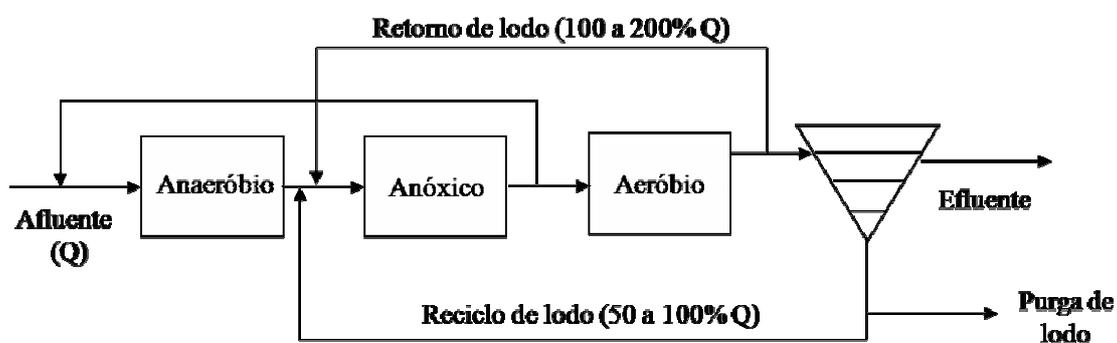


Figura 3: Modificação da configuração simplificada do processo de nitrificação e desnitrificação - Processo UCP (EPA, 1993).

Esta configuração é designada por processo UCT (University of Cape Town). Como pode ser visualizado nesta configuração, além do tradicional reciclo de lodo, dois reciclos adicionais foram inseridos no intuito de aumentar as eficiências de nitrificação e desnitrificação. Um deles corresponde ao reciclo do efluente do tanque aeróbio, destinado à nitrificação, para o tanque anóxico, destinado à desnitrificação, e o outro, do efluente do tanque anóxico para o tanque anaeróbio. As vazões de reciclo são bastante elevadas, alcançando 2 a 3 vezes a vazão de afluente alimentado ao sistema (SCHMIDELL e SPILLER, 2005).

As configurações dos sistemas ilustrados nas Figuras 2 e 3 operam sem a separação dos lodos que realizam as diversas etapas da remoção de nitrogênio. Em outras palavras, as fases aeróbia e anóxica funcionam de maneira acoplada. Existem sistemas que primam pela separação destas fases. A Figura 4 representa, de forma esquemática, um exemplo desta última configuração. Este sistema também é conhecido como pós-desnitrificação, sendo o carbono oriundo da respiração endógena. Reciclos internos poderiam ser inclusos nesse sistema a fim de propiciar o aumento da eficiência do processo (SCHMIDELL e SPILLER, 2005, VON SPERLING, 1996)

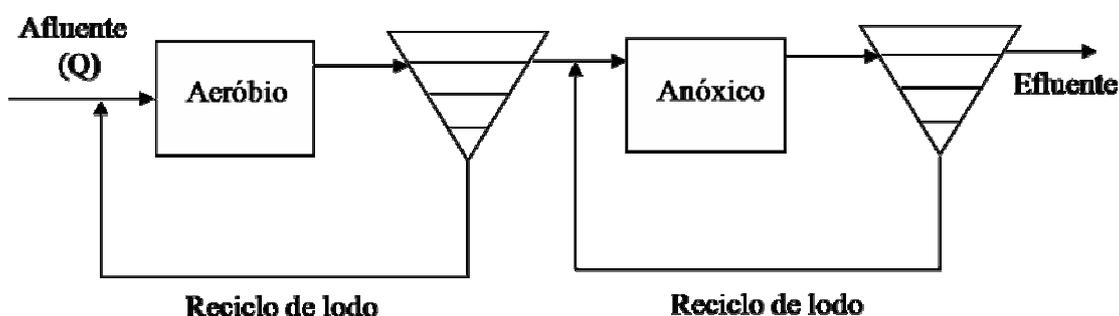


Figura 4: Sistema de nitrificação e desnitrificação com separação dos lodos (EPA, 1993).

Este sistema, também conhecido por processo Wuhrmann, compreende uma zona aeróbia seguida por uma zona anóxica. A remoção de carbono e a produção de nitrato (nitrificação) ocorrem na zona aeróbia. O nitrato formado entra na zona anóxica, sendo reduzido a nitrogênio gasoso durante a desnitrificação. Assim, não se fazem necessárias as recirculações internas, como no caso da pré-desnitrificação (VON SPERLING, 1996).

Entretanto, a desnitrificação ocorre em condições endógenas, visto que a maior parte do carbono orgânico a ser utilizado pelo consórcio microbiano desnitrificante é removida na zona aeróbia. Conseqüentemente, a taxa de desnitrificação é menor, o que demanda maiores tempos de retenção na zona anóxica em comparação com a pré-desnitrificação. A fim de se atingir maiores taxas de desnitrificação, pode-se pensar na adição de uma fonte de externa de carbono, a exemplo do metanol. Entretanto, essa alternativa, além de repercutir no aumento dos custos de operação em virtude da necessidade da adição de um produto químico, contribui decisivamente para o aumento da complexidade operacional do sistema (VON SPERLING, 1996).

Outra alternativa para o aumento da taxa de desnitrificação seria direcionar parte do efluente bruto a ser tratado à zona anóxica, através de *by-pass* ao sistema de tratamento biológico secundário e à zona aeróbia. Entretanto, mesmo que uma fração considerável da DBO da linha do *by-pass* possa ser removida na zona anóxica, há o problema de se introduzir amônia não nitrificada na zona anóxica, deteriorando a qualidade do efluente (VON SPERLING, 1996).

Há ainda o processo Bardenpho de quatro estágios (Figura 5), que consiste em uma combinação das configurações anteriores. Compreende uma etapa de pré-desnitrificação e uma etapa de pós-desnitrificação (VON SPERLING, 1996).

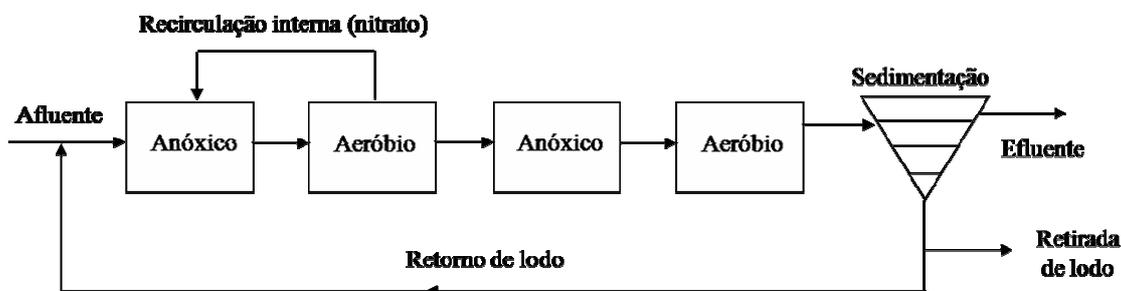


Figura 5: Processo Bardenpho de quatro estágios (adaptado de VON SPERLING, 1996).

Neste sistema, pode-se atingir altos níveis de remoção de nitrogênio, tendo em vista que os nitratos não removidos na primeira fase anóxica têm uma segunda oportunidade de serem removidos na segunda fase anóxica. Entretanto, possui como desvantagem a necessidade de reatores com volume total maior (VON SPERLING, 1996)

Além das configurações ilustradas anteriormente, vale ressaltar o uso de reatores de batelada seqüencial (RBS) na remoção de nitrogênio de efluentes líquidos. Conforme será ressaltado no item 3.3, este reator é operado em uma série de etapas cíclicas, iniciando com o enchimento do mesmo, seguido da etapa de reação, na qual podem ser intercaladas fases com aeração e sem aeração, a fim de propiciar condições para a ocorrência da nitrificação e desnitrificação no mesmo reator. Após esta etapa, o sistema de aeração é interrompido a fim de que ocorra a sedimentação da biomassa, possibilitando a retirada do líquido sobrenadante e o reinício do processo (VON SPERLING, 1996).

Os sistemas RBS podem ser operados com vários reatores em paralelo, a fim de permitir a sua operação de forma ininterrupta. Desta maneira, quando um reator estiver operando com seu volume máximo, os outros estão sendo alimentados (SCHMIDELL e SPILLER, 2005).

Durante o período de enchimento, pode ocorrer alguma remoção de formas oxidadas de nitrogênio (principalmente nitratos), remanescentes do ciclo anterior, caso os aeradores estejam desligados. Tem-se, portanto, uma pré-desnitrificação com carbono orgânico do esgoto afluente. Após a etapa de reação aeróbia, tem-se uma etapa anóxica, na qual ocorre a pós-desnitrificação, que ocorre sob condições endógenas (VON SPERLING, 1996).

A simplicidade conceitual e a flexibilidade de operação do sistema RBS são algumas de suas vantagens, além do fato de dispensarem o uso de decantadores e recirculações separadas. Um inconveniente é que o período de aeração é intermitente. Diante disso, durante os períodos em que o reator está sendo aerado, a transferência de oxigênio deverá ser maior, o que implica na necessidade de maior quantidade de aeradores neste sistema (maior potência instalada) em comparação com um sistema de fluxo contínuo, sob condições operacionais similares (VON SPERLING, 1996).

3.1.5 Novos processos para remoção de Nitrogênio

3.1.5.1 Introdução aos novos processos de remoção de nitrogênio

O processo convencional de eliminação de nitrogênio (nitrificação e desnitrificação) procede lentamente devido à baixa atividade microbiana e ao rendimento reduzido. É utilizado para o tratamento de efluentes que contêm baixas

concentrações de nitrogênio. Nos últimos anos, diversos novos processos de remoção de nitrogênio têm sido desenvolvidos, entre eles a nitrificação parcial, desnitrificação aeróbia, oxidação anaeróbia de amônia (processo Anammox) e seu sistema combinado designado por Canon, que consiste na remoção autotrófica completa de nitrogênio através do nitrito (AHN, 2006).

O ciclo do nitrogênio foi recentemente reclassificado de acordo com o potencial dos mecanismos bioquímicos, como mostrado na Figura 6.

A grande maioria dos novos processos busca realizar a eliminação via nitrito e não via nitrato como ocorre no processo convencional. Deste modo, como já comentado, o consumo de oxigênio é menor, embora se tenha a preocupação com o nitrito remanescente após o tratamento, que, como se sabe, é mais prejudicial que o nitrato (SCHMIDELL e REGINATTO, 2005).

A redução de COD necessária para a desnitrificação, quando realizada por bactérias heterotróficas, é bastante atrativa economicamente e inserem-se entre as vantagens desses novos processos. Há ainda propostas de eliminação via nitrito, utilizando células heterotróficas, eliminando a necessidade de matéria orgânica como doadora de elétrons. Tal sistema pode ser de grande interesse quando a razão C/N presente em águas residuárias for baixa (SCHMIDELL e REGINATTO, 2005, RUIZ *et al.*, 2003).

Para se conseguir atingir a nitrificação parcial e a eliminação de nitrogênio via nitrito, faz-se necessário reduzir a atividade das bactérias oxidadoras de nitrito, isto é, as do gênero *Nitrobacter*, mas não reduzir a atividade das bactérias oxidadoras de amônia (*Nitrosomonas*). Deste modo, a oxidação do amônio é interrompida em nitrito, permitindo apenas a ação das bactérias oxidadoras de amônio, as quais pertencem predominantemente ao gênero *Nitrosomonas* (RUIZ *et al.*, 2003).

Existem diversas possibilidades para selecionar apenas as bactérias responsáveis pela oxidação de amônio, inibindo as oxidadoras de nitrito. Tal tarefa pode ser conseguida assegurando condições favoráveis somente para o desenvolvimento de *Nitrosomonas*.

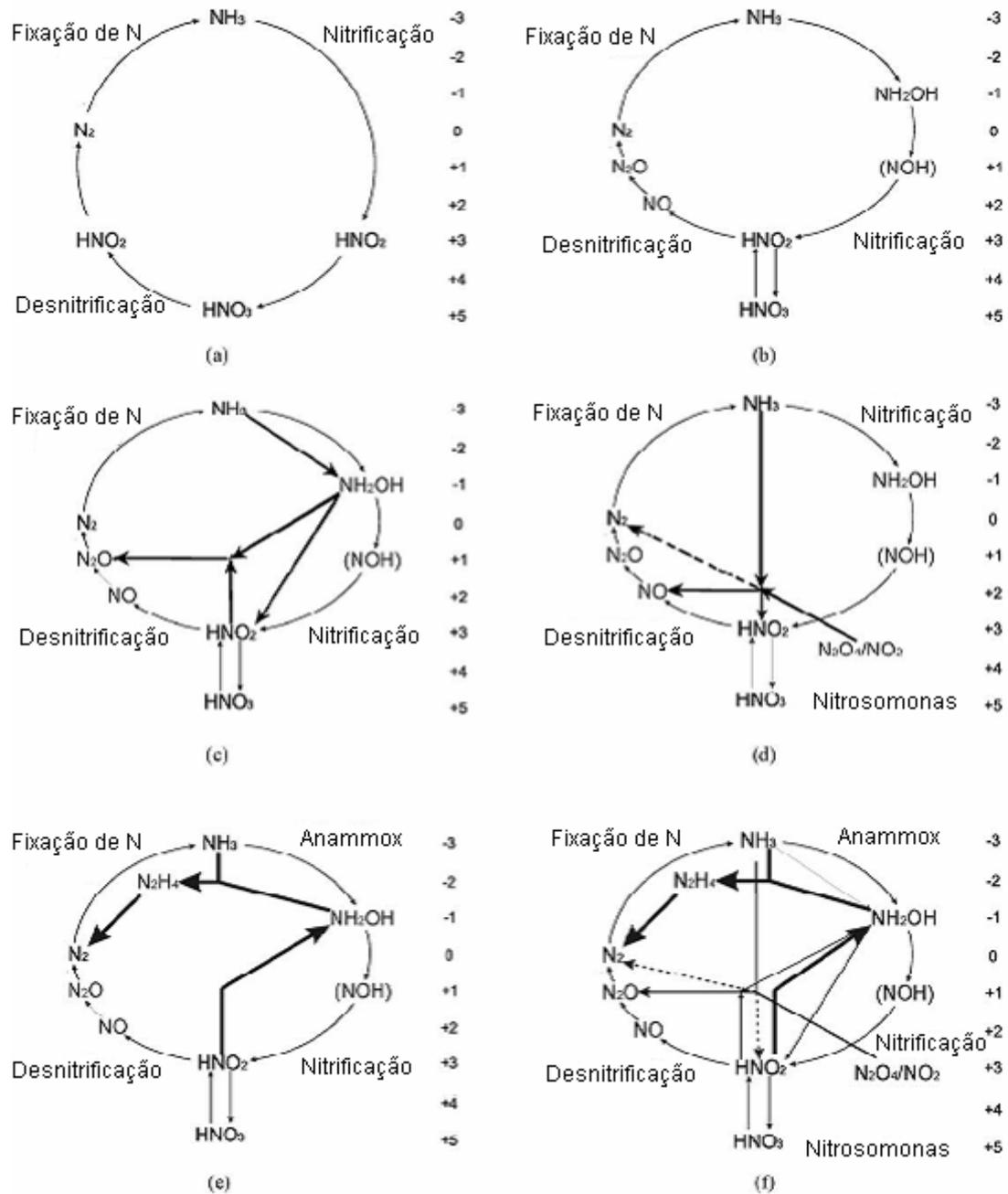


Figura 6: Ciclo do nitrogênio: (a) Ciclo do nitrogênio clássico, (b) Processo SHARON, (c) Desnitrificação aeróbica ou desamonificação aeróbica por *Nitrosomonas*, (d) Desnitrificação anaeróbica por *Nitrosomonas*, (e) Oxidação anaeróbica de amônia e (f) Ciclo global do Nitrogênio (adaptado de AHN, 2006).

A Tabela 1 representa expressões cinéticas usualmente recomendadas para representar o crescimento da biomassa nitrificante. Vale ressaltar que os coeficientes cinéticos são dependentes da temperatura, embora as relações não estejam descritas nas expressões por simplicidade.

Tabela 1: Expressões cinéticas para bactérias oxidadoras de amônia e bactérias oxidadoras de nitrito (WIESMANN apud RUIZ *et al.*, 2003).

Grupo microbiano	Expressão cinética
Bactérias oxidadoras de amônia	$\mu = \mu_{\max} \frac{ NH_4^+ }{K_{SH} \cdot e^{(A_E/T)} 10^{-pH} + NH_4^+ + \frac{ NH_4^+ ^2}{K_{IH} \cdot e^{(A_E/T)} 10^{-pH}}} \frac{ O_2 }{K_{O_2} + O_2 }$
Bactérias oxidadoras de nitrito	$\mu = \mu_{\max} \frac{ NO_2^- }{K_{SH} \cdot e^{(A_E/T)} 10^{-pH} + NO_2^- + \frac{ NO_2^- ^2}{K_{IH} \cdot e^{(A_E/T)} 10^{-pH}}} \frac{ O_2 }{K_{O_2} + O_2 }$

μ : Velocidade específica de crescimento; μ_{\max} : Velocidade específica máxima de crescimento; K_{SH} : coeficiente de saturação para o substrato não ionizado; K_{IH} : coeficiente de inibição para o substrato não ionizado; K_{O_2} : coeficiente de saturação do oxigênio; $|NH_4^+|$: concentração de amônia; $|NO_2^-|$: concentração de nitrito; $|O_2|$: concentração de OD; $e^{(A_E/T)}$: constante de equilíbrio para a dissociação dos substratos, onde A_E é a energia de ativação e T é a temperatura absoluta.

Pode-se depreender que cada parâmetro presente nas expressões (concentração de substrato, temperatura, pH e o OD) afetam a atividade microbiana de forma distinta a outros parâmetros, em virtude do valor de cada constante ser diferente. Embora presente entre as variáveis das equações, a concentração de substrato não é um parâmetro operacional pois se identifica como a variável objetivo do tratamento (RUIZ *et al.*, 2003).

O pH afeta a concentração de substrato em ambas as etapas da nitrificação, face à modificação do equilíbrio ácido-base. Elevando-se o pH, por exemplo, maiores concentrações de amônia livre estarão presentes no meio, o que pode permitir a inibição de *Nitrobacter*, que é mais sensível a essa substância. (SCHMIDELL e REGINATTO, 2005). Entretanto, a estratégia de controlar a ação destas bactérias apenas pelo pH e pela presença de amônia livre pode não atingir o sucesso almejado (RUIZ *et al.*, 2003; SCHMIDELL e REGINATTO, 2005).

A temperatura afeta a taxa de crescimento das bactérias nitrificantes de diferentes maneiras. Para temperaturas acima de 25 °C, *Nitrosomonas* é mais ativo que *Nitrobacter*, notadamente quando se comparam as velocidades específicas máximas de

crescimento. Em temperaturas mais elevadas pode-se ainda selecionar as bactérias oxidadoras de amônia através do “wash out” de células em processo de fluxo contínuo, cujas vazões específicas de alimentação superem a velocidade específica de crescimento das oxidadoras de nitrito (SCHMIDELL e REGINATTO, 2005). Embora a temperatura seja um dos parâmetros que propiciem o processo de seleção da linhagem de *Nitrosomonas*, há um entrave de caráter econômico relacionado ao fato de que este parâmetro não é facilmente modificável e controlável em reatores em escala industrial. Desta maneira, o pH e o OD inserem-se entre as principais variáveis manipuladas em tais sistemas (RUIZ *et al.*, 2003).

Outro parâmetro que pode ser modificado é a concentração de oxigênio dissolvido. *Nitrobacter* é mais sensível a baixas concentrações de oxigênio dissolvido no meio, fazendo com que a limitação de oxigênio seja uma alternativa interessante para a geração de nitrito e inibição das oxidadoras deste composto.

RUIZ *et al.* (2003) determinaram as melhores condições para a nitrificação parcial, com acúmulo de nitrito, em uma água residuária sintética com alta concentração de amônia, objetivando a diminuição da quantidade total de oxigênio requerida na etapa de nitrificação. Operando um reator de lodo ativado em escala laboratorial, elegeu o pH e o OD como parâmetros operacionais para avaliar a possibilidade de acúmulo de nitrito, sem afetar a remoção global de amônia. Segundo os autores, o pH não foi um parâmetro ideal para propiciar o acúmulo de nitrito, tendo em vista que, enquanto este parâmetro apresentou valores na faixa de 6,45 a 8,95, nitrificação completa até nitrato ocorreu no sistema, e, em valores de pH abaixo de 6,45 e acima de 8,85, ocorreu completa inibição do processo de nitrificação.

De maneira diametralmente oposta, mantendo a concentração de OD no reator em $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$, foi possível acumular mais de 65% do nitrogênio amoniacal na forma de nitrito com conversão de amônia de 98%. Já em concentrações de OD abaixo de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, houve acúmulo de amônia e, em concentrações acima de $1,7 \text{ mg.L}^{-1}$, completa nitrificação até nitrato foi atingida (RUIZ *et al.* 2003).

SHRESTA *et al.* (2001), trabalhando com cultura pura de *Nitrosomonas europaea*, constatou que esta bactéria foi capaz de eliminar nitrogênio a partir de amônio quando submetida a condições anaeróbias. Atingiu-se 80% de remoção quando a concentração de nitrito foi de ordem de 28 mgN.L^{-1} , caindo para 20% quando essa concentração aumentou para 70 mgN.L^{-1} . Vale ressaltar que o nitrito foi adicionado externamente, não consistindo como intermediário do processo. Uma via metabólica

para essa conversão também foi proposta pelos mesmos autores, conforme mostrado na Figura 7.

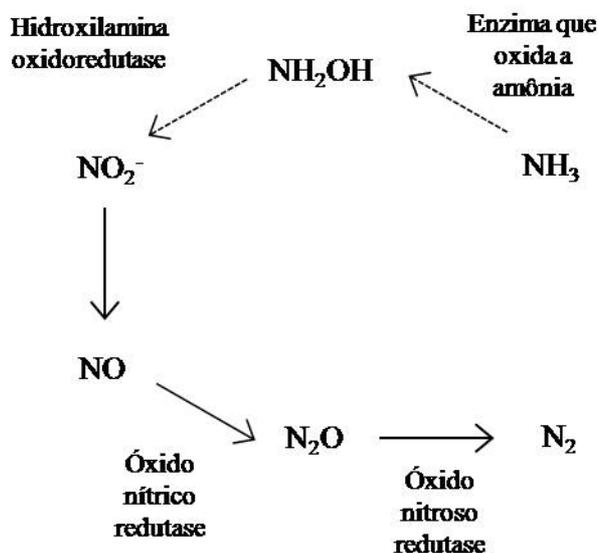


Figura 7: Caminho metabólico proposto para a conversão de amônia em nitrogênio gasoso, por *Nitrosomonas europaea* (SHRESTA *et al.*, 2001).

3.1.5.2 Processo SHARON

O processo SHARON (*Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite*) propõe a eliminação de nitrogênio em um único reator via nitrito. Embora não seja adequado para o tratamento de todos os tipos de águas residuárias, devido à alta dependência com a temperatura, este processo é ideal para a remoção de nitrogênio de efluentes com alta concentração amoniacal (SCHMIDELL e REGINATTO, 2005, AHN, 2006).

Está ligado à seleção de linhagens de *Nitrosomonas* a partir de um inóculo que esteja atuando no processo de nitrificação, em reator contínuo operado com altas vazões específicas de alimentação e temperaturas acima de 25 °C, condições estas capazes de provocar o arraste das bactérias responsáveis pela oxidação do nitrito.

Na proposta original, imaginou-se operar o sistema utilizando aeração intermitente, intercalando períodos nos quais o reator é aerado, provocando a redução do pH com a geração de nitrito, e períodos sem aeração, propiciando condições

anóxicas com adição de fonte externa de carbono e levando o nitrito a N_2 , com conseqüente aumento do pH e produção de alcalinidade, compensando o efeito acidificante da nitrificação. As reações envolvidas poderiam ser representadas segundo as Equações (3.12) e (3.13) (MULDER e KEMPEN, 1997).

- Nitritação



- Desnitritação



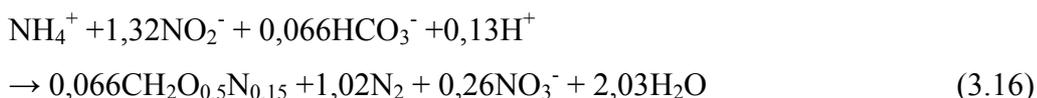
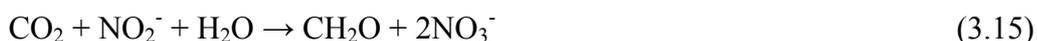
Geralmente, a nitritação é realizada sem retenção de lodo, em um TRH de 1 dia, temperatura que varia na faixa de 30 a 40 °C e valores de pH entre 6,6 e 7. Sob essas condições, o processo de nitrificação é estável, tendo o nitrito como produto final (AHN, 2006).

FUX et al. (2004) determinam que, para a operação em escala industrial, são recomendados reatores CSTR ou RBS com biomassa em suspensão. Baseados em experimentos com reatores de leito móvel com biofilme (MBBR), tanto em escala laboratorial quanto em escala piloto, descreveram que nenhum dos critérios de seleção aplicados como alta carga de amônio, alta concentração de amônia livre ou baixa concentração de OD, levaram à seletiva supressão da oxidação de nitrito. Os mesmos autores ainda afirmaram que a produção de nitrito sem o acúmulo de nitrato em sistemas com biofilme pode não ser confiável, em virtude do controle da idade do lodo ser dificultoso em tais sistemas.

3.1.5.3 Processo Anammox

O processo Anammox (*Anaerobic ammonium oxidation*) é um processo de conversão biológica litoautotrófica, embora não se tenha completo esclarecimento da microbiologia do processo. Os microrganismos responsáveis por esse processo (bactérias do grupo dos *Planctomicetos*), consomem amônia na ausência de oxigênio e possuem uma fisiologia não usual. O processo envolve a oxidação de amônia com nitrito funcionando como acceptor final de elétrons para gerar nitrogênio gasoso (Reação 3.14). Além disso, os microrganismos que estão vinculados a esse processo utilizam

CO₂ como única fonte de carbono (Reação 3.15). A estequiometria do processo Anammox baseada no balanço de culturas enriquecidas está representada na Reação (3.16) (AHN, 2006).



Esta estequiometria indica um crescimento autotrófico limitado, ocasionado processos cujos “*start-up*” são bastante longos para permitir a obtenção de velocidades de processo mais adequadas. A estequiometria descrita propõem um fator de conversão de 0,11 gSSV/gNH₄⁺-N consumido, considerando as células com fórmula mínima CH₂O_{0,5}N_{0,15} (SCHMIDELL e REGINATTO, 2005). Este fator é ainda menor que o observado para a oxidação de amônio a nitrato. O produto principal do processo Anammox é o N₂, embora 10% do nitrogênio alimentado seja convertido em nitrato (AHN, 2006).

Deve-se tomar cuidado ao se operar o processo Anammox, tendo em vista o efeito inibitório imposto ao sistema quando operado na presença de oxigênio, ainda que a inibição seja reversível com a eliminação do inibidor (O₂).

3.1.5.4 Processos SHARON e ANAMMOX acoplados

Como já descrito, a eliminação de nitrogênio pode ser realizada pela oxidação anaeróbia de amônio (Processo Anammox). Entretanto, uma parcela do substrato sob a forma de amônio deve ser oxidada a nitrito (mas não a nitrato), antes que seja alimentado ao processo Anammox. Essa conversão poderia ser realizada pela parte aeróbia do processo SHARON. Desta forma, os dois processos (SHARON e Anammox), poderiam ser acoplados, congregando-os em um processo único.

Um sistema combinado para a remoção de nitrogênio baseada na nitrificação parcial com o processo Anammox tem muitas vantagens. Além de não necessitar a

adição de carbono externa, gera pouca quantidade de lodo e requer menos energia e oxigênio que o processo convencional (AHN, 2006).

Quando os dois processos mencionados são agrupados, o modo operacional do processo SHARON é modificado para a nitrificação parcial (conversão de 55-60% de amônio em nitrito) sem desnitrificação heterotrófica, permitindo condições adequadas para a reação Anammox, que completaria a degradação da amônia e nitrito, gerando nitrogênio gasoso e, em menor proporção, nitrato.

A Figura 8 representa um esquema do processo acoplado SHARON/Anammox proposto por VAN DONGEN *et al.*, 2001 apud SCHMIDELL e REGINATTO, 2005.

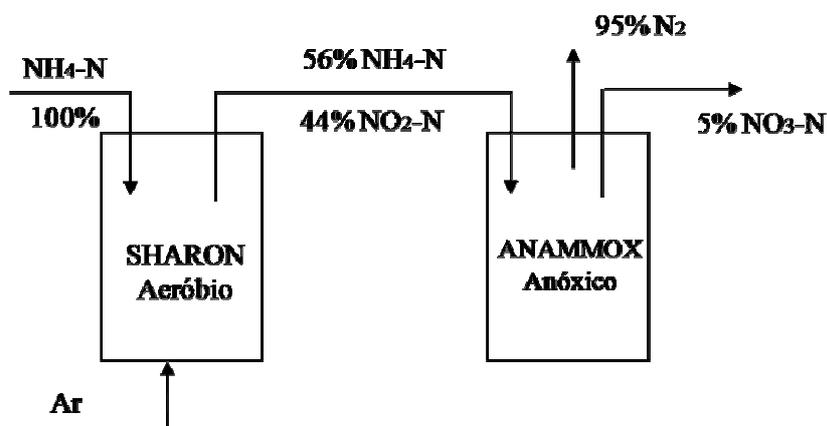


Figura 8: Representação esquemática do processo SHARON/Anammox (VAN DOGEN *et al.*, 2001 apud SCHMIDELL e REGINATTO, 2005).

No processo SHARON/Anammox, praticamente todo o nitrito é degradado e a maior parte do nitrogênio é liberado na forma de N_2 . Pequena parcela do nitrogênio presente no efluente final é atribuída ao nitrato.

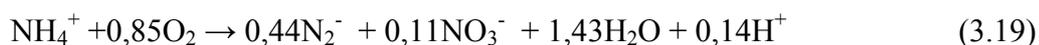
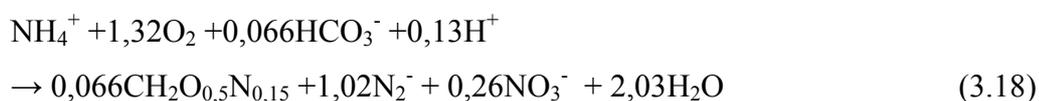
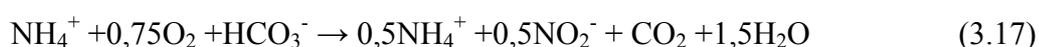
JETTEN *et al.* (1997) reportaram que o processo SHARON-Anammox, quando tratando efluente de digestor, atingiu remoções de nitrogênio amoniacal de 83% quando a carga total de nitrogênio foi em torno de $0.8 \text{ kgN.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$.

3.1.4.5 Processo Canon

O conceito embutido por trás do processo Canon (*Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite*) é também a combinação da nitrificação parcial e reação Anammox, embora esse processo congregue as duas etapas (Equações 3.17-3.19) em um único reator aerado, implicando que os microrganismos aeróbios (*Nitrosomonas*) e

os microrganismos anaeróbios (*Planctomicetos*) atuem em cooperação durante todo o processo (AHN, 2006).

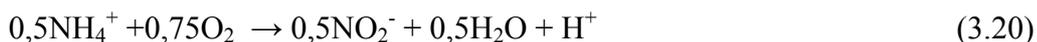
Os microrganismos nitrificantes seriam responsáveis pela oxidação de amônia a nitrito, consumindo boa parte do oxigênio e criando condições anóxicas para o processo Anammox, tendo em vista que as bactérias anaeróbias autotróficas atuantes neste último processo, responsáveis pela conversão de amônia e nitrito em nitrogênio gasoso, são reversivelmente inibidas por baixas concentrações de OD. Desta maneira, uma cooperação simbiótica estaria ocorrendo entre as populações de microrganismos presentes no reator (AHN *et al.*, 2006; SCHMIDELL e REGINATTO, 2005).



3.1.4.6 Processo OLAND

KUAI e VERSTRAETE (1998) apud SCHMIDELL e REGINATTO (2005), mostraram a possibilidade de efetuar a eliminação direta de nitrogênio a partir do amônio, em condições de limitação de OD. Este processo foi denominado “*Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification*”, ou simplesmente processo OLAND.

A chave para este processo é o fornecimento de oxigênio, fazendo-se com que a nitrificação ocorra apenas até o nitrito. Posteriormente, devido às baixas concentrações de OD, o nitrito é consumido para a oxidação de amônio. A limitação do fornecimento de OD ocasiona redução na velocidade específica de respiração celular. O processo OLAND pode ser realizado segundo as Equações (3.20) e (3.21), culminando na Reação global (3.22) (VERSTRAETE e PHILIPS, 1998 apud SCHMIDELL e REGINATTO (2005).



Reação global



A necessidade de se contar com uma cultura enriquecida em *Nitrosomonas* ou uma cultura pura destes microrganismos é crucial para que se consiga parar o processo nitrificante em nitrito (SCHMIDELL e REGINATTO, 2005).

3.2 Reator de leito móvel com biofilme – MBBR

3.2.1 Introdução ao processo MBBR

Nos últimos anos, tem ocorrido um aumento crescente no interesse por processos com biofilmes destinados ao tratamento de águas residuárias municipais e industriais. Existem inúmeras razões para o fato dos reatores com biofilme terem sido preferencialmente adotados em detrimento aos processos de lodo ativado. A forma mais compacta dos reatores com biofilme os tornam mais atraentes, visto que ocupam menos espaço físico, o qual representa um fator crítico em muitas estações de tratamento. Além disso, a biomassa aderida a esses suportes se torna mais especializada à função a que se destina, tendo em vista que o reciclo de lodo não se faz necessário nesses processos, o que possibilita ao lodo estar mantido sempre dentro do reator (ØDEGAARD *et al.*, 1994).

Para uma célula bacteriana, são inúmeras as vantagens de estar contida em um biofilme, particularmente no que se refere à proteção contra agentes agressivos, a exemplo de compostos recalcitrantes presentes nos mais diversos efluentes industriais. Em adição, o conjunto microbiano mostra-se resistente à desidratação, face à alta hidratação da matriz de EPS, e também a predadores, como protozoários.

Diferentes reatores com biofilme podem ser utilizados para a nitrificação, como filtros biológicos de percolação, biofiltros submersos de leito fixo, reatores de leito fluidizado e discos biológicos rotativos. Todos possuem vantagens e desvantagens. O filtro de percolação não possui volume efetivo e falhas mecânicas são frequentes nos

discos rotativos biológicos. Já os reatores de leito fluidizado frequentemente apresentam instabilidade hidráulica, e nos biofiltros submersos de leito fixo é difícil alcançar distribuição uniforme do biofilme na superfície do suporte (RUSTEN *et al.*, 2006; RUSTEN *et al.*, 1995a).

Como forma de superar essas dificuldades, foi desenvolvido o reator de leito móvel com biofilme (“*Moving bed biofilm reactor*”-MBBR). Desenvolvido na Noruega no final dos anos 80 e início dos anos 90 (European Patent nº. 0,575,314, US Patent no. 5,458,779), a tecnologia MBBR vem se consistindo em sucesso comercial, visto que existem mais de 400 plantas de tratamento de águas residuárias de grande escala presentes em 22 países, sem contar as estações menores espalhadas pelo mundo (RUSTEN *et al.*, 2006).

Vale ressaltar que, apesar da grande quantidade de plantas empregando tal tecnologia, a quantidade de estudos a respeito da nitrificação nesses sistemas é pequena quando se compara, por exemplo, com os respectivos estudos aplicando lodos ativados ou reatores em batelada seqüencial.

3.2.2 Princípio de Funcionamento do MBBR

O desenvolvimento do processo MBBR esteve diretamente relacionado à idéia central de congregar, em um único sistema, as melhores características do processo de lodo ativado e as melhores características do processo com biofilmes, deixando de lado as características indesejáveis de cada processo (RUSTEN *et al.*, 2006).

Diferentemente da maioria dos reatores com biofilme, o sistema MBBR utiliza todo o volume útil do reator para o crescimento do consórcio microbiano. Além disso, apresenta algumas vantagens em relação a seus concorrentes. A perda de carga é muito pequena, levando grande vantagem em relação aos sistemas de leito fixo, os quais apresentam perda de carga relativamente alta e podem sofrer entupimento ou colmatação do leito. Contrariamente ao sistema de lodo ativado, o MBBR não necessita de reciclo de lodo, visto que o crescimento da biomassa se dá em suportes que se movem livremente no volume reacional, e que são mantidos no interior do reator com auxílio de uma peneira instalada na saída (RUSTEN *et al.*, 2006).

Outro ponto positivo do sistema MBBR é que, para o tratamento de um dado volume de água residuária, a capacidade deste sistema pode ser menor que a requerida por um processo convencional de lodo ativado, e, como já ressaltado, não há

necessidade de um tanque terciário de sedimentação, nem tampouco de lavagens periódicas. Além disso, reatores já existentes podem ser equipados e adaptados para a configuração MBBR com modificações relativamente pequenas (SALVETTI *et al.*, 2006).

Como qualquer processo, o reator MBBR apresenta algumas desvantagens. Entre elas, encontram-se os custos operacionais relativamente altos, especialmente no que tange ao critério de energia. Em adição, a necessidade de dispositivos que propiciem aeração adequada e a movimentação dos suportes móveis, contribui para o encarecimento do processo.

A tecnologia MBBR pode ser aplicada em sistemas aeróbios, anóxicos ou anaeróbios. A Figura 9 ilustra as configurações possíveis.

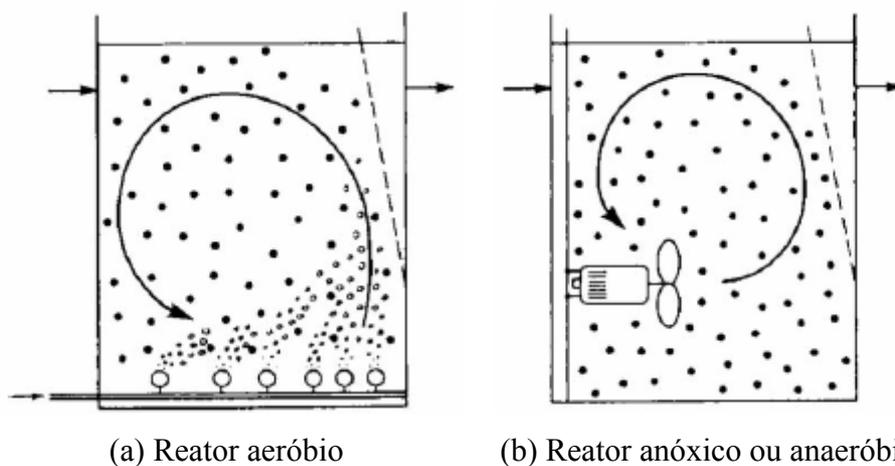


Figura 9: Funcionamento das variantes do processo MBBR (adaptado de RUSTEN *et al.*, 2006).

Nos sistemas aeróbios, a própria aeração é responsável pela movimentação dos suportes. Em contrapartida, em sistemas anóxicos e anaeróbios, faz-se necessário um dispositivo de agitação mecânica para desempenhar tal função. O projeto adequado dos aeradores, no caso dos sistemas aeróbios, e das peneiras, é de fundamental importância para o melhor desempenho do processo MBBR (RUSTEN *et al.*, 2006; ØDEGAARD *et al.*, 1994).

Os suportes mais utilizados têm sido desenvolvidos pela AnoxKaldnes[®]. Feitos de polietileno com densidade de $0,95 \text{ g.cm}^{-3}$, possuem a forma de pequenos cilindros de aproximadamente 10 mm de diâmetro e 7 mm de altura, com uma cruz no interior que divide os suportes em setores circulares e aletas longitudinais na sua superfície externa (SALVETTI *et al.*, 2006; RUSTEN *et al.*, 1998). Os suportes móveis, também

denominados de “*biomedias*”, apresentam-se sob diversos tipos. A Tabela 2 apresenta as características dos menores e mais utilizados suportes. Vale lembrar que está descrita somente a área superficial efetiva por adesão de biofilme de cada tipo de suporte, visto que a biomassa cresce majoritariamente na superfície protegida, inserida dentro dos suportes. A área superficial total transcende enormemente a área superficial efetiva de biofilme (RUSTEN *et al.*, 2006; ØDEGAARD *et al.*, 1994).

Tabela 2: Características de alguns suportes Kaldnes[®] (adaptado de RUSTEN *et al.*, 2006).

	Tipo de suporte Kaldnes [®]		
	K1	K2	K3
Diâmetro nominal (mm)	9,1	15	25
Comprimento nominal (mm)	7,2	15	12
Densidade aparente (kg/m ³)	150	95	100
Área específica superficial (m ² /m ³)*	500	350	500
Área específica superficial a 60% enchimento (m ² /m ³ **)	300	210	300

* Área total teoricamente disponível para adesão microbiana/volume do reator, completamente preenchido com o suporte (leito fixo)

** Área total teoricamente disponível para adesão microbiana (60% leito)/volume do reator

A Figura 10 ilustra os suportes descritos na Tabela 2.

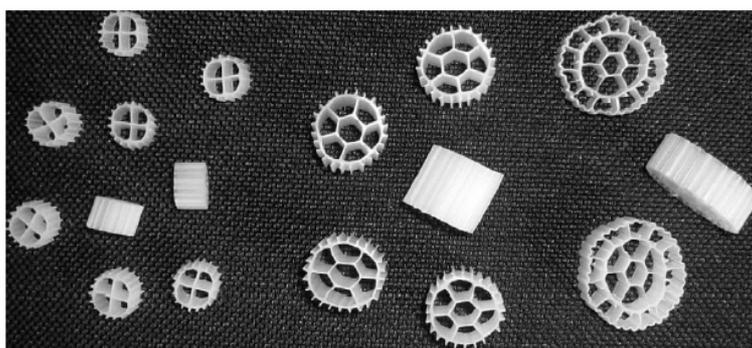


Figura 10: Suportes Kaldnes[®] empregados no sistema MBBR. Da esquerda para direita, os tipos K1, K2 e K3 (RUSTEN *et al.*, 2006).

Uma importante vantagem do sistema MBBR é que a fração de enchimento dos suportes (razão entre o volume ocupado pelos suportes (leito estático) e o volume total

do reator) pode ser alterada conforme desejado, embora sejam recomendadas frações de enchimento menores que 70%, a fim de permitir boas condições de mistura e propiciar boa movimentação dos suportes sem problemas hidrodinâmicos (RUSTEN *et al.*, 2006; SALVETTI *et al.*, 2006).

Se a planta de tratamento necessita maior capacidade, em virtude do aumento da carga, pode-se adicionar mais suportes móveis ao reator, aumentando dessa maneira a área superficial (RUSTEN *et al.*, 1995). Se a área específica de leito do suporte for de $500 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, e a fração de enchimento for de 50%, a área superficial disponível para o crescimento do biofilme é de $250 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ do reator (SALVETTI *et al.*, 2006).

De maneira similar a qualquer processo com biofilme, a difusão dos compostos para dentro e para fora do biofilme tem um papel chave no sistema MBBR, particularmente devido ao fato de que a transferência de massa envolvida em tais sistemas está diretamente vinculada aos efeitos difusivos. Na verdade, a maioria das características atribuídas ao crescimento microbiano em biofilmes pode ser explicada invocando fenômenos de transferência (RUSTEN *et al.*, 2006; STEWART, 2003).

Em sistemas com biomassa em suspensão, o transporte de solutos do meio líquido para a célula é um processo relativamente rápido, não consistindo na etapa limitante do bioprocessamento que ocorre na célula. Em contrapartida, agregados microbianos presentes nos biofilmes são ambientes densamente empacotados, onde o fluxo de líquido é limitado (STEWART, 2003). Em agregados microbianos relativamente espessos, as distâncias difusionais são suficientemente grandes para que o transporte de solutos para o interior das células microbianas se torne lento quando comparado às cinéticas de biodegradação. Diante dessas circunstâncias, a possibilidade de que gradientes de concentração de solutos possam vir a se estabelecer no biofilme é um fato a considerar (XAVIER, *et al.*, 2003).

Sendo assim, a espessura efetiva de biofilme, isto é, a profundidade do biofilme na qual os substratos penetram, possui grande relevância. Tendo em vista que a profundidade do biofilme deve ser menor que $100 \mu\text{m}$ para que a penetração de substrato seja completa, o biofilme ideal deve ser fino e distribuído uniformemente na superfície do suporte. Para atingir tais características, a turbulência no reator dota-se de fundamental importância, tanto para o transporte dos substratos para o biofilme quanto para a manutenção de uma pequena espessura de biofilme, por ação das forças de cisalhamento (RUSTEN *et al.*, 2006).

Neste contexto, TAVARES *et al.* (1995), operando um sistema de leito fluidizado trifásico, verificaram que a velocidade superficial do ar influencia no acúmulo de biofilme em um suporte polimérico esférico de 2,7 mm de diâmetro e densidade equivalente a 1180 kg.m^{-3} . Empregando efluente sintético e aplicando uma carga orgânica de $8 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, verificaram que o acúmulo de biofilme no suporte decresceu com o aumento da velocidade do ar, que variou na faixa de 0-20 m.h^{-1} , embora a eficiência de remoção de DQO não tenha sofrido modificação.

Segundo RUSTEN *et al.* (2006), devido a efeitos difusivos em sistemas com biofilme, as taxas de nitrificação são fortemente dependentes da concentração de nitrogênio amoniacal e de oxigênio dissolvido. Normalmente, o oxigênio será limitante em altas concentrações de nitrogênio amoniacal. Em contrapartida, o nitrogênio amoniacal ocupará o posto de limitante da reação quando estiver em baixas concentrações.

3.2.3 Aplicações do MBBR na remoção de nitrogênio amoniacal (nitrificação)

A nitrificação em MBBRs tem sido estudada tanto utilizando águas residuárias sintéticas quanto águas residuárias municipais. Como qualquer processo com biofilme, as taxas de nitrificação são influenciadas pela carga orgânica aplicada, concentração de oxigênio dissolvido no reator, concentração de nitrogênio amoniacal, temperatura, pH e alcalinidade (RUSTEN *et al.*, 2006).

HEM *et al.* (1994) aplicaram o sistema MBBR para estudar a nitrificação, tanto em escala laboratorial, utilizando efluente sintético, quanto em escala piloto, utilizando como alimentação efluente primário ou secundário. Os resultados mostraram que, quando a alcalinidade está presente em excesso e não há presença de matéria orgânica, tanto o íon amônio quanto a concentração de oxigênio dissolvido podem ser limitantes da taxa de nitrificação. O íon amônio deixou de ser limitante quando a razão concentração de oxigênio/concentração de amônio foi menor que aproximadamente $3 \text{ gO}_2/\text{gNH}_4\text{-N}$, passando o oxigênio a exercer tal posto. A concentração de OD exerceu grande influência no processo nitrificante, nas condições em que esse gás foi limitante da taxa de reação. Desta forma, a taxa de nitrificação foi representada por uma função de primeira ordem em relação à concentração de oxigênio (HEM *et al.*, 1994).

Foi observado também que o aumento da carga orgânica ocasionou o decréscimo na taxas de nitrificação. Quando a carga orgânica excedeu $5 \text{ gDBO}_7.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$,

a nitrificação se tornou insignificante. Com alimentação consistindo de efluente secundário, taxas de nitrificação de 0,7-1,0 $\text{gNO}_x\text{-N.m}^{-2}\text{d}^{-1}$ foram atingidas em concentrações de oxigênio dissolvido entre 4,5 e 5 $\text{gO}_2\text{.m}^{-3}$ (HEM *et al.*, 1994).

Para se ter uma idéia da grande influência do material orgânico presente no sistema e a inter-relação entre concentração de nitrogênio amoniacal, oxigênio dissolvido e matéria orgânica, HEM *et al.* (1994) observaram uma taxa de remoção de 1 $\text{gNH}_4\text{-N.m}^{-2}\text{.d}^{-1}$ quando o sistema foi submetido a uma carga orgânica correspondendo a 1 $\text{gDBO}_5\text{.m}^{-2}\text{.d}^{-1}$ e concentração de OD equivalente a 5 mg.L^{-1} . Com o aumento da carga orgânica para 3 $\text{gDBO}_5\text{.m}^{-2}\text{.d}^{-1}$, seria necessário uma concentração em torno de 8 mg.L^{-1} de OD para alcançar a mesma taxa de remoção de $\text{NH}_4\text{-N}$ (HEM *et al.*, 1994).

RUSTEN *et al.* (1995a) estudaram a nitrificação de uma água residuária previamente tratada e de uma água residuária bruta, em um sistema com recirculação e pré-desnitrificação, inserido em uma planta piloto com suportes dotados de 310 $\text{m}^2\text{.m}^{-3}$ de área superficial. Nestas condições, as taxas máximas de nitrificação atingidas com a água residuária pré-tratada foram 20 a 25% maiores em comparação com as respectivas taxas obtidas com a água residuária bruta no sistema com recirculação.

HEM *et al.* (1994) demonstraram que a taxa de reação intrínseca em um sistema MBBR não é somente influenciada pelas concentrações e cargas de substratos presentes em um dado momento, mas também sofre influência do histórico do biofilme, isto é, das condições sob as quais o sistema foi submetido anteriormente. Foi verificado que quando o biofilme foi aclimatado com alta carga de nitrogênio amoniacal, a taxa de nitrificação obtida no estado estacionário foi aproximadamente duas vezes maior em comparação com a respectiva taxa obtida quando o biofilme foi aclimatado com baixas cargas de nitrogênio amoniacal.

RUSTEN *et al.* (1995) observaram também que, sob condições de limitação de oxigênio, o efeito da temperatura no processo nitrificante foi insignificante na faixa de temperatura compreendida entre 7 e 18 °C, em virtude do aumento da concentração de OD em baixas temperaturas, isto é, a perda de eficiência do processo com a diminuição da temperatura foi contrabalançada pelo aumento do nível de OD. Para se ter uma idéia, foram atingidas taxas de nitrificação que variaram de 300 a 400 $\text{gNH}_4\text{-N.m}^{-3}\text{.d}$ a 10 °C.

RUSTEN *et al.* (1995a) também avaliaram a transição da limitação da taxa de nitrificação ocasionada pela concentração de nitrogênio amoniacal para limitação ocasionada pelo OD. Quando presente em concentração equivalente a 2 mg.L^{-1} , o oxigênio tornou-se limitante para concentrações de amônio maiores que 0,5 $\text{mgNH}_4\text{-}$

N.L⁻¹. Em contrapartida, quando a concentração de oxigênio foi equivalente a 6 mg.L⁻¹, a transição da limitação pelo amônio para limitação pelo oxigênio ocorreu quando o amônio atingiu a concentração de 1,7 mgNH₄-N.L⁻¹.

Segundo PASTORELLI *et al.* (1997), a nitrificação em MBBRs pode ser operada em processos multi-estágios, a fim de se alcançar um progressivo enriquecimento em microrganismos autotróficos. Nos primeiros estágios, ocorrerá limitação por oxigênio, em grande parte atribuída à competição entre microrganismos heterotróficos e autotróficos. A relação linear entre as taxas de nitrificação e de consumo de oxigênio dissolvido implica em alto consumo energético na aeração do processo. Entretanto, o processo nitrificante pode ser controlado pelo aumento da concentração de oxigênio dissolvido em altas cargas de amônia ou em baixas temperaturas. Nos últimos estágios é provável que a concentração de amônia se torne a etapa limitante do processo, e não mais o OD. Desta maneira, menores taxas de nitrificação são atingidas nestes estágios.

Seguindo nessa direção, PASTORELLI *et al.* (1997) estudaram a nitrificação em um MBBR de fluxo contínuo, constituindo de três estágios. Os testes de nitrificação foram realizados em concentrações menores que 2,6 mgNH₄⁺-N.L⁻¹ e também em concentrações acima de 4,0 mgNH₄⁺-N.L⁻¹. Na primeira situação (2,6 mgNH₄⁺-N.L⁻¹), três diferentes situações puderam ser observadas. A primeira situação, correspondendo a cargas de nitrogênio amoniacal menores que 0,8 gNH₄⁺-N.m⁻².d⁻¹, permitiu a obtenção de taxas de nitrificação de 0,47 gNH₄⁺-N.m⁻².d⁻¹. A segunda, correspondendo a cargas de nitrogênio amoniacal entre 0,8 e 1,4 gNH₄⁺-N. .m⁻².d⁻¹, propiciou a obtenção de taxa de nitrificação de 1,07 gNH₄⁺-N.m⁻².d⁻¹ (PASTORELLI *et al.*, 1997).

A condição representada por cargas menores que 0,8 gNH₄⁺-N/m² (cargas baixas) não mostraram nenhum aumento na taxa de nitrificação com o aumento da concentração de oxigênio dissolvido. Desta forma, pôde-se inferir que não ocorreram problemas de limitação difusiva. Já para cargas entre 0,8 e 1,4 gNH₄⁺-N.m⁻².d⁻¹ (cargas altas), de maneira diametralmente oposta à situação de cargas de nitrogênio amoniacal baixas, a penetração do oxigênio no biofilme não é total, sendo a taxa de nitrificação influenciada pela concentração de oxigênio. Para concentrações de nitrogênio amoniacal acima de 4,0 mgNH₄⁺-N.L⁻¹, a difusão no filme líquido também constituiu a etapa limitante do processo. É interessante ressaltar que, para concentrações de OD abaixo de 2-3 mgO₂.L⁻¹, não ocorreu nitrificação (PASTORELLI *et al.*, 1997).

RODGERS e XIN-MIN (2004) avaliaram o desempenho de um sistema composto de seis reatores de leito móvel verticais com biofilme, com altas taxas de recirculação entre os mesmos, destinados à remoção biológica de nitrogênio. Foi utilizado efluente sintético cuja concentração de N-NH_4^+ variou entre 75 e 136 mg.L^{-1} e DQO em torno de 600 mg.L^{-1} . Os quatro últimos tanques da série eram aeróbios, e os dois primeiros eram anóxicos. A remoção do material orgânico, avaliada em termos de DQO bruta, atingiu índices de 94-96%, e a remoção global de nitrogênio variou de 77 a 88%. Nos reatores anóxicos, a eficiência de desnitrificação variou de 94 a 98%, tendo a taxa de desnitrificação por área de suporte apresentado valores que variaram na faixa de 2,9-3,8 $\text{gN-NO}_3^- \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. O percentual de nitrificação nos tanques aeróbios apresentou índices maiores que 95%. Neste caso, a taxa máxima por unidade de área de suporte variou de 1,3 a 1,8 $\text{gN-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

3.3 Reator de batelada seqüencial – RBS

3.3.1 Introdução ao RBS

Embora o uso de reatores com operação intermitente (batelada), também denominados reatores de batelada seqüencial (RBS), tenha se iniciado há décadas, foi a partir do início da década de 80 que essa tecnologia tornou-se mais difundida e aplicada no tratamento dos mais diversos efluentes. O melhor conhecimento desse processo, o desenvolvimento de uma instrumentação mais robusta e a utilização de sistemas de controle automático por microprocessadores, impulsionaram o uso dos RBS. Recentemente, face à crescente preocupação quanto ao lançamento de nutrientes nos corpos receptores, os RBS têm apresentado modificações para que possam alcançar a nitrificação, desnitrificação e remoção biológica de fósforo (VON SPERLING, 1996).

3.3.2 Princípio de funcionamento e aplicações

O processo de lodos ativados com operação intermitente, incorpora todas as unidades, processos e operações associados ao tratamento tradicional de lodos ativados (decantação primária, oxidação biológica e decantação secundária) em um único tanque. Desta maneira, os processos e operações passam a ser seqüências no tempo, e não unidades separadas como ocorre nos processos convencionais de regime contínuo.

Como todas as etapas do tratamento ocorrem em apenas um reator, ciclos de operação com tempos de duração definidos são estabelecidos. A biomassa permanece no reator durante todos os ciclos, dispensando-se assim o uso de decantadores externos. VON SPERLING (1996) define que os ciclos normais de tratamento do RBS são:

- *Enchimento*

No enchimento ocorre a entrada do efluente bruto e do substrato para a atividade microbiana. O enchimento pode incluir diversas fases de operação e está sujeita a vários modos de controle, denominados enchimento estático, enchimento com mistura e enchimento com reação.

O enchimento estático, como é o caso deste trabalho, envolve a introdução do efluente a ser tratado sem mistura ou reação, sendo este tipo de operação mais comum em estações destinadas à remoção de nutrientes (WILDERER *et al.*, 1997). Este tipo de enchimento resulta no mínimo de energia despendida e alta concentração de substrato até o final do enchimento (VON SPERLING, 1996).

A mistura e a reação são efetuadas na etapa de enchimento com reação. Vale lembrar que o sistema pode alternar as diversas formas de enchimento (enchimento estático, com mistura, e com reação).

- *Reação*

O estágio de reação tem a finalidade de completar as reações iniciadas durante o enchimento. Esta etapa pode compreender mistura do líquido presente no reator, aeração, ou ambos. De forma semelhante ao ciclo de enchimento, os processos podem requerer ciclos alternados de aeração, propiciando condições anóxicas/anaeróbias e aeróbias (VON SPERLING, 1996, WILDERER *et al.*, 1997).

A duração da fase de reação pode ser controlada por temporizadores, pelo nível de líquido ou pelo grau de tratamento desejado. Dependendo da quantidade e duração da aeração durante o estágio de enchimento, pode ou não ocorrer uma fase de reação específica (VON SPERLING, 1996).

- *Sedimentação*

Como o próprio nome diz, nesta etapa ocorre a sedimentação e a separação dos sólidos em suspensão do efluente tratado. Sua operação é análoga a de um decantador secundário em uma estação de tratamento de efluentes convencional. A sedimentação em um sistema intermitente pode ter uma eficiência superior a de um decantador de regime contínuo em virtude do maior tempo de repouso do líquido no sistema batelada, sem interferência de entrada e saída de líquidos (VON SPERLING, 1996).

- *Descarte do efluente tratado*

O descarte do efluente tratado clarificado é realizado na etapa de esvaziamento do reator, sendo esta etapa efetuada através de vários mecanismos, entre os quais os mais comuns consistem em vertedores flutuantes ou ajustáveis (VON SPERLING, 1996).

- *Repouso*

A fase terminal é denominada de repouso, que é utilizada apenas em aplicações com vários tanques. Neste estágio ocorre o ajuste de ciclos e a remoção do lodo excedente. Similarmente aos processos convencionais de fluxo contínuo, a quantidade e a frequência de descarte do lodo são estabelecidas em função dos requisitos de performance (VON SPERLING, 1996).

A Figura 11 ilustra de forma esquemática os ciclos operacionais do RBS.

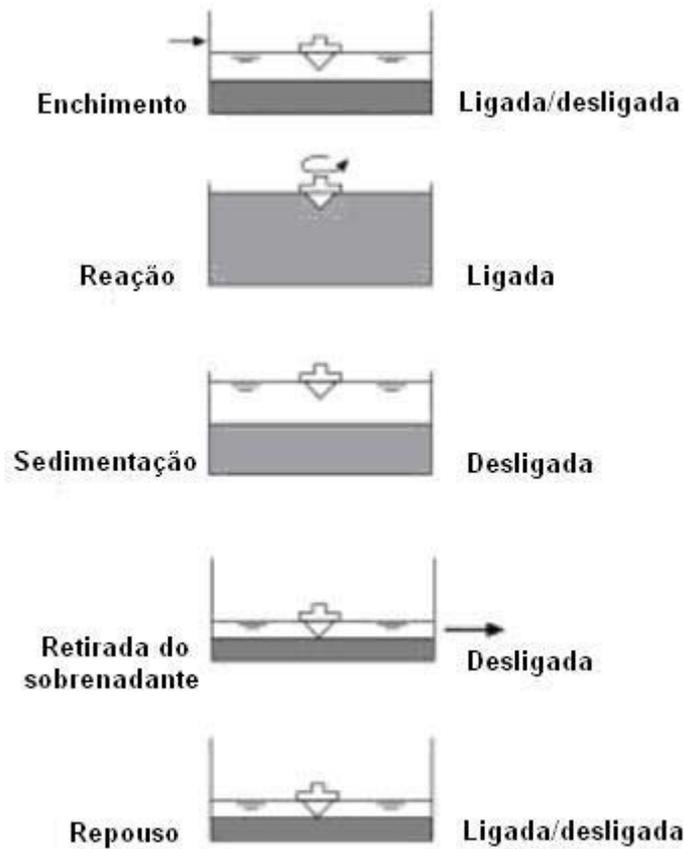


Figura 11: Ciclos de operação do RBS (adaptado de VON SPERLING, 1996).

A duração de cada ciclo pode ser alterada em função das variações de carga alimentada ao sistema, dos objetivos operacionais de tratamento e das características do efluente e da biomassa (VON SPERLING, 1996).

É comum a operação de dois ou mais reatores de batelada seqüencial em paralelo, cada um em diferentes etapas do ciclo operacional, especialmente em sistemas nos quais a vazão é contínua ao longo de todo o dia. Já em estações que recebem despejos de forma intermitente, um reator às vezes é suficiente.

Quando comparado aos sistemas de lodos ativados de fluxo contínuo, o fluxograma do processo é bastante simplificado, tendo em vista a eliminação de diversas unidades. Além disso, a construção simplificada, facilidade de colocação de equipamentos com instalações relativamente simples e a boa decantabilidade do lodo tornam o sistema RBS mais atraente do ponto de vista operacional. A flexibilidade do processo é outra característica fundamental dos processos descontínuos, nos quais se consegue o ajuste do tempo dos ciclos através da mudança do tempo das fases, tudo

podendo ser programado através de um controlador automático do sistema. Assim, os RBS são dotados de relativa simplicidade para o equacionamento de problemas provenientes de grandes variações de carga (WILDERER *et al.*, 1997).

3.3.3 Aplicações do RBS na remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes salinos

Neste item, serão apenas citados alguns trabalhos que utilizaram o sistema RBS para fins de nitrificação de efluentes contendo altos índices de salinidade. Uma abordagem mais completa foi descrita no item 3.1.2.3.3, no qual foi colocado em destaque o assunto relativo à nitrificação de efluentes salinos.

A Tabela 3 apresenta alguns autores que desenvolveram trabalhos vinculados à utilização do sistema RBS aplicados à nitrificação de efluentes salinos.

Tabela 3: Trabalhos utilizando RBS para fins de nitrificação de efluentes salinos.

Autor/ano	Concentração salina
UYGUR e KARGI (2004b)	0 a 6% (m/v)
UYGUR (2006)	0 a 6% (m/v)
INTRASUNGKHA <i>et al.</i> (1999)	0,03-0,2% de NaCl
ABU-GHARARAH e SHERRARD (1993)	0,4% sal
MOUSSA <i>et al.</i> (2006)	0 a 10 gCl ⁻ .L ⁻¹
MOUSSA <i>et al.</i> (2006)	40 gCl ⁻ .L ⁻¹

3.4 Características da indústria química geradora do efluente e sistema de tratamento

O efluente utilizado neste trabalho foi oriundo principalmente de um complexo industrial situado na cidade de Belford Roxo, Rio de Janeiro. O complexo em questão é basicamente formado pelas empresas Bayer S.A. e Bayer CropScience Ltda. O tratamento dos efluentes gerados por essas indústrias é de responsabilidade da Tribel S.A., que congrega a estação de tratamento. Esta estação também recebe efluentes

oriundos de outras indústrias, embora a maior parte do efluente a ser tratado seja proveniente do complexo industrial da Bayer.

Uma breve descrição do principal complexo gerador do efluente (Bayer S.A e Bayer CropScience) e da estação de tratamento (Tribel S.A) é feita a seguir.

3.4.1 Bayer S.A.

A unidade produtiva da Bayer S.A é responsável pela fabricação de produtos químicos da linha de poliuretanos. Esta, por sua vez, é constituída por três unidades de fabricação: Anilina, Poliuretanos Multipropósitos (PU-M) e Metileno difenildiisocianato (MDI) (BREIA, 2006).

A seqüência produtiva para a geração dos poliuretanos está presente na Tabela 4.

Tabela 4: Seqüência produtiva para a geração de poliuretanos (BREIA, 2006).

Unidade	Principais produtos	Forma de Produção
Anilina	Anilina	A partir do nitrobenzeno
MDI	MDA (metileno difenilamina)	A partir da anilina e formol
MDI	MDI (metileno difenildiisocianato)	A partir do MDA e do fosfogênio, gerando HCl como subproduto
PU-M	PU-M (monômero de poliuretano)	Formado pela reação do MDI com um álcool
PU-M	PU (poliuretano)	Formado pela polimerização do seu monômero

A planta de produção de óleo de anilina compreende as fábricas de hidrogênio, monóxido de carbono, nitrobenzeno e anilina. Por sua vez, a MDI é composta pelas unidades CO, MDA, MDI, MDI-Puro e estação de cloreto. A PU-M é responsável pela fabricação de poliuretanos (polióis, polióis formulados e isocianatos modificados) e de

tintas e vernizes (isocianatos alifáticos). Desemulsificantes específicos para a indústria de petróleo também são produzidos nesta última unidade (BREIA, 2006).

3.4.2 Bayer CropScience Ltda

A Bayer CropScience é responsável pela fabricação de defensivos agrícolas e produtos veterinários. As principais formulações têm como base os compostos organofosforados, e a maioria dos produtos finais é obtida pela mistura de seus princípios ativos e coadjuvantes.

A composição da corrente residuária da Bayer CropScience apresenta grande variação na sua composição, em virtude do grande número de produtos manufaturados. Entre eles incluem-se inseticidas, fungicidas, acaricidas e herbicidas para a maioria das culturas agrícolas, como também ectoparasiticidas para animais de grande porte e domésticos. Tais produtos podem ser classificados em vários grupos químicos: fosforados, carbamatos, triazóis e piretróides. Os defensivos agrícolas produzidos são constituídos de vários princípios ativos. Entre os mais utilizados estão triadimenol, imidacloprid, dissulfoton, metamidofós, paration metílico, tebuconazole, atrazina e metolacloclor (BREIA, 2006).

A linha de processamento da Bayer CropScience engloba basicamente processos de misturas, não havendo reações químicas. Desta maneira, não há formação de subprodutos de reação, e o efluente a ser descartado é formado por sobras e perdas de componentes dos produtos formulados (BREIA, 2006).

3.4.3 Tribel S.A.

O tratamento final dos efluentes gerados pela Bayer S.A. e pela Bayer CropScience fica a cargo da Tribel S.A, que possui um sistema integrado de proteção ambiental composto basicamente de uma estação de tratamento de despejos industriais (ETDI), incinerador de resíduos, aterro industrial classe I e laboratório ambiental.

A Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI) está ilustrada na Figura 12. Por meio de canais aéreos independentes (biocanais), os efluentes gerados no complexo industrial são direcionados para uma caixa de recolhimento, sendo posteriormente enviados para o tratamento na ETDI. Os efluentes oriundos da produção

de defensivos agrícolas, em função de suas características particulares, são segregados em contêineres antes de serem enviados à ETDI (BREIA, 2006).



Figura 12: Estação de Tratamento de Resíduos Industriais (ETDI) (Fonte: TRIBEL S.A.).

O tratamento é composto por processos físico-químicos e biológicos, englobando basicamente as seguintes etapas:

- Recolhimento e equalização dos efluentes oriundos do complexo em tanques de equalização, onde ocorre a homogeneização dos efluentes por injeção de ar;
- Ajuste de pH com NaOH e H₂SO₄;
- Decantadores primários, que retêm os sólidos suspensos contidos no afluente e os sólidos gerados durante o ajuste de pH;
- Biodegradação dos poluentes do efluente em reatores biológicos de lodo ativado;
- Decantação secundária em decantadores cônicos, separando o efluente tratado do lodo ativado.

A Figura 13 representa o diagrama de blocos da ETDI, contendo todas as etapas do processo de tratamento.

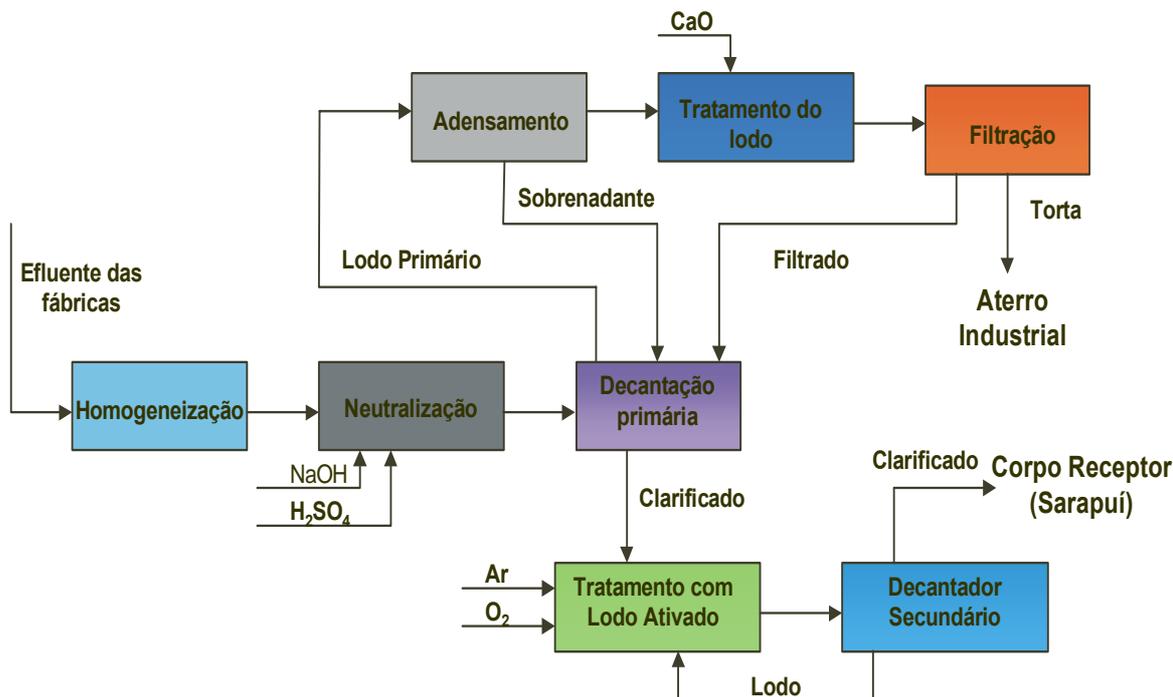


Figura 13: Diagrama de blocos da ETDI (adaptado de BREIA, 2006).

O efluente gerado pela Bayer S.A e Bayer CropScience é altamente complexo e apresenta quantidades significativas de materiais orgânicos solúveis recalcitrantes, tendo em vista a grande quantidade de produtos químicos, operações unitárias e transformações químicas envolvidas nas etapas de produção. A grande variabilidade na sua composição aliada à recalcitrância de alguns compostos contribui decisivamente para o aumento de sua complexidade. Características como alta salinidade, temperatura elevada e, algumas vezes, toxicidade, são algumas das apresentadas pelo efluente direcionado à estação de tratamento (COSTA, 2002).

Apontada como uma das características marcantes do efluente, a variabilidade é oriunda da enorme quantidade de produtos fabricados e da maior saída de alguns produtos específicos em detrimento a outros, de acordo com a época do ano. Este último fator está diretamente vinculado ao plantio de determinados produtos agrícolas em determinadas épocas do ano, fazendo com que a utilização dos defensivos agrícolas destinados a esses produtos esteja fortemente ligada à sazonalidade (Lima, 2002).

Algumas das correntes enviadas à ETDI, com suas respectivas características estão presentes na Tabela 5.

Tabela 5: Correntes líquidas direcionadas à ETDI (Fonte: LIMA, 2002).

Corrente	Características
CO	Geração de cinzas, eventual toxicidade
Anilina	Alta DQO, eventual toxicidade, representada por nitrofenóis
MDI (metileno difenildiisocianato e MDA (metileno difenilamina)	Alta DQO, eventual toxicidade relacionada à qualidade do coque utilizado durante a produção de CO, alta concentração de cloreto
PU-M	Alta DQO
Central de Energias	Zinco, sem carga orgânica
Bayer CropScience Ltda	Alta DQO, alta toxicidade eventual
Esgotos Sanitários	Baixas vazões

Muitas vezes a eficiência da ETDI é reduzida devido à grande instabilidade das correntes que chegam ao tratamento. Em algumas situações, o sistema biológico não propicia os resultados esperados em virtude das cargas tóxicas constantes e das cargas orgânicas instáveis. Estudos de caracterização, realizados pela empresa, dos efluentes gerados em cada unidade, antes de ser encaminhados para a ETDI, permitiram minimizar os impactos sofridos pelo sistema biológico. Deste modo, realizando-se o controle dos efluentes das diferentes unidades fabris antes de seu envio para o tratamento final, foi possível implementar alternativas operacionais mais eficazes, reduzindo os efeitos inibitórios impostos ao consórcio microbiano e melhorando o desempenho do sistema de tratamento.

A título de ilustração, a Tabela 6 apresenta princípios ativos de alguns compostos inseticidas, acaricidas, fungicidas e herbicidas.

Tabela 6: Princípios ativos de inseticidas, acaricidas, fungicidas e herbicidas (Fonte: BREIA, 2006).

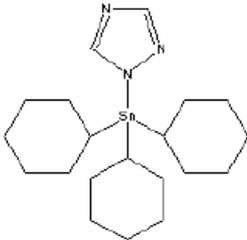
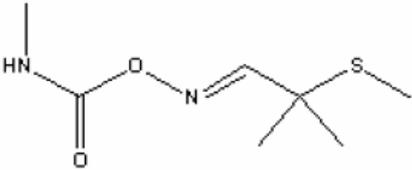
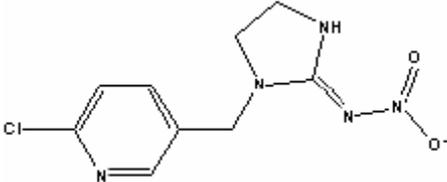
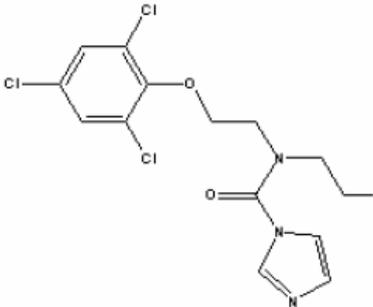
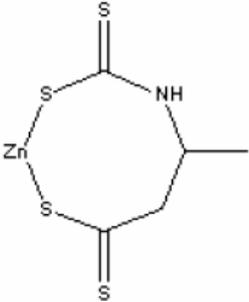
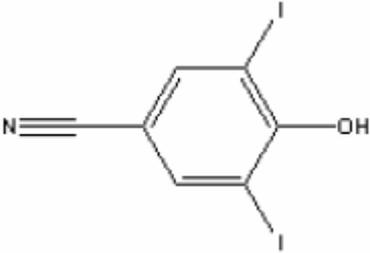
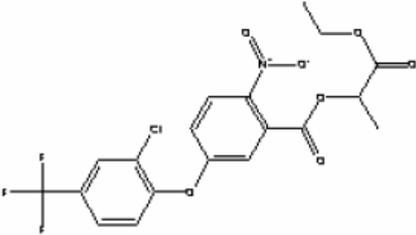
Nome	Categoria	Fórmula	Estrutura
Azociclotina	Inseticida / Acaricida	$C_{20}H_{35}N_2S_n$	
Aldicabre	Inseticida / Acaricida	$C_7H_{14}N_2O_2S$	
Imidacloprid	Inseticida/ acaricida	$C_9H_{10}ClN_5O_2$	
Prochloraz	Fungicida	$C_{15}H_{16}Cl_3N_3O_2$	
Propibene	Fungicida	$C_5H_7NS_4Zn$	

Tabela 6 (continuação): Princípios ativos de inseticidas, acaricidas, fungicidas e herbicidas (Fonte: BREIA, 2006).

Nome	Categoria	Fórmula	Estrutura
Ioxinil octanoato	Herbicida	$C_7H_3I_2NO$	
Lactofem	Herbicida	$C_{19}H_{15}ClF_3NO_7$	

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão serã descritas as características dos diferentes efluentes alimentados aos biorreatores, bem como o modo de operação de todos os reatores biológicos colocados em funcionamento. Serão apresentados todos os procedimentos utilizados para a realização dos testes hidrodinâmicos e ensaios de inibição. Adicionalmente, será feita a descrição dos métodos analíticos empregados, dos parâmetros monitorados juntamente com sua frequência analítica e dos procedimentos de cálculo.

4.1 Efluentes utilizados

4.1.1 Efluente industrial

O efluente industrial utilizado para o estudo da nitrificação foi oriundo da estação de tratamento de resíduos industriais de Belford Roxo (Tribel), que recebe inúmeras correntes da indústria química Bayer S.A e Bayer CropScience, como abordado no item 3.4. No caso específico deste trabalho, coletou-se o efluente no decantador secundário depois do mesmo passar pelo processo biológico de lodos ativados. Desse modo, trabalhou-se com um efluente já tratado, possível de ser submetido ao tratamento terciário (nitrificação). O efluente era coletado em bombonas de 50 L e a frequência de coleta foi variável, em decorrência dos regimes operacionais dos sistemas biológicos colocados em funcionamento.

A concentração de amônia desse efluente foi ajustada para cerca de $50 \text{ mgNH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ ($41 \text{ mgN-NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$), concentração esta alcançada pela adição de quantidades apropriadas de amônia na forma de cloreto de amônio. Adicionou-se também uma solução de micronutrientes para bactérias autotróficas, conforme descrito por CAMPOS *et al.* (2007). Essa solução foi adicionada na razão de 0,5 mL para cada litro de efluente. A composição dessa solução está descrita na Tabela 7.

A concentração de cloreto do efluente industrial variou de 7000 a $8500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, fato esse que mais uma vez reforça a variabilidade existente entre as amostras de efluente coletadas.

Tabela 7: Composição da solução de micronutrientes.

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

4.1.2 Efluente industrial pré-tratado com carvão ativado

O pré-tratamento do efluente industrial foi realizado com carvão ativado em pó (CAP) da marca Norit RBAA-1, de área superficial de 1000 m².g⁻¹, em um recipiente de 20 L provido de um agitador da marca Quimis q235.1 para promover a homogeneização do meio. Após a realização de diversos ensaios para definir as melhores condições de tratamento, descritos no item 4.4 e cujos resultados estão apresentados no item 5.3, escolheu-se a concentração de CAP de 2g.L⁻¹ e o tempo de exposição do efluente ao carvão, isto é, o tempo do pré-tratamento, de aproximadamente 30 minutos.

A Figura 14 representa, de forma esquemática, o sistema de pré-tratamento do efluente industrial com CAP.

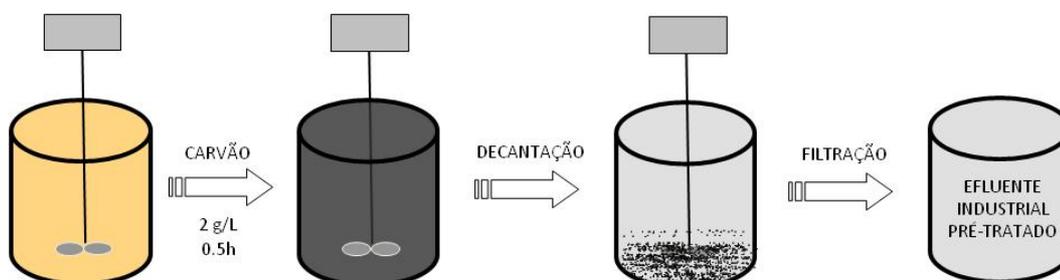


Figura 14: Procedimento de pré-tratamento do efluente industrial com CAP.

Após o tempo necessário para o pré-tratamento, a agitação era interrompida para que ocorresse a sedimentação do carvão, etapa esta que durava, em média, 20 minutos. O sobrenadante contido no recipiente era então submetido à etapa de filtração em papel filtro comum, removendo os resquícios de carvão presentes no efluente pré-tratado. O carvão retido no meio filtrante era descartado.

Da mesma forma que para o efluente industrial sem pré-tratamento, adicionou-se ao efluente pré-tratado a solução de micronutrientes e a concentração de amônia também foi fixada em torno de $50 \text{ mgNH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ ($41 \text{ mgN-NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$).

4.1.3 Esgoto doméstico tratado

O esgoto doméstico tratado foi coletado ora no Centro Experimental de Tratamento de Esgotos da UFRJ (CETE), ora na Estação de Tratamento de Esgotos da Ilha do Governador (ETIG). Em ambos os casos, o esgoto foi previamente tratado por processos biológicos. No caso particular do esgoto coletado na Ilha do Fundão, o tratamento biológico foi feito em um reator UASB. Já o esgoto doméstico proveniente da Ilha do Governador foi submetido ao tratamento pelo processo convencional de lodos ativados.

De forma semelhante ao que foi feito com o efluente industrial pré-tratado com CAP e com o efluente não pré-tratado, adicionou-se ao esgoto biotratado a solução de micronutrientes contendo elementos traço na mesma proporção utilizada para os outros efluentes, sendo a concentração de amônia ajustada para aproximadamente $50 \text{ mgNH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$.

Tendo em vista que o efluente industrial possuía uma concentração de cloreto em torno de $8000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a concentração desse ânion foi aumentada gradativamente no esgoto doméstico. Através da adição de quantidades apropriadas de NaCl, variou-se gradualmente a concentração de cloreto de 1000 a $8000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, atingindo-se dessa forma a concentração desse íon presente no efluente industrial.

4.1.4 Efluente sintético

Destinado à alimentação de um dos reatores batelada seqüencial, o efluente sintético foi preparado conforme CAMPOS *et al.* (2007), embora com algumas modificações. A composição do meio sintético está descrita na Tabela 8. A preparação

do meio foi realizada pela adição de 10 mL da solução B para cada litro da solução A. A solução B, além de servir como fonte de carbono inorgânico para os microrganismos autotróficos nitrificantes, propiciou atingir níveis de alcalinidade suficientes de modo a evitar quedas bruscas de pH. Este último parâmetro foi ajustado em torno de 8.

Tabela 8: Composição de nutrientes do meio sintético.

Solução A	Concentração (mg.L ⁻¹)
NH ₄ Cl	382
KH ₂ PO ₄	49
MgSO ₄	12
NaCl	10000

Solução B	Concentração (mg.L ⁻¹)
NaHCO ₃	40000

Além das soluções A e B, a solução de micronutrientes contendo elementos traço, e cuja composição está descrita na Tabela 7, foi adicionada ao meio sintético preparado, em proporção de 0,5mL para cada litro de meio preparado.

4.2 Reatores biológicos

Para o estudo da nitrificação com os diversos efluentes empregados, lançou-se mão de dois tipos de reatores. O primeiro tipo, com biomassa aderida a suportes (sistema com biofilme) e operado continuamente, consistiu no sistema “*Moving Bed Biofilm Reactor*” (MBBR). O segundo tipo, designado por reator batelada seqüencial (RBS), foi operado de forma descontínua com a biomassa mantida em suspensão.

A descrição detalhada da forma como cada um dos reatores foi operado está presente nos itens seguintes.

4.2.1 MBBR para estudo da nitrificação do efluente industrial (MBBR_{IND})

O MBBR_{IND} foi confeccionado em acrílico com dimensões de 47 cm de altura, 22 cm de largura e 10 cm de profundidade. Embora o volume total deste reator tenha sido de 7 L, o volume útil foi de 5 litros. A fração de enchimento com os suportes foi de 40% em relação ao volume do reator (5 L). Na saída do reator foi inserida uma peneira de metal no intuito de evitar que os suportes móveis saíssem do seu interior.

No início da operação, o reator foi inoculado com uma cultura mista de microrganismos proveniente de um sistema de lodos ativados da Estação de Tratamento de Esgotos da Ilha do Governador (ETIG). Concomitantemente ao processo de adaptação da biomassa inoculada ao efluente industrial, ocorria o desenvolvimento do biofilme nos suportes.

A operação do MBBR_{IND} foi dividida em 5 regimes. No 1º e 2º regimes, o reator foi operado com tempos de residência de 12 e 24 horas, respectivamente. Além disso, testes adicionais em regime batelada foram realizados neste reator. Nos 2 primeiros regimes, o reator foi alimentado com efluente industrial coletado na Estação de Tratamento de Resíduos Industriais de Belford Roxo (Tribel), conforme descrito no item 4.1.1, sem pré-tratamento posterior. Utilizou-se o suporte AMB em virtude da sua pronta disponibilidade. Este suporte é dotado de uma área específica de 500 m².m⁻³. A representação esquemática de todo o sistema está ilustrada na Figura 15.

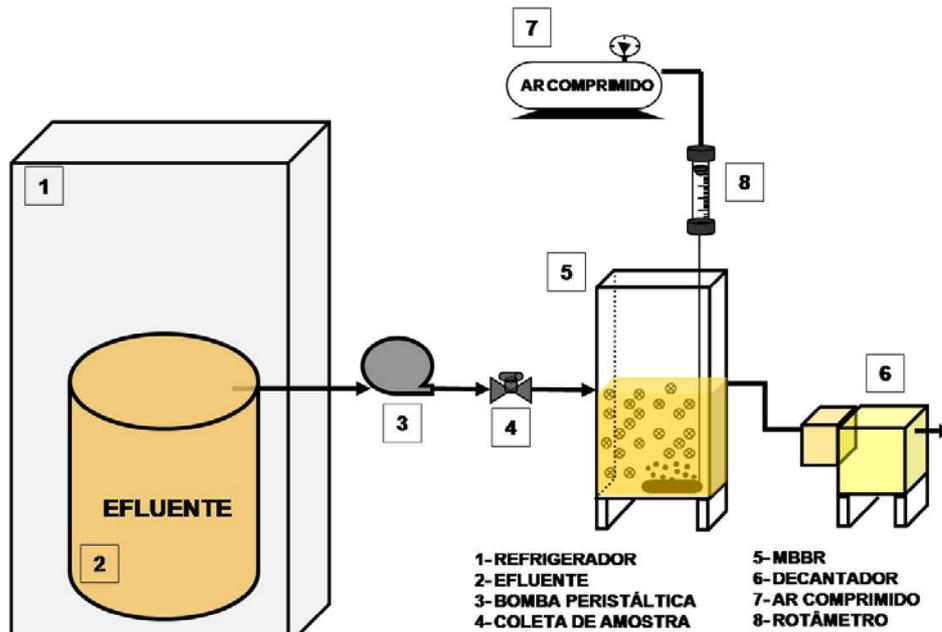


Figura 15: Representação esquemática de todo o sistema MBBR_{IND} utilizado nos dois primeiros regimes.

A Figura 16 ilustra o funcionamento do MBBR_{IND} nos dois primeiros regimes de operação.

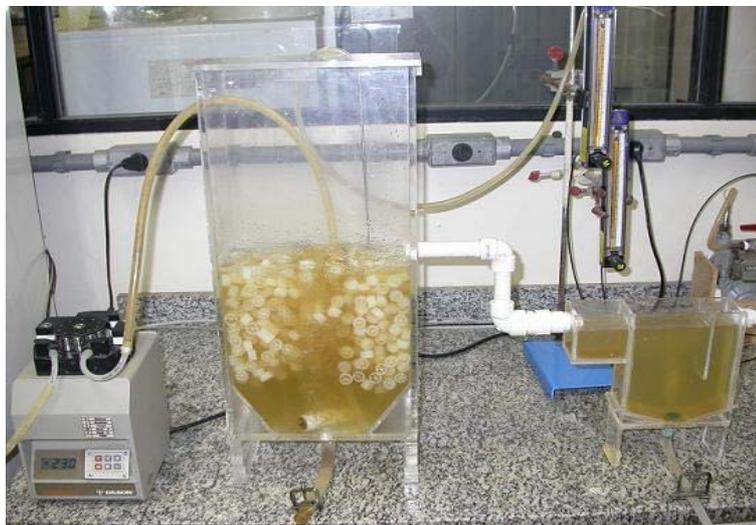


Figura 16: MBBR_{IND} nos dois primeiros regimes de operação.

Como se pode observar na Figura 16, uma bomba peristáltica Gilson Minipuls 3 permitiu bombear a alimentação (efluente industrial), acondicionada em um refrigerador sob a temperatura de 4 °C, para o interior do reator. Subseqüentemente ao reator, foi colocado um decantador retangular de 17cm de altura, 22cm de largura e 5cm de profundidade, para a coleta de amostras e verificação do teor de sólidos na saída. Depois

de passar pelo decantador, o efluente era descartado. Vale ressaltar que, além de advirem do próprio efluente alimentado ao MBBR_{IND}, os sólidos presentes no decantador foram oriundos do desprendimento da biomassa fixada ao suportes.

A aeração foi promovida por borbulhamento de ar proveniente de uma linha de ar comprimido. A vazão de ar foi controlada por rotâmetro e a distribuição do ar no interior do reator foi feita com auxílio de um difusor poroso de polipropileno localizado na base do reator. O tubo possuía formato cilíndrico com 15 cm de comprimento e 2,3 cm de diâmetro, conforme ilustrado na Figura 16. A boa distribuição de bolhas propiciada por esse sistema de aeração, além de permitir a circulação dos suportes móveis no reator, evitando com isso a ocorrência de regiões estagnadas, assegurou transferência de oxigênio adequada.

No 3º regime operacional, o MBBR_{IND} passou a ser alimentado com efluente industrial pré-tratado com carvão ativado em pó (CAP). A descrição do procedimento de pré-tratamento foi feita no item 4.1.2. A partir desse regime, o tempo de residência hidráulico (TRH) foi aumentado para 48 horas, e passou-se a utilizar o suporte K3 da AnoxKaldnes® em substituição ao suporte AMB®. A escolha desse suporte está ligada ao fato desta empresa, detentora do processo MBBR, ter aconselhado o seu uso para fins de nitrificação. Embora com a mesma área específica do suporte AMB® (500m².m⁻³), o suporte K3 possui volume maior e disponibiliza maior área interna para o crescimento da biomassa. A fração de enchimento do reator com este suporte foi de 40% em relação ao volume do reator, o que corresponde ao mesmo valor utilizado nos dois primeiros regimes.

Tanto os suportes AMB® quanto os suportes Kaldnes® K3 são produzidos em polietileno com densidade de 0,95 g.cm⁻³. O primeiro possui forma cilíndrica com cerca de 9mm de altura e 15mm de diâmetro, enquanto o segundo possui 2 mm de altura e 23mm de diâmetro. Externamente, os suportes são dotados de inúmeras aletas, as quais fornecem grande área adicional para adesão dos microrganismos. Entretanto, devido à própria hidrodinâmica do sistema MBBR e às forças de cisalhamento existentes entre os suportes, não há formação significativa de biofilme nessa região.

A Figura 17 ilustra o funcionamento do MBBR_{IND} contendo os suportes Kaldnes® K3 e sendo alimentado com efluente pré-tratado.

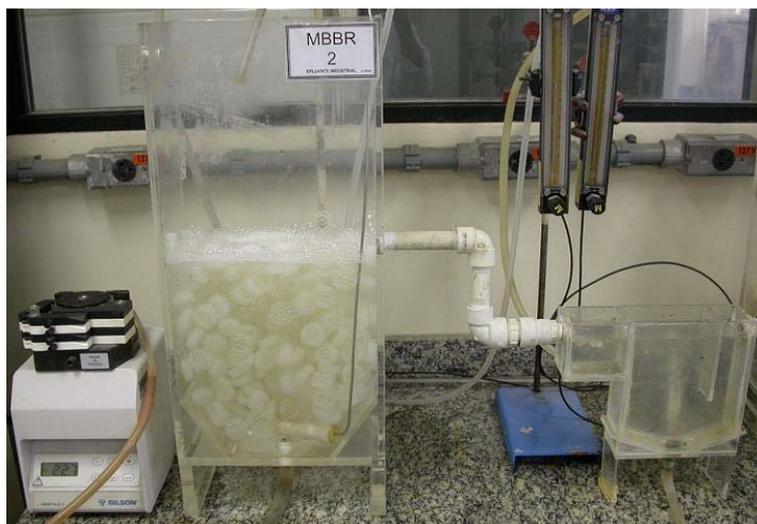


Figura 17: MBBR_{IND} alimentado com efluente industrial pré-tratado e preenchido com suportes Kaldnes[®] K3.

A Figura 18 ilustra os dois tipos de suporte empregados no MBRR_{IND}.

(a)



(b)



Figura 18: Suportes utilizados para a adesão dos microrganismos: (a) AMB[®]; (b) Kaldnes[®] K3.

A Tabela 9 resume as condições experimentais empregadas nos 3 primeiros regimes de operação do MBBR_{IND}.

Tabela 9: Condições de operação do MBBR_{IND} durante os 3 primeiros regimes.

Regime	Efluente pré-tratado	TRH (h)	Tempo de Op. (dias)
1	Não	12	50
2	Não	24	4
3	Sim	48	188

Após o 3º regime, o reator começou a ser alimentado com a mistura de efluente industrial pré-tratado com CAP e esgoto doméstico tratado, sendo a proporção deste último aumentada gradualmente em dois níveis. A Tabela 10 resume as condições dos próximos regimes.

Tabela 10: Condições experimentais nos 2 últimos regimes operacionais do MBBR_{IND}.

Regime	% Efluente pré-tratado	% Esg. dom. tratado	TRH (h)	Tempo de Op. (dias)
4	75	25	48	9
5	50	50	48	12

4.2.2 MBBR controle (MBBR_{CONT})

A configuração do sistema controle (MBBR_{CONT}) foi semelhante à do MBBR_{IND}, sendo construído de forma idêntica a este último, possuindo as mesmas dimensões e o mesmo volume reacional de 5 L. Foi utilizado o suporte AMB, com uma fração de enchimento de 40% em relação ao volume do reator. A aeração foi feita por meio de dois tubos porosos de polipropileno localizados na base do reator, ambos com o mesmo diâmetro, e comprimento de 8,5 e 6,2 cm, respectivamente.

O reator foi submetido a 20 diferentes condições operacionais (regimes). Nos regimes 1 a 10, o MBBR_{CONT} foi alimentado com esgoto doméstico tratado, contendo concentrações gradativamente aumentadas de cloreto, conforme descrito no item 4.1.3. Depois de ser atingida a maior concentração desse ânion testada (8000 mgCl⁻.L⁻¹) no 10º regime, passou-se a adicionar efluente industrial pré-tratado com CAP ao esgoto

doméstico tratado, alimentado ao reator, em proporções gradualmente crescentes de 10 a 100% (Regimes 11 a 20). Ainda no final do último regime, que durou 15 dias, o MBBR_{CONT} foi alimentado com efluente industrial sem pré-tratamento durante 7 dias. As condições experimentais do MBBR_{CONT} estão resumidas na Tabela 11.

Tabela 11: Condições de operação do MBBR_{CONT}.

Regime	Concentração de Cloreto (mg.L ⁻¹)	Efluente ind. Alimentado (%)	TRH (h)	Tempo de Op. (dias)
1	<30	0	24	43
2	<30	0	48	9
3	1000	0	48	14
4	2000	0	48	15
5	3000	0	48	17
6	4000	0	48	10
7	5000	0	48	8
8	5500	0	48	24
9	6500	0	48	21
10	8000	0	48	14
11	8000	10	48	9
12	8000	20	48	16
13	8000	30	48	11
14	8000	40	48	23
15	8000	50	48	15
16	8000	60	48	11
17	8000	70	48	13
18	8000	80	48	11
19	8000	90	48	21
20	-	100*	48	17

* No final do 20º regime (últimos 7 dias), o reator foi alimentado com 100% de efluente industrial não pré-tratado.

4.2.3 Reator batelada seqüencial para geração de inóculo aclimatado 1 (RBS_{INOC1})

O RBS_{INOC1} consistiu em um béquer de 2L, provido de dois difusores porosos e de agitador magnético. Este reator foi inoculado com lodo proveniente da Estação de Tratamento de Esgotos da Ilha do Governador (ETIG). A quantidade de inóculo inicial correspondeu a 10% do volume do reator (200mL), sendo que os 1800mL restantes foram completados com esgoto doméstico tratado sem adição de cloreto de sódio. O RBS_{INOC} foi operado no intuito de disponibilizar biomassa enriquecida em nitrificantes para servir de inóculo ao teste de inibição com o efluente industrial. O processo de adaptação do lodo e seleção das bactérias nitrificantes para a realização do teste durou aproximadamente 2 meses. O tempo de reação com aeração foi fixado primeiramente em 24 e depois em 48h. O tempo de enchimento foi praticamente instantâneo, o tempo de decantação foi de 1h e o tempo de esvaziamento foi de 15 minutos. Vale ressaltar que podem ter ocorrido algumas defasagens, fazendo com que em alguns períodos o tempo de reação fosse maior do que em outros, aumentando desta maneira o tempo total do ciclo. Tais fatos podem ser facilmente explicados pela dificuldade de se operar um RBS desprovido de qualquer instrumentação ou controle automático. A mesma ressalva é válida para os demais reatores batelada seqüencial.

4.2.4 Reator batelada seqüencial para geração de inóculo aclimatado 2 (RBS_{INOC2})

Com capacidade de 3 litros, o RBS_{INOC2} foi operado para a obtenção de uma cultura mista de bactérias enriquecida em nitrificantes, que serviu de inóculo para o teste de inibição por nitrito. Os difusores de ar porosos, além de fornecerem o oxigênio para o consórcio microbiano, foram responsáveis pela manutenção da biomassa em suspensão.

O reator foi inicialmente inoculado com 300mL de lodo ativado proveniente do mesmo sistema de tratamento do lodo utilizado para inocular o RBS_{INOC1}, conforme descrito no item 4.2.3. A alimentação consistiu em esgoto doméstico tratado, suplementado com NaCl até atingir 8000 mgCl.L⁻¹.

O processo de adaptação e enriquecimento do consórcio microbiano em nitrificantes foi acompanhado através da determinação da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal. Quando atingiu-se percentuais de remoção de N-NH₃ superiores a

90%, a biomassa atuante no RBS_{INOC2} foi considerada apta para a realização do teste de inibição por nitrito.

Os tempos de enchimento, decantação e esvaziamento foram praticamente os mesmos do RBS_{INOC1}, embora não tenha ocorrido, neste caso, variação do tempo de reação, que foi fixado em 48 horas durante todo o período operacional.

4.2.5 Reator batelada seqüencial para estudo comparativo (RBS_{COMP})

O RBS_{COMP}, com 2L de capacidade, foi inoculado com 200mL de lodo proveniente da Estação de Tratamento de Esgotos da Ilha do Governador (ETIG). A biomassa foi mantida em suspensão com auxílio de agitação magnética e da própria aeração provida por difusores de ar porosos.

O reator foi operado em 13 regimes distintos. No 1º regime, a alimentação consistiu de esgoto doméstico tratado, cuja concentração de cloreto equivaleu a 4000 mg.L⁻¹, concentração esta que, no mesmo período, estava sendo submetida ao MBBR_{CONT}. Com o decorrer do tempo de operação, concomitantemente ao aumento gradativo da concentração de cloreto de 4000 a 8000 mg.L⁻¹, passou-se a adicionar proporções crescentes de efluente industrial pré-tratado com CAP (10 a 100%) ao esgoto doméstico alimentado ao RBS_{COMP}. O início da adição de efluente na alimentação ocorreu quando a concentração de cloreto presente no esgoto doméstico equivalia a 5500 mg.L⁻¹.

Os tempos de enchimento e esvaziamento foram menores que 15 minutos. O tempo de decantação variou, dependendo do regime operacional. O tempo de reação foi de aproximadamente 48 horas para os 13 regimes. As condições experimentais do RBS_{COMP} estão descritas na Tabela 12.

Durante o 13º regime, o sistema foi submetido a um choque de efluente industrial não pré-tratado. Durante 3 alimentações consecutivas, o reator foi alimentado com 50% de efluente industrial sem pré-tratamento e 50% de efluente industrial pré-tratado com CAP. Posteriormente, as condições do 13º regime foram restabelecidas, e o reator foi novamente alimentado com 100% de efluente industrial pré-tratado.

Tabela 12: Regimes operacionais do RBS_{COMP}.

Regime	Conc. de Cloreto Esg. Dom. (mg.L ⁻¹)	% Efluente Industrial*	Tempo de Op. (dias)
1	4000	0	8
2	5000	0	8
3	5500	0	12
4	5500	10	12
5	6500	20	16
6	6500	40	5
7	8000	40	11
8	8000	50	12
9	8000	60	14
10	8000	70	14
11	8000	80	20
12	8000	90	12
13	-	100	46

* Efluente industrial pré-tratado

4.2.6 Reator batelada seqüencial para estudo complementar (RBS_{COMPL})

Com volume de 2L, o RBS_{COMPL} foi inoculado com lodo também proveniente da Estação de Tratamento de Esgotos da Ilha do Governador (ETIG). A quantidade de inóculo correspondeu a 10% do volume do reator (200 mL). O reator foi alimentado com meio sintético apropriado para bactérias autotróficas nitrificantes, preparado segundo CAMPOS *et al.* (2007), com algumas modificações (item 4.1.4). A concentração de N-NH₃ do meio sintético foi de aproximadamente 100 mg.L⁻¹, enquanto a concentração de NaCl foi de 10000 mg.L⁻¹. Após serem atingidas eficiências de remoção de amônia superiores a 90%, o reator foi submetido a um choque de salinidade, sendo alimentado durante uma semana com o mesmo meio sintético, embora com o aumento da concentração de NaCl de 10000 para 50000 mg.L⁻¹. Os tempos de enchimento, decantação e esvaziamento foram semelhantes aos dos outros reatores

operados em bateladas seqüenciais, e o tempo de reação foi fixado em 48 horas. As condições experimentais do RBS_{COMPL} estão descritos na Tabela 13.

Tabela 13: Regimes operacionais do RBS_{COMPL}.

Regime	Concentração de NaCl (mg.L ⁻¹)	Tempo de Op. (dias)
1	10000	38
2	50000	7
3	10000	44

4.3 Testes preliminares hidrodinâmicos para caracterização da unidade experimental - Tempo de mistura

As características hidrodinâmicas do sistema MBBR são fundamentais para o seu bom funcionamento. No caso específico dos sistemas aeróbios, a presença de zonas estagnadas devido a falhas no sistema de aeração pode levar a perda de eficiência, prejudicando o desempenho global, especialmente quando se deseja realizar aumento de escala.

Lançando-se mão da técnica de estímulo/resposta, empregando-se um traçador salino (NaCl), foi possível realizar a determinação do tempo de mistura. A solução de traçador foi injetada na forma de pulso instantâneo nos sistemas MBBR (MBBR_{IND} e MBBR_{CONT}) com auxílio de uma seringa. Daí em diante, a cada 5s foi realizada a medida da condutividade através de um condutivímetro da marca Quimis, modelo Q-405M, colocado próximo da saída do reator. Para relacionar a condutividade medida com concentração de NaCl, uma curva padrão foi construída com o mesmo condutivímetro, a partir de soluções padrão com concentrações de sal conhecidas.

O teste de tempo de mistura foi realizado em regime batelada, enchendo-se o reator com água da rede, e operando-o com diferentes vazões de ar capazes de promover adequada movimentação dos suportes. Após cada ensaio, o reator era esvaziado e lavado a fim de eliminar resquícios de sal remanescentes.

Os experimentos foram realizados em triplicata para as diferentes vazões de ar presentes na Tabela 14. Vale ressaltar que na realização deste teste, os suportes presentes nos reatores de leito móvel estavam desprovidos de biomassa aderida.

Tabela 14: Diferentes vazões de ar utilizadas no teste do tempo de mistura.

Teste	Reator	Q_G (L.h ⁻¹)	U_G (m.h ⁻¹)	Temperatura (°C)
1	MBBR _{CONT}	28,4	1,29	24,8 ± 1,0
2	MBBR _{CONT}	37,2	1,69	24,2 ± 0,2
3	MBBR _{CONT}	49,6	2,25	24,3 ± 0,4
4	MBBR _{IND}	22,9	1,04	23,7 ± 0,8
5	MBBR _{IND}	31,1	1,41	24,4 ± 0,6
6	MBBR _{IND}	42,4	1,93	23,9 ± 0,8

4.4 Ensaios de pré-tratamento do efluente industrial

4.4.1 Pré-tratamento com carvão ativado granulado (CAG)

Em um equipamento de *jar test* (Digimed mf01), foram colocados 6 recipientes com capacidade de 2 litros, sendo preenchidos com 1 litro de efluente industrial. Variou-se a concentração de carvão ativado granulado (CAG) em cada um dos recipientes, sendo que num deles não foi adicionado carvão (branco). As concentrações escolhidas foram de 0,5, 2, 5, 7 e 10 g.L⁻¹.

O tempo de ensaio escolhido foi de 8 horas, para que posteriormente fosse efetuado o estudo comparativo entre os resultados obtidos para os diferentes tipos de carvão ativado testados. Após o término do ensaio, procedeu-se à dosagem da demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico dissolvido (COD).

A Figura 19 ilustra o aparato experimental utilizado neste teste com carvão ativado granulado.



Figura 19: Foto ilustrativa do equipamento utilizado para o teste de jarro com carvão ativado granulado, no qual variou-se a concentração de CAG de 0,5 a 10 g.L⁻¹.

4.4.2 Pré-tratamento com carvão ativado em pó (CAP)

Da mesma forma como foi realizado o teste com carvão ativado granulado (CAG), 6 recipientes com capacidade de 2 litros, preenchidos com 1 litro de efluente industrial, foram colocados sob agitação em um aparato experimental, conforme ilustrado na Figura 20. Variou-se a concentração de carvão em pó (Norit PK-35) em cada um dos recipientes, sendo feita a dosagem da demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico dissolvido (COD) após 8 horas de ensaio. As concentrações escolhidas foram as mesmas do teste com CAG, isto é, 0,5, 2, 5, 7 e 10 g.L⁻¹.



Figura 20: Foto ilustrativa do equipamento utilizado para o teste de jarro com carvão ativado em pó, no qual variou-se a concentração de CAP de 0,5 a 10 g.L⁻¹.

Após a realização do teste com CAP, no qual variou-se a concentração em cada um dos recipientes agitados, fixou-se uma determinada concentração de carvão e foi

realizado o teste cinético, variando-se o tempo de tratamento. Os tempos de pré-tratamento foram fixados em 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, e 7 horas. Quantificou-se o COD presente no efluente após todos os períodos de ensaio mencionados. A DQO somente foi quantificada no início e após 7 horas de ensaio.

4.4.3 Pré-tratamento com ozônio

O efluente industrial foi submetido ao pré-tratamento com ozônio, gerado através do gerador de ozônio (MultiVácuo MV06). A Figura 21 representa o equipamento utilizado. A concentração de ozônio do gás alimentado à coluna foi fixada em $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Variou-se o tempo de pré-tratamento e foram quantificados a DQO e o COD.



Figura 21: Aparato experimental do teste com ozônio, composta pelo gerador de ozônio e pela coluna de ozonização.

4.5 Teste de inibição com efluente industrial em agitador rotativo

Para a realização do teste de inibição, utilizou-se um inóculo enriquecido em bactérias nitrificantes, o qual foi obtido através da aclimatação de uma cultura mista de bactérias advinda de um sistema de lodo ativado no $\text{RBS}_{\text{INOC1}}$, conforme descrito no item 4.1.3.

O experimento foi realizado em agitador rotativo (*shaker*), à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e a 150 rpm. Para efeito comparativo, doze frascos erlenmeyers, com capacidade de 100 ml, foram preenchidos com 35ml de um dos efluentes testados e 5 ml de inóculo, sendo tampados com rolhas de algodão. Cada um dos efluentes testados (efluente

industrial não pré-tratado, efluente pré-tratado com CAP, efluente pré-tratado com ozônio e esgoto doméstico tratado) foram colocados em três erlenmeyers. A concentração de N-NH₃ em cada um dos efluentes foi ajustada para cerca de 50 mg.L⁻¹. A concentração de SSV inicial nos frascos foi de aproximadamente 0,6 g.L⁻¹.

A eficiência de remoção de amônia foi averiguada através da dosagem dessa substância após 24 e 48 horas. Após 24 horas, o pH dos frascos foi ajustado para 7,5 com o uso de uma solução de NaOH 20%, visto que valores próximos da neutralidade e levemente alcalinos propiciam o melhor desempenho do processo nitrificante, conforme abordado no item 3.1.2.2.

4.6 Teste de inibição por nitrito em agitador rotativo

O teste de inibição por nitrito foi realizado de forma semelhante à do teste de inibição com efluente industrial descrito no item 4.6. Em um agitador rotativo, à temperatura de 26 °C e rotação de 150 rpm, foram dispostos 12 frascos erlenmeyers com 125 mL de capacidade. Os frascos foram preenchidos com 50 mL de esgoto doméstico tratado, e inoculados com 10mL de uma cultura mista de bactérias enriquecida em nitrificantes, obtida após um período de adaptação da biomassa no RBS_{INOC2}, conforme descrito no item 4.2.6. A concentração de nitrogênio amoniacal do esgoto doméstico foi fixada em torno de 45 mgN-NH₃.L⁻¹ e o teor de cloreto foi ajustado em 8000 mg.L⁻¹. A concentração celular em cada frasco, no início do experimento, foi de 0,65 g.L⁻¹.

O parâmetro variado foi a concentração de nitrito. As concentrações testadas foram de 25, 50, 75 e 100 mgNO₂.L⁻¹. A razão para que a menor concentração de nitrito fosse 25 mg.L⁻¹ deve-se ao fato do esgoto doméstico utilizado para o ensaio já possuir essa concentração. O teste foi realizado em triplicata, isto é, cada concentração foi aplicada em três frascos para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

Após 24 e 48 horas, a concentração de amônia foi quantificada, obtendo-se os percentuais de remoção dessa substância. O pH foi ajustado no início e após 24 horas para cerca de 7,5, visando uma melhor atuação dos microrganismos nitrificantes.

4.7 Métodos analíticos

4.7.1 Determinação de amônia

A determinação de nitrogênio amoniacal (N-NH₃) foi realizada com um eletrodo de íon seletivo acoplado a um analisador da marca ORION, modelo 720A. A milivoltagem (mV) medida foi convertida em concentração por meio de uma curva padrão previamente construída com 4 soluções padrão de cloreto de amônio (0,1, 0,01, 0,001 e 0,0001 mol.L⁻¹). A análise foi realizada colocando-se 10 mL de amostra em pequenos frascos dotados de agitador magnético, adicionando-se 0,2 mL de solução 10 M de NaOH.

Além da técnica utilizando eletrodo de íon seletivo, foi utilizado o método do reativo de Nessler para análise de NH₃. O mesmo foi preparado dissolvendo 100 g de iodeto de mercúrio (II) e 70 g de iodeto de potássio em 100 mL de água isenta de amônia, adicionando-se uma solução fria de 160 g de NaOH em 700 mL de água destilada e elevando a solução para um volume de 1L. Deixou-se decantar o precipitado por alguns dias antes de utilizar o reagente, o qual foi submetido à calibração com soluções padrão de NH₄Cl, efetuando-se a leitura da absorbância em um espectrofotômetro Hach, modelo DR/2010, a 425 nm.

A determinação de amônia foi realizada em triplicata para ambos os métodos empregados.

4.7.2 Determinação de nitrato

A quantificação de nitrato foi feita em cromatógrafo de íons da marca Dionex modelo ICS90. As amostras foram injetadas manualmente, através de seringas. O tempo de retenção do nitrato na coluna cromatográfica foi de aproximadamente 8,5 minutos.

4.7.3 Determinação de nitrito

A determinação de nitrito foi realizada pelo kit analítico Nitriver 2, da Hach Company, aplicado na faixa de 0 a 150 mgNO₂⁻.L⁻¹, mediante curva de calibração construída com NaNO₂, lendo-se a absorbância em espectrofotômetro a 585nm. A utilização desse kit está baseada na redução de nitrito para óxido nitroso na presença de

sulfato ferroso em meio ácido. O óxido é convertido em um cromógeno para permitir a leitura em espectrofotômetro. A quantificação de nitrito foi realizada em duplicata.

4.7.4 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação da DQO foi realizada de acordo com o “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 2005). Adicionou-se 2 mL de amostra filtrada em membranas de acetato de celulose cujo diâmetro de poro era de 0,45 μm , em tubos de DQO-Hach. Após, adicionou-se à amostra 1,2 mL de uma solução catalítica e 2,8 mL de uma solução digestora. A primeira continha sulfato de prata e ácido sulfúrico, enquanto que a segunda continha dicromato de potássio e sulfato de mercúrio. Quando o teor de cloreto ultrapassou 2000 mg.L^{-1} , a solução catalítica utilizada possuía uma concentração de prata maior para reagir com o excesso de cloreto da amostra. Este último caso refere-se especificamente a amostras salinas, como o efluente industrial e o esgoto doméstico tratado suplementado com NaCl, utilizados neste trabalho.

Os tubos foram colocados em digestores de DQO Hach modelo DR/2010 e foram aquecidos a 150 °C durante um período de 2 h. Após esse procedimento, os tubos foram resfriados naturalmente, realizando-se a leitura da absorbância em espectrofotômetro, a 600 nm. As absorbâncias foram convertidas em concentração por meio de curvas de calibração feitas com soluções de biftalato de potássio. A determinação da DQO foi feita em triplicata.

4.7.5 Determinação do carbono orgânico dissolvido (COD)

A determinação do COD foi realizada no equipamento TOC Analyser, da marca Shimadzu, modelo 5000A. O método consiste em uma combustão catalítica sob atmosfera de oxigênio. O tubo de combustão, preenchido com catalisador de platina, é aquecido, e por ele passa o gás de combustão (ar purificado). A amostra é injetada através do sistema de injeção para o tubo, sendo o carbono total presente na amostra oxidado a dióxido de carbono e água. O gás transportador, contendo os produtos da oxidação, deixa o tubo e passa por um desumidificador, onde é resfriado e a umidade é removida. Posteriormente, o CO_2 passa pelo detector, fornecendo um sinal que é convertido em um pico. A área desse pico é calculada por um processador de dados. A

relação entre a área do pico e a concentração de carbono total é obtida por meio de uma curva de calibração feita com o auxílio de soluções padrão.

O carbono total é composto pelo carbono orgânico total e o carbono inorgânico. Este último é quantificado da mesma forma que o carbono total, com a adição de um ácido para convertê-lo em CO₂, o qual passa pelo detector para ser quantificado. O carbono orgânico total é então obtido pela diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico.

4.7.6 Determinação de cloreto

Cloreto foi determinado pelo tradicional método de Mohr, que se baseia na titulação do nitrato de prata com solução-padrão de cloreto de sódio 0,1 N (padrão primário), usando solução de cromato de potássio como indicador. Quando todos os íons Ag⁺ tiverem se depositado sob a forma de AgCl, haverá a precipitação de cromato de prata (Ag₂CrO₄), cuja coloração é marrom-avermelhada. Esta coloração serve de referência para a titulação das amostras.

Em duplicata, transferiu-se 50 mL de amostra para um erlenmeyer de 250 mL, acrescentando 1 ml de solução indicadora de K₂CrO₄ e titulou-se com uma solução 0,0141 N de nitrato de prata, até ser atingida uma coloração marrom-avermelhada. Anotou-se então o volume gasto desta solução.

O cálculo para avaliar o teor de cloreto foi procedido conforme a equação (4.6).

$$Cl^{-} = \frac{(A - B) \cdot N \cdot 35450}{mL(amostra)} \quad (4.6)$$

Onde:

A = volume (mL) de solução de AgNO₃ gasto na amostra

B – volume (mL) de solução de AgNO₃ gasto no branco

N - normalidade de AgNO₃

4.7.7 Determinação da alcalinidade

A alcalinidade das amostras analisadas, oriunda da presença de íons hidróxido, carbonato e bicarbonato, foi determinada pelo método titulométrico, utilizando-se dois indicadores, cujos pontos de viragem são função das diversas formas de alcalinidade.

Para quantificação dos íons OH^- e CO_3^{2-} , utilizou-se o indicador fenoftaléina, atuante na faixa de pH compreendida entre 8,3 e 9,8. Para a quantificação dos íons HCO_3^- , utilizou-se o indicador metilorange, que atua na faixa de pH entre 3,1 e 4,6.

4.7.8 Determinação de Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT)

Essa determinação foi feita pelo Laboratório de Tecnologia Ambiental da Escola de Química da UFRJ, que utiliza o Método do Fenato (APHA, 2005). Este método visa à determinação de nitrogênio total em amostras que incluam teor de amônia e de nitrogênio orgânico, não incluindo o nitrogênio proveniente de nitratos e nitritos. O método envolve digestão da amostra, com solução digestora própria para NKT, contendo K_2SO_4 , H_2SO_4 e HgO . Para determinar a concentração de nitrogênio total, após a digestão, são utilizados também uma solução de tartarato de sódio e potássio, solução de NaOH e NaCl , fenato (NaOH + fenol), hipoclorito de sódio e nitroprussiato de sódio. Por fim, procede-se à leitura da absorbância em espectrofotômetro, a 635 nm.

4.7.9 Determinação de metais

Os metais cobalto, cobre, zinco, cádmio e chumbo presentes no efluente industrial foram analisados pela técnica de espectrometria de absorção atômica em chama de ar-acetileno, sendo realizada pré-concentração por extração com solvente orgânico. Essas análises foram feitas pelo Laboratório de Análise Ambiental e Mineral do Instituto de Química da UFRJ.

4.7.10 Análise microscópica da biomassa

A caracterização microscópica da biomassa foi realizada em microscópio óptico Hund, modelo H500. As imagens foram obtidas através da câmera Nikon Coolpix, acoplada ao microscópio.

Tanto a biomassa aderida aos suportes quanto a biomassa presente na saída do reator foram observadas. A primeira foi removida dos suportes com auxílio de uma pinça, enquanto que a segunda foi coletada com uma seringa.

As amostras foram colocadas em lâminas e recobertas com lamínulas. O volume de amostra foi de aproximadamente 0,2 mL.

4.7.11 Monitoramento do pH, temperatura e oxigênio dissolvido

A medição de pH e temperatura foi feita com um eletrodo de pH Oakton, modelo 110, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 10,0. A concentração de oxigênio dissolvido no interior dos reatores foi medida com oxímetro WTW, modelo Oxi 538, com eletrodos cell Ox 325.

4.7.12 Determinação de polissacarídeos totais e livres na fase aquosa

A determinação de polissacarídeos foi realizada pelo método colorimétrico conforme DUBOIS *et al.* (1956). O método consiste na reação do fenol e ácido sulfúrico com hexoses neutras totais, utilizando glicose como padrão. As análises foram feitas em triplicata e a leitura da absorbância foi feita em espectrofotômetro Hach, modelo DR2010, a 490 nm.

Para avaliar o teor de polissacarídeos solúveis na fase aquosa na entrada e na saída dos reatores, as amostras foram previamente filtradas em membranas Millipore, com diâmetro de poro de 0,45 µm.

Para a determinação dos polissacarídeos totais (solúveis + particulado) na fase aquosa, as amostras da entrada e saída dos reatores não foram filtradas. Para determinar o teor de polissacarídeos referente à biomassa em suspensão (particulado), a amostra foi tratada com NaOH (1 M), na proporção de 50%, por 10 minutos a 90 °C.

4.7.13 Determinação de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV)

Os sólidos em suspensão (SST e SSV) foram determinados conforme os métodos 2540 D e 2540 E, descritos no “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 2005).

Um volume amostral de 15 ou 20 mL foi coletado para a determinação da concentração celular. As amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro, e colocadas em cadinhos, previamente pesados, para secarem em estufa Fabbe-Primar, modelo 219, durante 12 horas, à temperatura de 105 °C. Após este procedimento, o cadinho contendo a membrana foi pesado em balança analítica Ohaus, modelo As 200, fornecendo a concentração de SST. Posteriormente, o conjunto foi submetido à calcinação em mufla Formitec à temperatura de 550 °C, sendo pesado novamente para fornecer a concentração de sólidos suspensos fixos (SSF). Os SSV foram obtidos por diferença entre SST e SSF. As determinações foram realizadas em duplicata ou triplicata.

4.8 Parâmetros monitorados e frequência analítica

Durante todo o período experimental, alguns parâmetros mais importantes foram determinados mais frequentemente em detrimento de outros, sendo que alguns desses parâmetros somente foram quantificados esporadicamente. Exemplos desta última categoria incluem DQO, cloreto e alcalinidade, que foram quantificados apenas quando era inserida nova remessa de alimentação aos reatores. A Tabela 15 resume o acompanhamento analítico dos experimentos, contendo os parâmetros medidos e frequência analítica.

Tabela 15: Acompanhamento analítico dos experimentos, parâmetros medidos e frequência analítica.

Parâmetros	Frequência analítica	Amostragem
Amônia	Diária	Triplicata
Nitrito	1 vez/semana	Duplicata
Nitrato	3 vezes/semana	Duplicata
Polissacarídeos	1 vez/semana	Triplicata
Oxigênio dissolvido	Aleatória	Medida instantânea
pH	Diária	Medida instantânea
Temperatura	Aleatória	Medida instantânea
Sólidos suspensos	Aleatória	Duplicata
DQO	Aleatória	Triplicata
Alcalinidade	Aleatória	Duplicata

4.9 Procedimento de cálculo

4.9.1 Eficiência de remoção de amônia, DQO e COD

A eficiência de remoção de amônia, DQO e COD foi calculada conforme a Equação (4.7)

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (4.7)$$

Onde C_i e C_f representam as concentrações dos parâmetros na entrada e saída do reator, respectivamente, ou também as concentrações inicial e final relativas aos ensaios em agitador rotativo. No caso específico dos RBS, C_i representa a concentração de alimentação e C_f representa a concentração do sobrenadante, obtido após o período de reação ter sido completado.

4.9.2 Balanço de Nitrogênio

O balanço de nitrogênio foi realizado levando-se em consideração as espécies nitrogenadas analisadas: amônia, nitrito e nitrato. O balanço foi calculado conforme a equação (4.8)

$$[N - NH_3]_E + [N - NO_2]_E + [N - NO_3]_E = [N - NH_3]_S + [N - NO_2]_S + [N - NO_3]_S \quad (4.8)$$

Onde:

$[N - NH_3]_E$, $[N - NO_2]_E$ e $[N - NO_3]_E$ representam as concentrações de nitrogênio na forma de amônia, nitrito e nitrato, respectivamente, na entrada do reator, e $[N - NH_3]_S$, $[N - NO_2]_S$ e $[N - NO_3]_S$ representa as concentrações dos mesmos compostos na saída do reator.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados os resultados dos testes preliminares (hidrodinâmica do MBBR), bem como os resultados da operação dos diversos reatores biológicos empregados neste trabalho. Adicionalmente, serão apresentados os resultados dos experimentos adicionais realizados, a exemplo dos ensaios de inibição e testes de pré-tratamento do efluente industrial utilizado.

5.1 Testes preliminares de tempo de mistura

Como comentando no item 4.3, a avaliação da hidrodinâmica do processo MBBR é um fator crucial no que tange ao bom funcionamento do sistema, permitindo detectar a presença de zonas estagnadas ocasionadas por falhas no dispositivo de aeração, além de auxiliar na determinação de vazões adequadas para manter os suportes móveis (*biomedias*) em suspensão.

A Figura 22 representa os resultados obtidos no teste de tempo de mistura para os reatores MBBR_{CONT} e MBBR_{IND}, para diferentes velocidades ascensionais de ar (U_G), empregando a técnica do traçador salino injetado na forma de pulso instantâneo, conforme descrito no item 4.3. A partir desta Figura, depreende-se que o tempo para que ocorresse a homogeneização da solução foi bastante reduzido para todas as vazões de ar testadas, o que reflete a boa capacidade de mistura de ambos os reatores nas condições avaliadas. Dessa forma, pôde-se optar pela menor vazão de ar testada para cada sistema, tendo em vista que ambas propiciaram a manutenção dos suportes móveis em suspensão.

Embora apresentassem configurações semelhantes quanto ao dispositivo de aeração e arranjo do reator, o controle da vazão de ar, realizado por rotâmetros, era feita separadamente nos dois sistemas MBBR. Isto explica a pequena diferença observada na vazão de ar em cada um dos reatores, mesmo quando esta foi regulada para os mesmos valores nos rotâmetros de cada um dos respectivos sistemas. Além disso, provavelmente a perda de carga é diferente para cada sistema, até mesmo devido ao próprio material suporte empregado em cada um deles ser distinto.

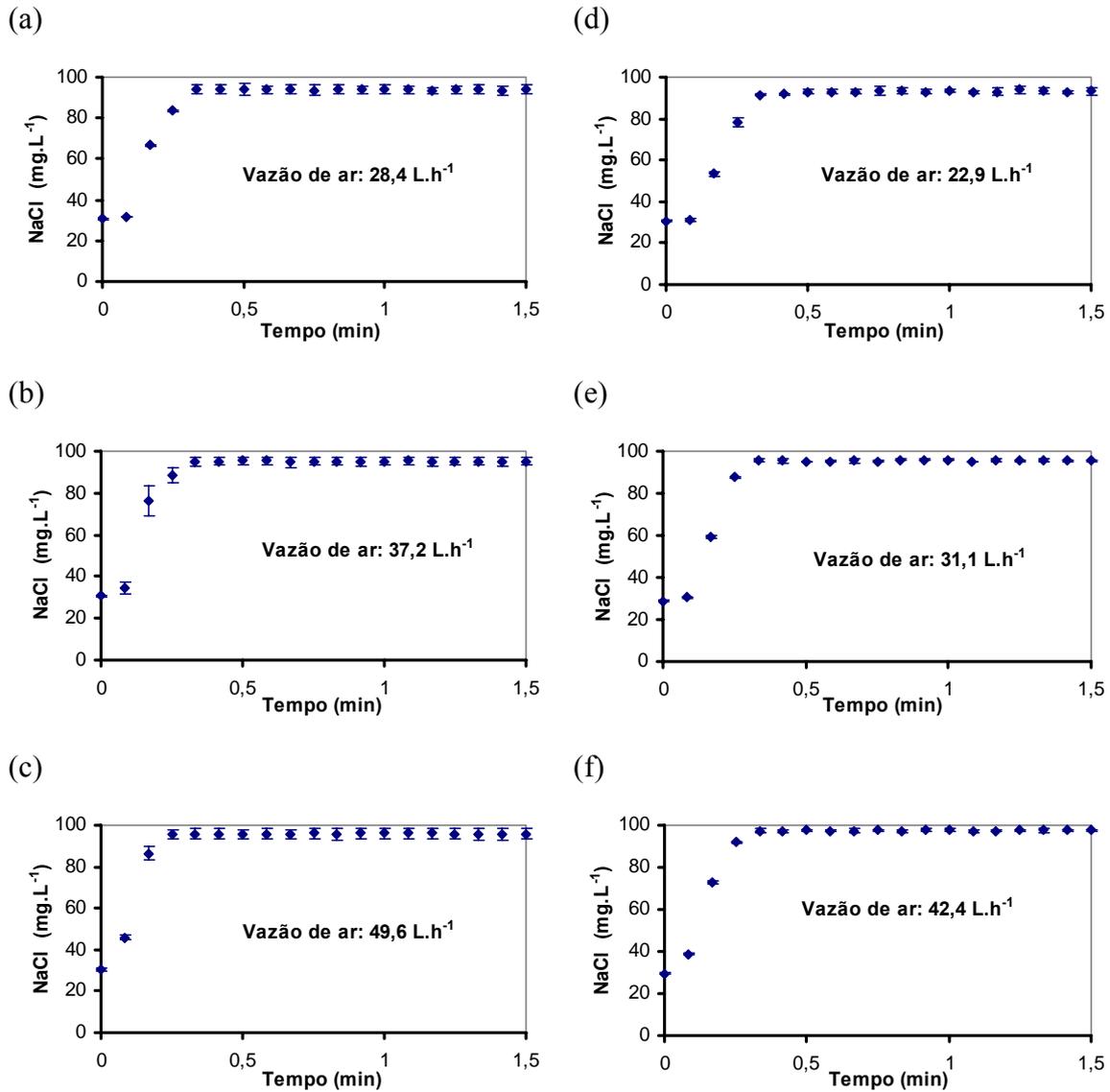


Figura 22: Variação da concentração de NaCl com o tempo para o MBBR_{CONT} com U_G de: (a) 1,29 m.h⁻¹, (b) 1,69 m.h⁻¹ (c) 2,25 m.h⁻¹; e para o MBBR_{IND} com U_G de: (d) 1,04 m.h⁻¹,(e) 1,41 m.h⁻¹ (f) 1,93 m.h⁻¹.

A Tabela 16 apresenta os valores médios dos tempos de mistura do MBBR_{CONT} e do MBBR_{IND} obtidos a partir da Figura 23, os quais correspondem ao valor de “plateau” equivalente a 95% da concentração máxima da solução salina medida.

Como pode-se observar, os tempos médios de mistura são muito baixos, além do fato que o TRH dos reatores de leito móvel com biofilme ter sido de 48 horas, na maior parte dos experimentos. Mesmo para a pior condição ($T_M = 0,30 \pm 0,01$), este valor corresponde a apenas 0,01% do TRH imposto ao reator. Com isso, a verificação da distribuição dos tempos de residência (DTR) para comprovar o comportamento de

mistura perfeita do reator é dispensável, e somente a realização do teste de tempo de mistura já fornece uma boa garantia que o reator apresentou tal comportamento.

Tabela 16: Tempos de mistura obtidos para diferentes valores de U_G .

Reator	U_G ($m.h^{-1}$)	Tempo médio de mistura T_M (min)
MBBR _{CONT}	1,29	0,29 ± 0,02
	1,69	0,28 ± 0,02
	2,25	0,20 ± 0,01
MBBR _{IND}	1,04	0,30 ± 0,01
	1,41	0,29 ± 0,01
	1,93	0,26 ± 0,01

5.2 Operação do MBBR_{IND} com efluente industrial sem pré-tratamento (Regimes 1 e 2)

O funcionamento do MBBR_{IND} alimentado com efluente industrial coletado na Estação da Tribel, sem pré-tratamento posterior, refere-se ao 1º e 2º regimes operacionais deste reator, conforme assinalado no item 4.2.1.

5.2.1 Remoção de nitrogênio amoniacal no 1º e 2º regimes

A remoção de amônia verificada desde o princípio da operação do MBBR_{IND} foi muito aquém da esperada. A Figura 23 apresenta as concentrações de nitrogênio amoniacal ($N-NH_3$) na entrada e saída do reator, referentes ao 1 e 2º regimes operacionais, durante os quais, como já ressaltado, o MBBR_{IND} foi alimentado com efluente industrial sem pré-tratamento. A linha tracejada indica a transição do 1º para o 2º regime, quando então ocorreu a mudança do tempo de residência hidráulico de 12 para 24 horas, conforme descrito no item 4.2.1.

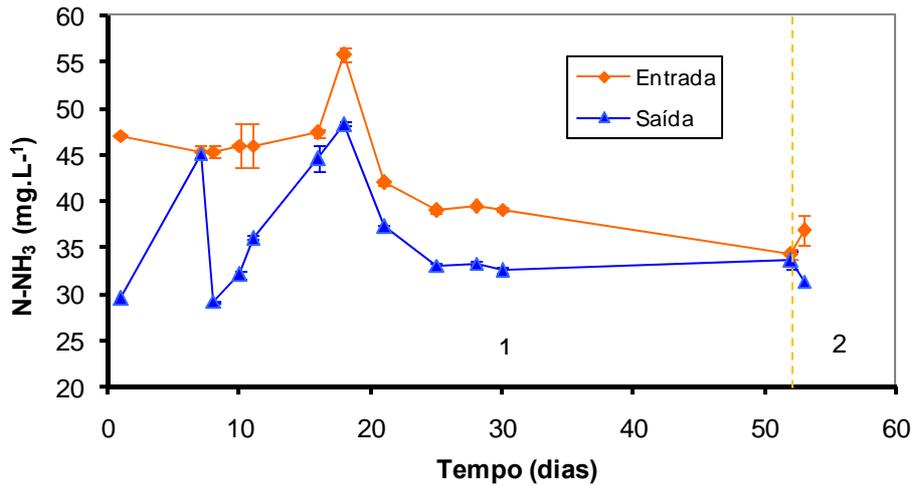


Figura 23: Concentração de amônia na corrente de entrada e saída do MBBR_{IND} alimentado com efluente industrial sem pré-tratamento (1º e 2º regimes).

As eficiências de remoção de amônia referentes às concentrações presentes na Figura 23 estão representadas na Figura 24.

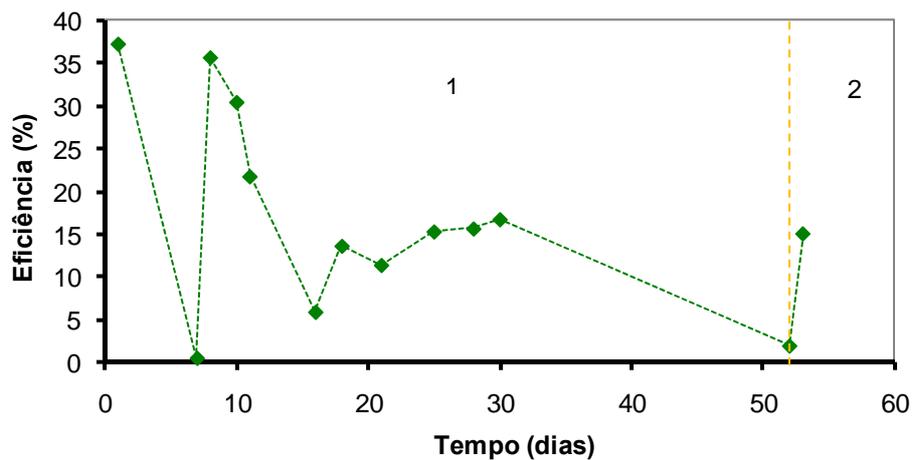


Figura 24: Eficiências de remoção de amônia no MBBR_{IND} durante os dois primeiros regimes.

Da Figura 24, é facilmente perceptível que a diferença entre as concentrações de entrada e saída não foram significativas, o que implica valores de eficiência de remoção muito baixos, situando-se majoritariamente na faixa de 10 a 20% (Figura 25). O aumento do tempo de residência de 12 para 24 horas no 52º dia de operação do reator (início do 2º regime) propiciou um leve acréscimo na eficiência de remoção de N-NH₃, embora em níveis ainda bastante reduzidos.

Os resultados obtidos até então permitiram levantar a hipótese de que algum efeito inibitório estava ocorrendo no reator, sugerindo que algumas substâncias remanescentes no efluente industrial estivessem provocando alguma espécie de inibição ao consórcio microbiano atuante no processo, ainda que este mesmo efluente tenha sido coletado após ter passado pelo processo biológico de lodos ativados. A inibição por substrato foi descartada, tendo em vista que tanto a carga de N-NH₃ aplicada (20,5 mgN-NH₃.L⁻¹.d⁻¹) quanto a concentração de N-NH₃ contida no afluente (41 mgN-NH₃.L⁻¹) foram muito baixas para ocasionar efeito inibitório ao processo nitrificante (CARRERA *et al.*, 2004).

Na tentativa de se obter melhores resultados, resolveu-se aumentar o tempo para a assimilação do substrato pelos microrganismos. Seguindo nesta direção, a operação contínua do MBBR_{IND} foi interrompida logo no início do 2º regime, sendo realizados outros testes com o efluente industrial.

5.2.2 Monitoramento do pH no 1º e 2º regimes

O monitoramento do pH na entrada e saída do MBBR_{IND} durante os dois primeiros regimes foi realizada periodicamente. A Figura 25 apresenta os perfis de pH na entrada e saída do reator durante os referidos regimes. Os resultados dessas medições também se encontram no Anexo 1.

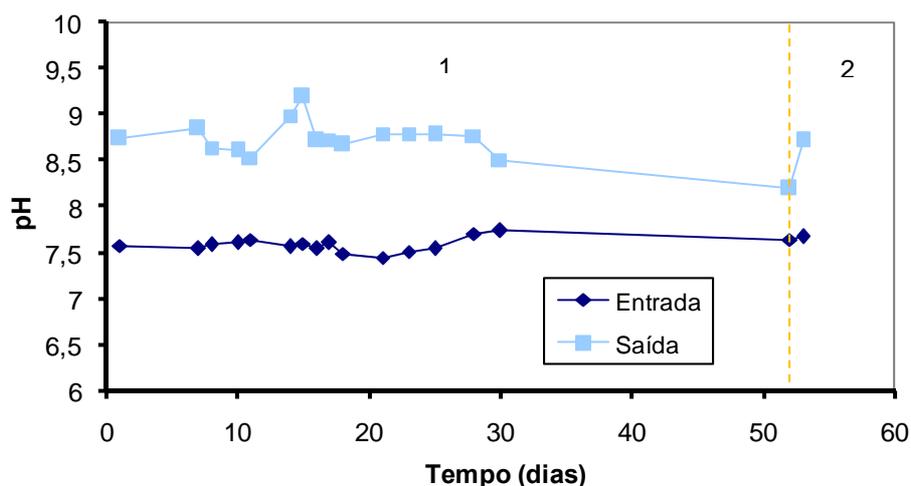


Figura 25: Valores de pH na entrada e saída do MBBR_{IND}.

Como se pode observar, o pH na saída sempre apresentou valores maiores que o da entrada, o que é estranho, pois, com o decorrer do processo de nitrificação, o pH tende a cair devido a liberação de íons H^+ para o meio. Infelizmente, não foi possível determinar o que realmente ocasionou tais resultados, muito embora as substâncias presentes no efluente industrial devem estar entre as causas. Vale ressaltar que em nenhum dos demais experimentos foram obtidos resultados semelhantes ao mostrado na Figura 24.

Nas situações em que o valor de pH medido foi próximo de 9 ou até mesmo tenha ultrapassado esse valor, pode ter ocorrido o efeito de “*stripping*” de amônia, isto é, a volatilização dessa substância. Como não foi quantificado nitrato durante o período referente aos dois primeiros regimes, não se pode garantir que a redução da concentração de amônia constatada neste período foi fruto da nitrificação. Parcela dessa remoção, embora pouco provável, pode ser atribuída ao fenômeno de “*stripping*” mencionado, muito embora a volatilização da amônia se torna mais pronunciada em valores de pH acima de 10.

Vale lembrar que a concentração de OD no reator sempre foi maior que $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$, valor este muito acima do mínimo requerido para fins de nitrificação. A necessidade de um sistema de aeração que propiciasse boa movimentação dos suportes móveis no reator contribuiu para os altos índices de OD medidos no seio do líquido.

5.2.3 Teste em regime batelada

Diante das baixas eficiências de remoção de amônia obtidas durante os dois primeiros regimes operacionais do MBBR_{IND}, resolveu-se realizar um teste a fim de verificar o tempo necessário para que quantidades apreciáveis de substrato ($N-NH_3$) fossem consumidas. Assim, o reator foi alimentado uma única vez e a concentração de nitrogênio amoniacal foi dosada de 24 em 24 horas.

A Figura 26 representa a concentração de $N-NH_3$, a eficiência de remoção de $N-NH_3$ e a variação do pH verificada durante as 168 horas (7 dias) de operação do sistema nestas condições.

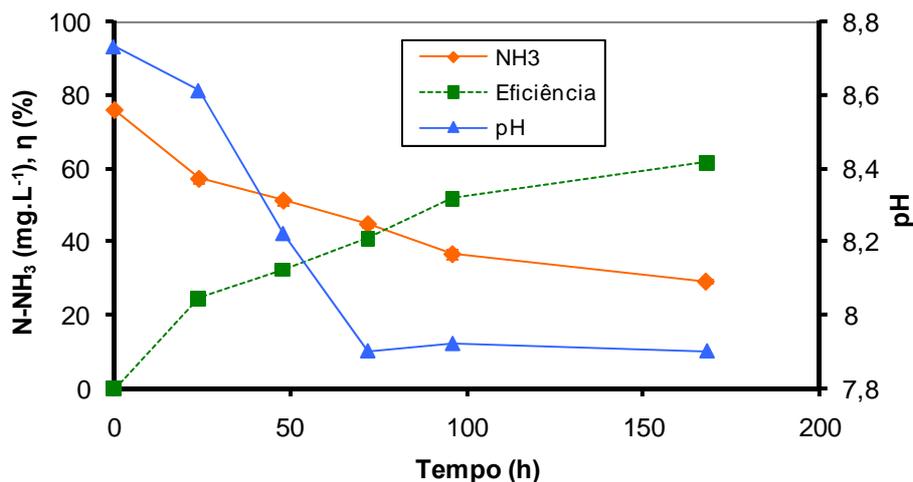


Figura 26: Resultados obtidos na operação em batelada do MBBR_{IND}.

Como se pode observar na Figura 27, a remoção de N-NH₃ foi bastante reduzida. Partindo-se de uma concentração inicial de cerca de 75 mgN-NH₃.L⁻¹, após 168h o teor desse poluente caiu para cerca de 30 mg.L⁻¹, o que implica em percentual de remoção de apenas 60%. Diante destes resultados, constatou-se mais uma vez a dificuldade de realizar a etapa de nitrificação do efluente industrial, uma vez que se atingiu baixo nível de remoção desse substrato mesmo com alto tempo de residência hidráulica.

O pH variou muito pouco durante a operação do reator nestas condições. Sem sofrer nenhum ajuste durante os 7 dias de operação, o mesmo passou de 8,7 para 7,9. A DQO praticamente não foi removida durante as 168 horas de teste, conforme mostra a Figura 27.

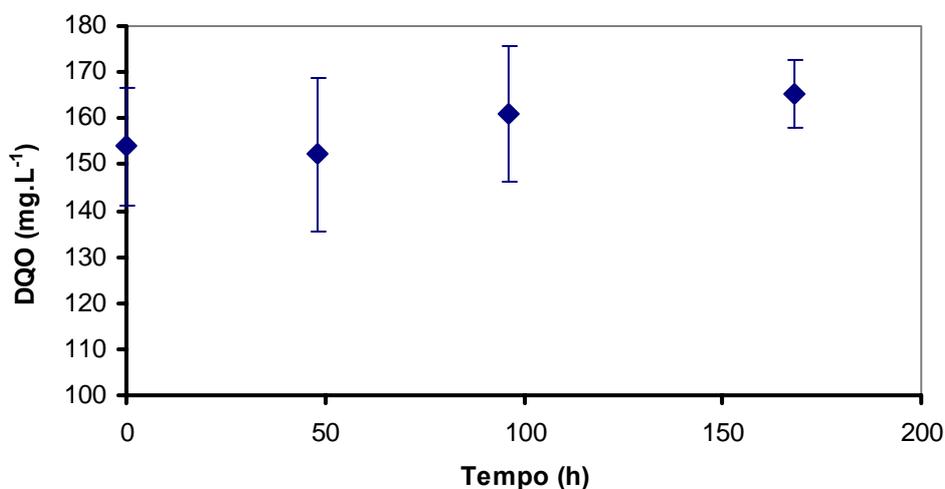


Figura 27: Perfil de DQO durante o teste em batelada.

Era de se esperar que a DQO permanecesse em um patamar constante, visto que o efluente industrial foi coletado após passar por um sistema de lodos ativados, onde praticamente toda matéria orgânica biodegradável foi oxidada. Desse modo, os compostos orgânicos remanescentes no efluente tratado compunham uma matriz praticamente não biodegradável, não sendo, portanto, removidos no teste realizado. Tal resultado impulsionou a busca de métodos que fossem capazes de remover os compostos não removidos pelo processo biológico.

As baixas eficiências de remoção de N-NH₃ constatadas no experimento, mesmo para um longo TRH do efluente (168h), fizeram com que a hipótese de que alguma inibição estava ocorrendo no reator ganhasse maior relevância. A investigação das possíveis causas dessa inibição, provavelmente relacionadas com as substâncias integrantes do conteúdo altamente complexo do efluente industrial, passou a integrar os principais objetivos do trabalho.

5.3 Pré-tratamentos do efluente industrial

Suspeitando ser a matéria orgânica solúvel no efluente um dos fatores responsáveis pelo efeito inibitório imposto aos microrganismos nitrificantes, partiu-se para a realização de pré-tratamentos do efluente industrial, visando à remoção ou transformação desses compostos orgânicos complexos em outros menos nocivos ao consórcio microbiano nitrificante. Os pré-tratamentos foram realizados com carvão ativado (granulado e em pó) e com ozônio.

5.3.1 Pré-tratamento com carvão ativado granulado (CAG)

O pré-tratamento com carvão ativado granulado foi realizado a fim de verificar se o mesmo seria capaz de adsorver a matéria orgânica e também outros compostos não quantificados, presentes no efluente industrial, que poderiam estar diretamente relacionados aos baixos índices de nitrificação atingidos até então.

Conforme descrito no item 4.4.1, o teste com CAG foi feito em um equipamento de *jar test*, no qual cada recipiente apresentou uma dada concentração de carvão, que variou de 0,5 a 10 g.L⁻¹. A Figura 28 mostra a DQO e o COD remanescentes no efluente industrial após 8 horas de ensaio, para as diferentes concentrações de carvão utilizadas.

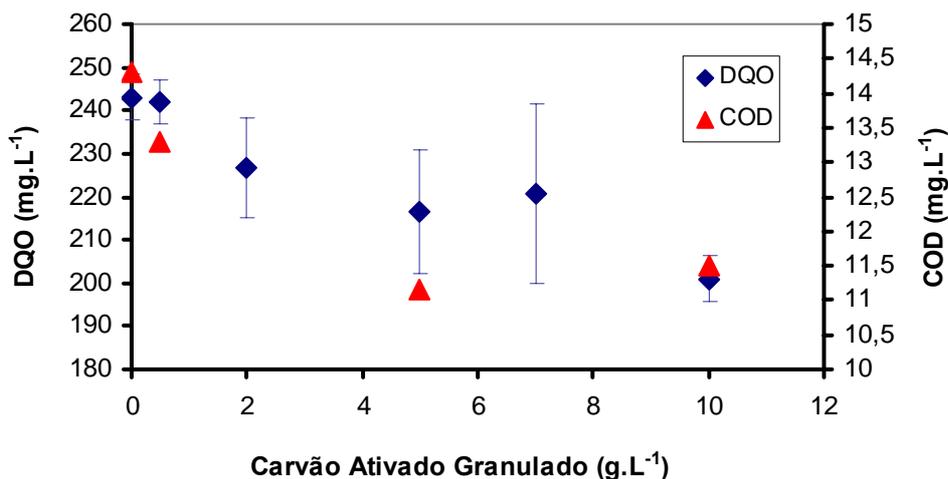


Figura 28: DQO e COD presente no efluente após 8 horas de teste com CAG.

Da Figura 28 pode-se observar que o carvão ativado adsorveu pequena parcela da DQO, mesmo quando presente em concentração equivalente a 10 g.L⁻¹. Nesta concentração, a remoção foi de apenas 17%. De forma semelhante, o CAG foi capaz de adsorver apenas porção pequena do COD.

Os resultados permitem inferir que o tratamento com CAG não se mostrou adequado para a remoção dos compostos orgânicos solúveis. Partiu-se então para o pré-tratamento do efluente com carvão ativado em pó (CAP).

5.3.2 Pré-tratamento com carvão ativado em pó (CAP)

O experimento, conforme descrito no item 4.4.2, também foi realizado em um equipamento de *jar test*, variando-se a concentração de CAP (0,5 a 10 g.L⁻¹) a fim de avaliar a sua capacidade de adsorver os compostos orgânicos expressos tanto na forma de DQO quanto de COD. A Figura 29 mostra a DQO e COD remanescentes no efluente após decorridas 8 horas de tratamento, para as diferentes concentrações de carvão testadas.

A adsorção de matéria orgânica neste último teste foi maior quando comparada com a do teste realizado com CAG. A DQO remanescente no efluente industrial para as quatro últimas concentrações testadas (2, 5, 7 e 10 g.L⁻¹) foi semelhante, sendo que, com apenas 2 g.L⁻¹, conseguiu-se remoção de 30% em relação à DQO inicial. Já o COD foi adsorvido integralmente para concentrações maiores ou iguais a 2 g.L⁻¹ de CAP.

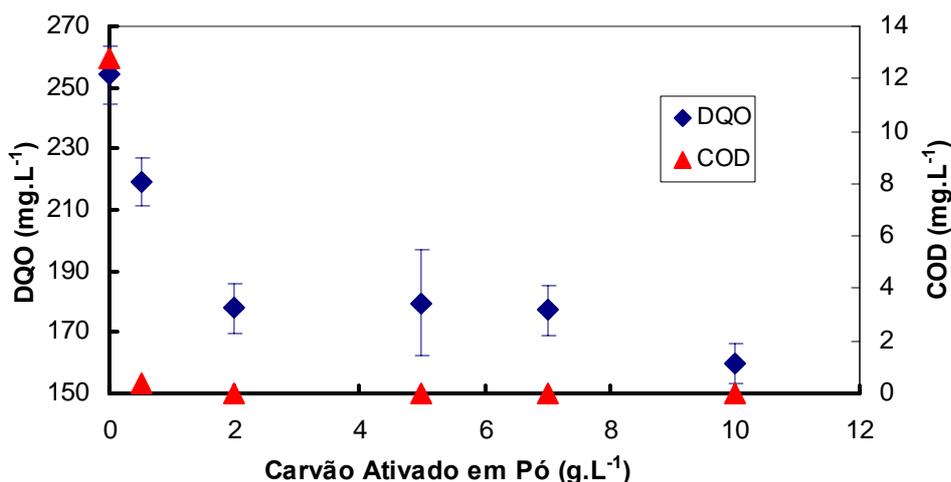


Figura 29: DQO e COD no efluente após 8 horas de teste com CAP.

O fato do COD possuir valores nulos para concentrações acima de 2 g.L⁻¹ de CAP e a DQO continuar apresentando valores apreciáveis para estas mesmas concentrações, permitiu inferir que a DQO do efluente, removida em baixos níveis, consistia em uma DQO não carbonácea. Assim, outros compostos isentos de carbono, como compostos nitrogenados e metais como cobre e zinco poderiam estar presentes na amostra, interferindo nos valores da DQO medidos.

De qualquer forma, foi demonstrado que o CAP é capaz de adsorver integralmente o COD, o qual poderia estar vinculado aos compostos potencialmente causadores de algum efeito inibitório imposto ao consórcio microbiano nitrificante.

Um fato perceptível é a diferença entre a forma com que o CAG e o CAP se distribuem no recipiente de *jar test* preenchido com o efluente industrial. As Figuras 19 e 20, mostradas no itens 4.4.1 e 4.4.2, respectivamente, ilustram essa diferença. O CAG tem a tendência de permanecer concentrado em certas regiões do recipiente, espalhando-se de forma heterogênea no meio líquido e, conseqüentemente, ocasionando gradientes de concentração. Já o CAP, com tamanho de partícula menor e portanto apresentando maior área de contato, espalhou-se de maneira uniforme. Na verdade, a questão chave que influenciou a obtenção de melhores resultados quando se utilizou CAP, é a maior área superficial apresentada por este tipo de carvão em comparação com a respectiva área do CAG.

Tendo em vista que a menor concentração de CAP capaz de remover o COD de forma integral foi de 2 g.L⁻¹, escolheu-se esta concentração para a realização do teste cinético, no qual foi determinado o tempo necessário para que todo COD fosse

removido. Como descrito no item 4.4.2, variou-se o tempo de tratamento de 0,5 até 7 horas. Constatou-se que meia hora de ensaio foi suficiente para remover todo o COD. Neste experimento, os valores da DQO inicial e final foram de $252,4 \pm 10,7 \text{ mg.L}^{-1}$ e $188,2 \pm 12,9 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente, o que corresponde a uma remoção de 25%. Vale lembrar que no teste anterior, para a mesma concentração de CAP (2 g.L^{-1}) e um tempo de ensaio de 8 horas, a remoção de DQO foi de 30%.

O sucesso na remoção do COD atingido com o pré-tratamento com CAP tornou esse método de grande valia para a realização de testes posteriores.

5.3.3 Pré-tratamento com ozônio

O pré-tratamento com ozônio foi realizado no intuito de degradar os compostos orgânicos solúveis presentes no efluente industrial que poderiam estar prejudicando a ação das bactérias autotróficas nitrificantes.

Conforme descrito no item 4.4.3, a concentração de ozônio no gás que permeou a coluna foi de $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Variou-se o tempo de tratamento para avaliar o desempenho na remoção da DQO e do COD.

A Figura 30 representa os valores de COD e DQO após diferentes tempos de pré-tratamento com ozônio.

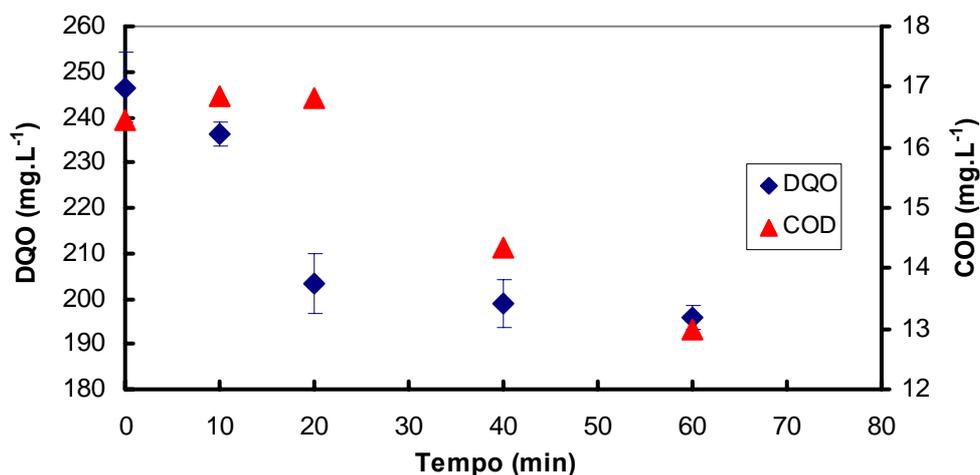


Figura 30: Valores de COD e DQO remanescentes no efluente após diferentes tempos de tratamento com ozônio.

A remoção de DQO neste experimento foi de apenas 17% em um tempo de ozonização de uma hora, passando de aproximadamente $246,5 \pm 7,6$ para $195,7 \pm 2,5 \text{ mg.L}^{-1}$. O COD, que inicialmente apresentava uma concentração em torno de

16 mg.L⁻¹, foi reduzido a 13 mg.L⁻¹ após 60 minutos de ozonização, o que corresponde a uma remoção em torno de 21%.

Da forma semelhante ao pré-tratamento do efluente com CAG, a ozonização não se mostrou ser uma técnica apropriada para a remoção de COD. A DQO, como já comentado, é possivelmente composta por material não carbonáceo, difícil de ser removido do efluente em quantidades apreciáveis nos pré-tratamentos utilizados.

5.4 Operação do RBS_{INOC1}

Conforme descrito no item 4.2.3, o RBS_{INOC1} foi operado para disponibilizar uma cultura mista de microrganismos enriquecida em bactérias nitrificantes, a fim de possibilitar a realização de um teste de inibição com efluente industrial em agitador rotativo. O reator foi alimentado com esgoto doméstico tratado sem adição de NaCl. A concentração média de sólidos suspensos voláteis (SSV) no reator foi de 0,7 g.L⁻¹.

A Figura 31 apresenta as concentrações de amônia na entrada e saída do reator durante o tempo em que o reator esteve em funcionamento.

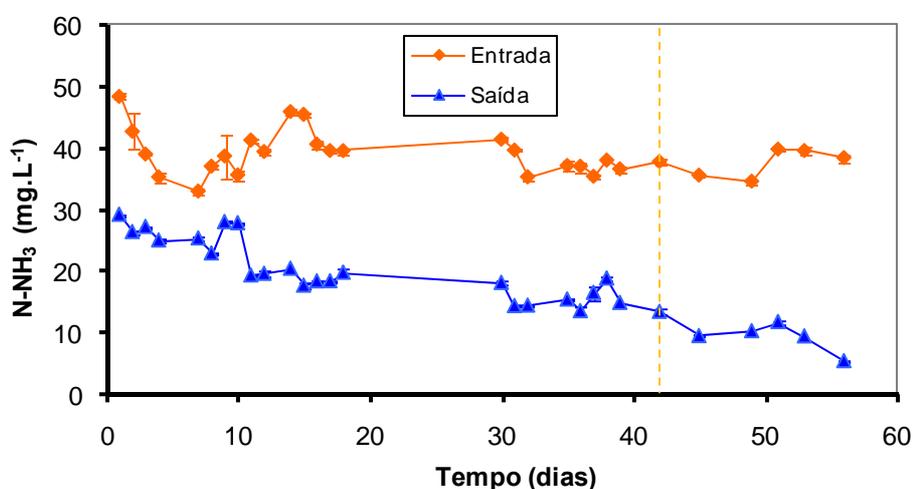


Figura 31: Nitrogênio amoniacal na entrada e na saída do RBS_{INOC1}.

As respectivas remoções de amônia correspondentes às concentrações presentes na Figura 31 estão ilustradas na Figura 32. A linha tracejada presente nas Figuras 31 e 32 indica quando o TRH foi aumentado de 24 para 48 horas.

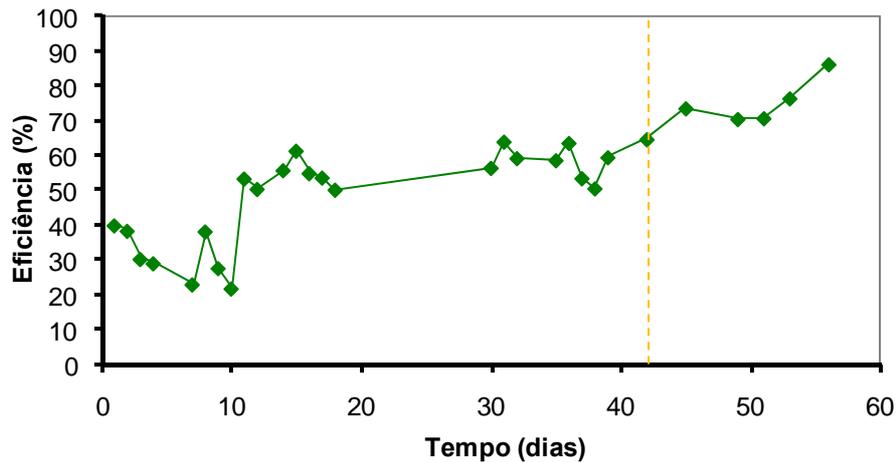


Figura 32: Eficiência de remoção de amônia no RBS_{INOC1}.

A eficiência de remoção de amônia apresentou comportamento oscilatório no período de partida do RBS_{INOC1}, face ao processo de aclimação da biomassa às condições impostas. Os valores de remoção variaram na faixa de 20 a 60%. Depois desse período de estabilização e do aumento do TRH de 24 para 48 horas, o desempenho do sistema foi melhorando em ritmo lento, alcançando cerca de 85% de remoção ao final do período operacional.

A não disponibilidade de um controlador automático de pH dificultou a obtenção de eficiências de remoção mais expressivas e prolongou o período de partida do sistema, principalmente no que tange à variabilidade deste parâmetro aliada à dificuldade de mantê-lo em valores mais adequados para fins de nitrificação, isto é, entre 7,5 e 8.

Depois de ser atingido o valor mais expressivo de remoção de N-NH₃ (85%), a biomassa foi considerada apta para servir de inóculo no teste de inibição.

A conversão de amônia em nitrato com o decorrer da etapa de nitrificação pode ser visualizada na Figura 33. As concentrações de nitrato na entrada foram sempre inferiores a 20 mg.L⁻¹.

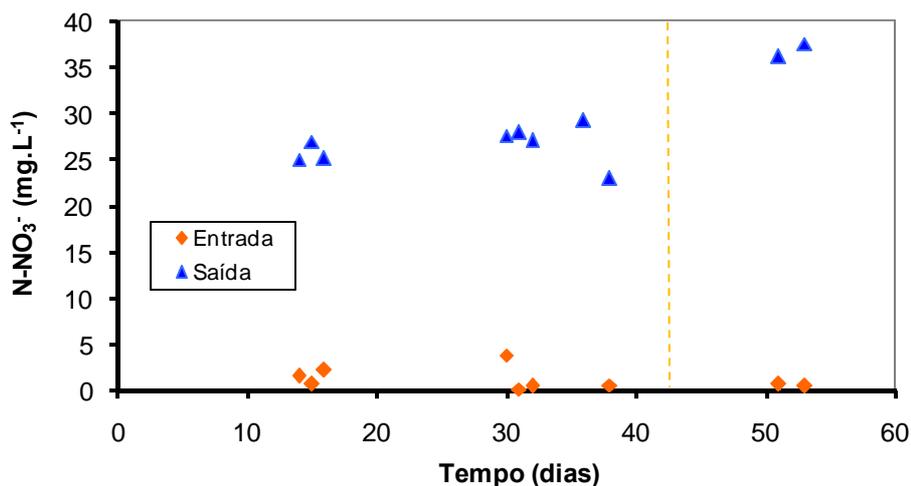


Figura 33: Concentrações de nitrato na entrada e na saída do RBS_{INOC1}.

Não foi realizada a determinação de nitrito durante o período em que o RBS_{INOC1} esteve em funcionamento.

5.5 Teste de inibição com efluente industrial

Conforme apresentado no item 5.2.2, a remoção de nitrogênio amoniacal durante o período em que o MBBR_{IND} foi alimentado com efluente industrial sem pré-tratamento foi muito pequena, situando-se majoritariamente na faixa de 10 a 20%, sugerindo que substâncias inibidoras da nitrificação poderiam estar presentes no conteúdo complexo do efluente industrial.

Para confirmar a ação inibitória dessas substâncias, até então desconhecidas, foi realizado um teste de inibição em agitador rotativo, conforme descrito no item 4.6. O objetivo deste teste foi comparar os níveis de nitrificação atingidos com esgoto doméstico tratado (experimento controle), efluente industrial sem pré-tratamento e pré-tratado com CAP e com ozônio. Além disso, se verificou quais dos pré-tratamentos permitiram a obtenção de percentuais de remoção de N-NH₃ mais expressivos.

Conforme descrito no item 4.2.3, a biomassa utilizada no teste de inibição foi obtida após um período de aproximadamente 2 meses de adaptação e aclimação de uma cultura mista de bactérias advinda de um sistema de lodos ativados. Os resultados desse processo de aclimação foram descritos no item 5.4.

A Figura 34 apresenta a concentração de amônia no início e após 24 e 48 horas, para todos os efluentes testados. A concentração inicial em cada um dos efluentes foi próxima de 45 mgN-NH₃.L⁻¹.

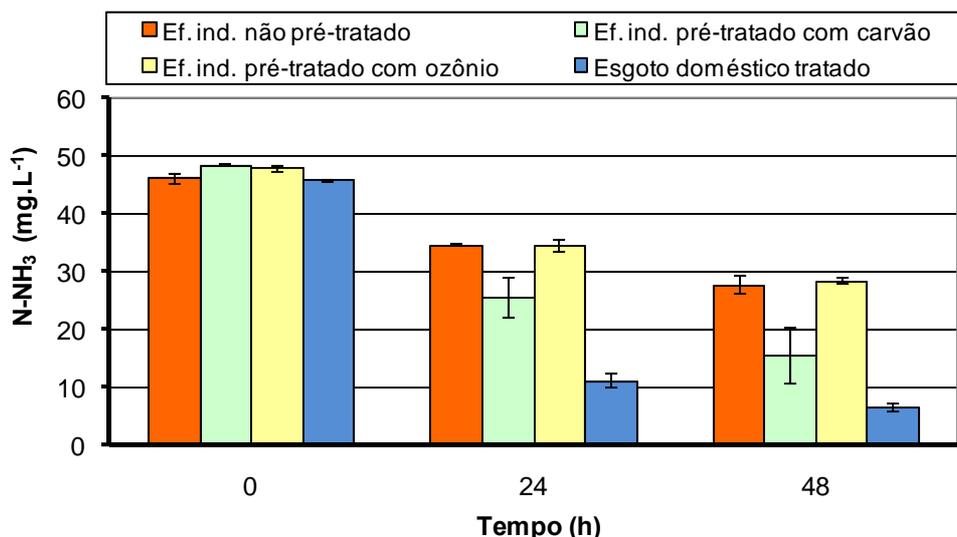


Figura 34: Concentração de amônia inicial e após 24 e 48 horas para todos os efluentes testados no teste de inibição.

As eficiências de remoção de amônia verificadas após 24 e 48 horas, referentes às concentrações ilustradas na Figura 34, estão representadas na Figura 35.

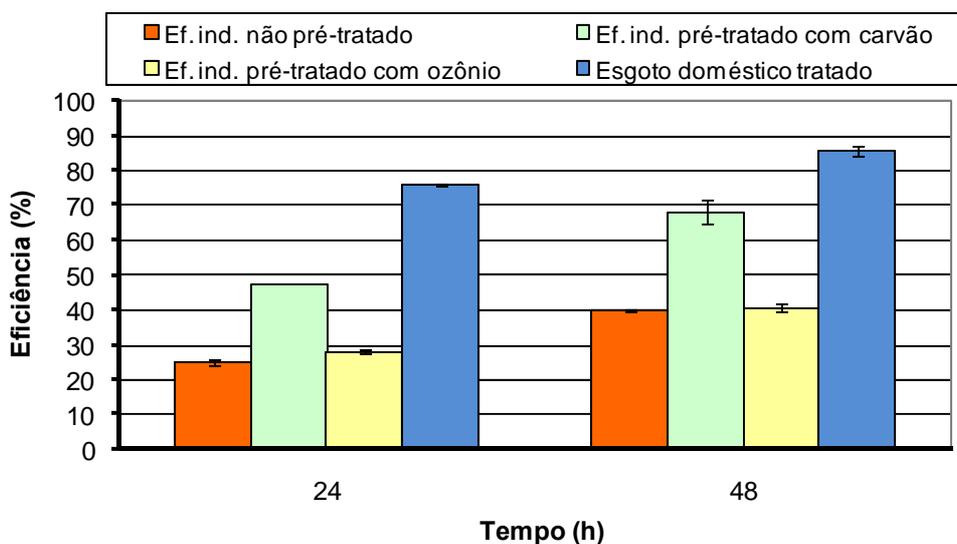


Figura 35: Eficiências de remoção de amônia após 24 e 48 horas no teste de inibição.

O maior percentual de remoção de N-NH₃ foi obtido com esgoto doméstico tratado (experimento controle). Após 48 horas, a remoção de N-NH₃ foi de 85,5±0,6% para este efluente. Esse resultado já era, de fato, esperado, visto que a biomassa que serviu de inóculo ao experimento foi aclimatada a esse efluente, aliado ao fato do esgoto doméstico tratado ser desprovido de substâncias potencialmente causadoras de efeito inibitório ao processo de nitrificação.

As remoções de amônia para o efluente industrial sem pré-tratamento e para o efluente industrial ozonizado após 48 horas de ensaio foram similares, correspondendo, respectivamente, a $40,6 \pm 0,3\%$ e $39,8 \pm 1,3\%$. Nesse mesmo período de ensaio, os frascos contendo efluente industrial pré-tratado com CAP atingiram uma remoção média de amônia de aproximadamente $67,8 \pm 3,9\%$.

Vale ressaltar que os valores de pH decaíram mais nos frascos cujo conteúdo foi preenchido com esgoto doméstico tratado e efluente industrial pré-tratado com CAP, evidenciando mais uma vez as maiores taxas de nitrificação obtidas para estes dois efluentes. Os valores de pH medidos durante o experimento, bem como o ajuste após decorridas 24 horas (para os casos em que o pH decaiu), estão presentes no ANEXO 3.

Os resultados confirmaram a ineficiência do pré-tratamento com ozônio, que, além de remover porção pequena do COD presente no efluente industrial, conforme visto no item 5.3.3, não propicia aumento substancial do percentual de remoção de N-NH₃ quando comparado com o efluente sem pré-tratamento.

Em contrapartida, o pré-tratamento com CAP, capaz de propiciar a remoção integral do COD, como visto no item 5.3.2, permitiu a obtenção de níveis de remoção de N-NH₃ mais próximos aos obtidos no experimento controle, como indicado na Figura 37.

Diante dos resultados do ensaio de inibição, pode-se inferir que o COD, não removido na ozonização e remanescente no efluente não pré-tratado, possui parcela de contribuição na inibição da nitrificação. Além disso, a não obtenção de níveis de remoção de amônia maiores que 70%, no caso do efluente pré-tratado com CAP, confirma a existência de uma inibição parcial, que ainda vigora, mesmo após o efluente ter sido submetido ao pré-tratamento com CAP.

Vale ressaltar que o tratamento com CAP, além remover 100% do COD, pode ter adsorvido outras substâncias não quantificadas no âmbito deste trabalho, substâncias essas potencialmente causadoras de algum efeito inibitório, e que impõem riscos aos sensíveis processos biológicos, como é o caso da nitrificação.

5.6 Operação do MBBR_{IND} com efluente industrial pré-tratado com CAP (Regimes 3 a 5)

O teste de inibição confirmou ser o COD um dos responsáveis pelo efeito inibitório causado à nitrificação. Como o pré-tratamento com CAP foi o único capaz de remover o COD de forma integral, além de provavelmente ter adsorvido outras

substâncias não identificadas e não quantificadas pela falta de conhecimento da composição complexa do efluente, o mesmo foi escolhido para pré-tratar o efluente industrial.

Na tentativa de se obter níveis de remoção de N-NH₃ maiores do que os obtidos durante a operação do MBBR_{IND} com efluente industrial não pré-tratado, o reator passou a ser alimentado com efluente pré-tratado com CAP (Regime 3). O procedimento para o pré-tratamento do efluente com CAP foi descrito no item 4.1.2. Os regimes subsequentes (4 e 5) envolveram a adição de esgoto doméstico ao efluente pré-tratado com CAP alimentado ao reator. Vale lembrar que para estes 3 últimos regimes, o reator foi preenchido com novos materiais suportes do tipo Kaldnes[®] K3. A contagem do tempo operacional foi iniciada em zero a partir do 3º regime, tendo em vista que o processo de formação do biofilme nesses novos suportes tenha se iniciado nesse período. Desta forma, não se considerou os 53 dias em que o MBBR_{IND} foi alimentado com efluente industrial não pré-tratado e preenchido com suportes AMB[®] (Regimes 1 e 2), tampouco o período em que o reator foi operado em regime batelada (7 dias).

5.6.1 Remoção de nitrogênio amoniacal durante o 3º regime

O aumento do TRH para 48 horas a partir do início do 3º regime foi feito para propiciar uma melhor adaptação dos microrganismos ao complexo efluente industrial, visto que os resultados obtidos com o MBBR_{IND}, enquanto alimentado com efluente sem pré-tratamento e com tempos de residência de 12 e 24 horas, indicaram a necessidade de se aumentar o tempo necessário para a metabolização dos compostos presentes no efluente.

A Figura 36 apresenta os resultados de amônia na entrada e saída do reator durante todo o período operacional em que o MBBR_{IND} foi alimentado somente com efluente pré-tratado com CAP (regime 3). As linhas tracejadas indicam os períodos em que ocorreu a substituição da alimentação, isto é, quando uma nova remessa de efluente industrial pré-tratado foi alimentado ao sistema.

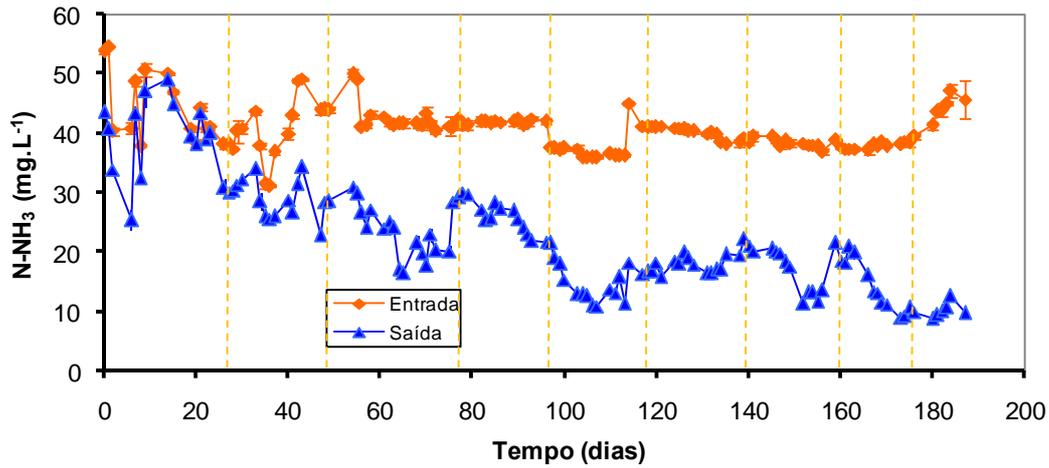


Figura 36: Concentrações de amônia na entrada e saída do MBBR_{IND} alimentado com efluente pré-tratado com CAP (regime 3).

As eficiências de remoção de amônia relativas às concentrações da Figura 36 estão representadas na Figura 37.

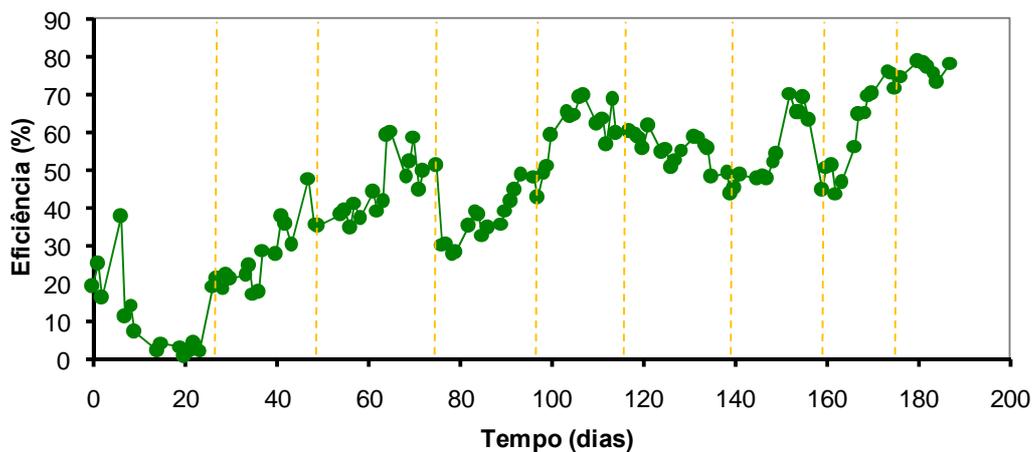


Figura 37: Eficiências de remoção de amônia durante o 3º regime do MBBR_{IND}.

Como se pode observar, a remoção de amônia no início de operação do regime 3 foi muito tímida, apresentando grande variabilidade, sobretudo no período de *start-up* desse regime. Neste período ainda estava ocorrendo a formação do biofilme nos novos suportes Kaldnes[®] K3, com os quais o reator foi preenchido neste regime, conforme descrito no item 4.2.1.

Do 20º ao 60º dia de operação, o percentual de remoção de N-NH₃ ficou compreendido na faixa de 20 a 40%. Daí em diante até o quinto mês de operação, o comportamento do reator foi oscilatório, em grande parte devido à variabilidade da composição do efluente industrial alimentado ao sistema. Neste período, a remoção de

amônia ficou compreendida entre 30 e 70%. A eficiência de remoção de amônia somente atingiu valores próximos a 80% no 177º dia de operação do reator.

Apesar do máximo percentual de remoção de N-NH₃ alcançado durante o 3º regime ter sido de 80%, a concentração de nitrogênio amoniacal na saída, em grande parte do período após o 100º dia de operação deste regime (Figura 39), foi menor que 20 mgN-NH₃, atendendo à resolução CONAMA 357/2005 no que tange aos limites de descarte desse poluente, em particular.

É claramente notável que o desempenho do sistema foi afetado quando ocorreu a troca da alimentação, isto é, quando uma remessa de efluente industrial pré-tratado foi substituída por outra. O fato é que a variabilidade do efluente está diretamente relacionada ao que a indústria está produzindo em determinado momento. Em outras palavras, dependendo do período em que é coletado, o efluente possui certas características, que certamente mudam em função da sazonalidade da produção industrial. Com isso, dependendo da natureza dos princípios ativos dos compostos direcionados à estação de tratamento, as amostras de efluente coletadas podem conter substâncias mais ou menos inibidoras. O grande entrave que sempre se mantém é o desconhecimento da composição do efluente, que dificulta a investigação das substâncias envolvidas na inibição da nitrificação.

5.6.2 Remoção de nitrogênio amoniacal no 4º e 5º regime

Tendo em vista que não foram obtidas eficiências de remoção de N-NH₃ maiores que 80% durante o regime 3, isto é, durante o período em que o MBBR_{IND} foi alimentado com efluente industrial pré-tratado (187 dias), começou-se a alimentar o reator com uma mistura de efluente industrial pré-tratado com CAP e esgoto doméstico tratado, em proporções gradualmente aumentadas deste último, conforme descrito no item 4.2.1. Com a introdução do esgoto doméstico tratado na alimentação, procurou-se verificar se o desempenho do sistema, em termos de remoção de amônia, iria apresentar alguma melhoria, pelo fato do esgoto doméstico adicionado ser isento de substâncias potencialmente causadoras de algum efeito inibitório. A Figura 38 apresenta as concentrações de amônia na entrada e saída do MBBR_{IND} durante a vigência dos regimes 4 e 5.

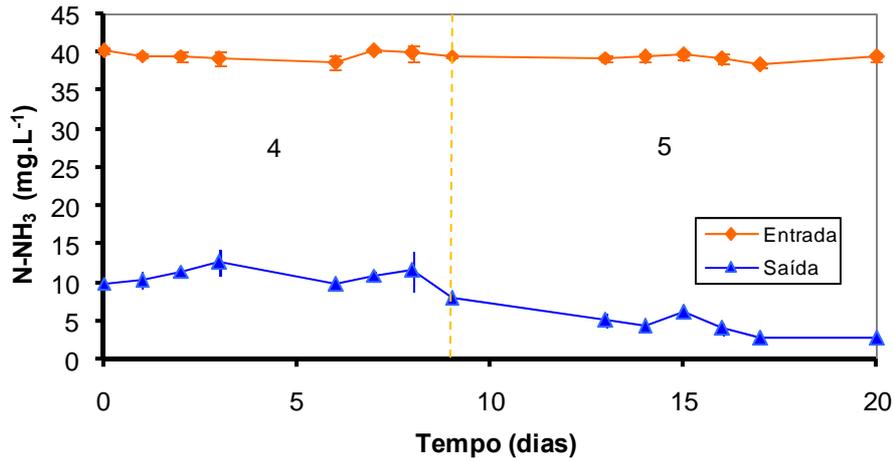


Figura 38: Concentrações de amônia na entrada e saída do MBBR_{IND} referentes ao 4º e ao 5º regime operacional.

A Figura 39, ilustrando as eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal relativas à Figura 38, permite melhor visualizar o comportamento do sistema nos regimes 4 e 5.

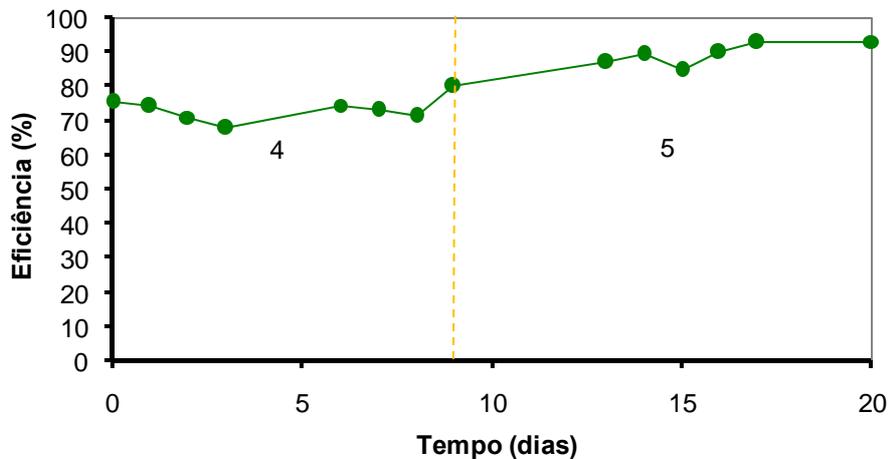


Figura 39: Eficiências de remoção de amônia obtidas nos regimes 4 e 5, nos quais aumentou-se a proporção de esgoto doméstico tratado à alimentação do MBBR_{IND}.

Como pode ser visto na Figura 39, no 4º regime a remoção de amônia apresentou valores dentro da mesma faixa observada no final do 3º regime, isto é, entre 70 e 80%. Este resultado permitiu inferir que a proporção de 25% de esgoto doméstico inserida na alimentação não propiciou uma melhoria no desempenho do MBBR_{IND} durante o curto período de tempo operado sob estas condições. Talvez se o tempo de operação do 4º

regime tivesse sido estendido por mais alguns dias, o consórcio microbiano poderia ter tido melhores condições para se acondicionar à alimentação imposta ao reator neste período. Quando a proporção de esgoto doméstico foi aumentada para 50%, houve um ligeiro aumento no percentual de remoção, o qual situou-se na faixa entre 85 e 90%. O fato é que, uma vez adicionado à alimentação nesta proporção, o esgoto doméstico diluiu as substâncias responsáveis pela inibição, tornando-a menos intensa e permitindo uma ação mais eficiente dos microrganismos nitrificantes.

Esses resultados enfatizam mais uma vez que, o fato de não se ter atingido remoções de nitrogênio amoniacal superiores a 80% no 3º regime, mesmo em funcionamento durante 188 dias, está diretamente relacionado a algumas substâncias presentes no efluente industrial. Em tese, o longo período de operação do reator deveria criar condições para que o consórcio microbiano se adaptasse, de forma a ser possível atingir resultados ainda mais expressivos do que os obtidos. Entretanto, ainda que tenha passado por pré-tratamento com CAP antes de ser alimentado ao reator, o efluente industrial apresenta substâncias remanescentes que, de um modo ou de outro, agem sobre as bactérias nitrificantes, reduzindo sua capacidade degradante e não permitindo atingir níveis de nitrificação mais expressivos do que os atingidos no referido regime.

5.6.3 Nitrato, nitrito e balanço de nitrogênio do 3º ao 5º regime operacional

A determinação de nitrato foi realizada para constatar que a maior parte do nitrogênio presente sob a forma de amônia e nitrito foi convertida em nitrogênio sob a forma de nitrato, confirmando a ocorrência da nitrificação. Além disso, permitiu efetuar um balanço de nitrogênio, levando-se em consideração somente as espécies nitrogenadas analisadas. As concentrações de nitrato na entrada e na saída do MBBR_{IND} durante os 3 últimos regimes de operação estão apresentadas na Figura 40.

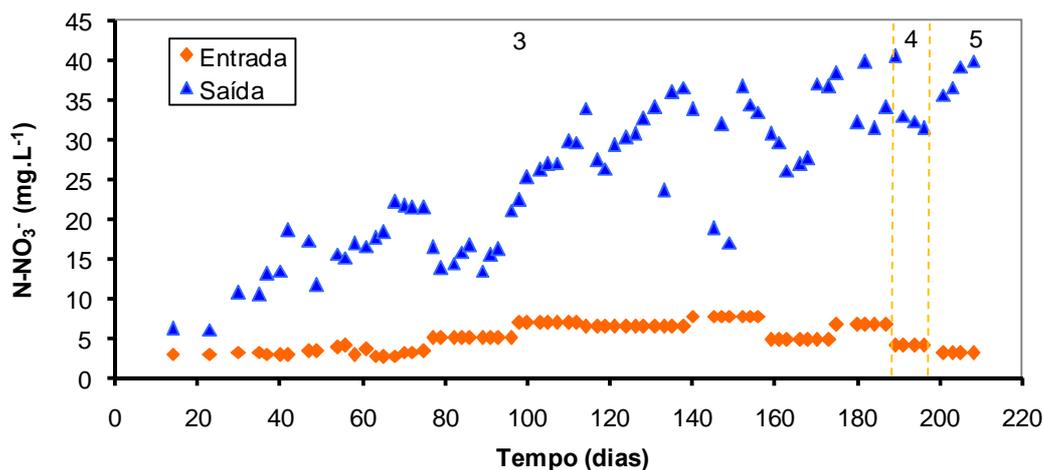


Figura 40: Concentrações de N-NO₃ na entrada e na saída do MBBR_{IND} referentes aos regimes 3 a 5.

O aumento da concentração de nitrato da saída em relação à entrada, observada na Figura 40, confirma a ocorrência da nitrificação.

O nitrito, intermediário do processo de nitrificação, também foi quantificado. A Figura 41 representa as concentrações de nitrito na entrada e saída relativas a alguns dias da operação do MBBR_{IND} ao longo dos 5 regimes operacionais.

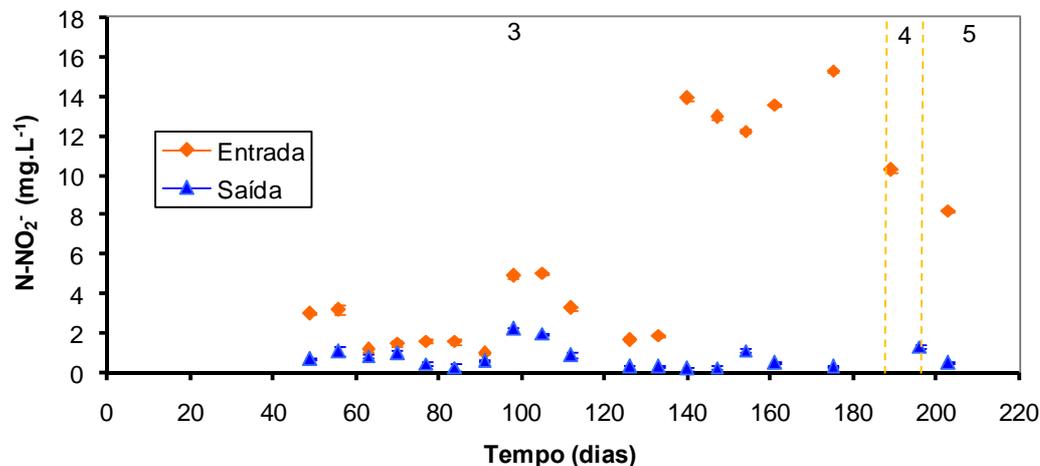


Figura 41: Concentrações de N-NO₂ na entrada e saída do MBBR_{IND}.

Pode-se observar que a concentração de nitrito na entrada apresentou variabilidade, em virtude do efluente industrial coletado para a alimentação do reator ter sido coletado em tempos distintos, conforme já mencionado. A maior concentração de N-NO₂ na saída foi de aproximadamente 2 mg.L⁻¹, indicando que este composto não se acumulou no sistema, refletindo a boa atuação das bactérias pertencentes ao gênero *Nitrobacter*, responsáveis pela segunda etapa da nitrificação (nitratção).

O balanço de nitrogênio do reator foi realizado levando-se em consideração a quantidade desse elemento sob a forma de amônia, nitrito e nitrato na entrada e na saída do reator. Teoricamente, todo nitrogênio sob a forma de amônia e sob a forma de nitrito consumido, deve ser convertido em nitrogênio sob a forma de nitrato. Entretanto, é difícil esta estequiometria ser perfeita. Vale ressaltar que o nitrogênio pode se encontrar na forma de outros compostos nitrogenados que não foram quantificados, a exemplo de intermediários do processo nitrificante.

A Figura 42 representa as concentrações de nitrogênio sob a forma de NH_3 , NO_2 ou NO_3 , relativas à entrada e à saída de alguns dias de operação do reator referentes aos 5 regimes operados.

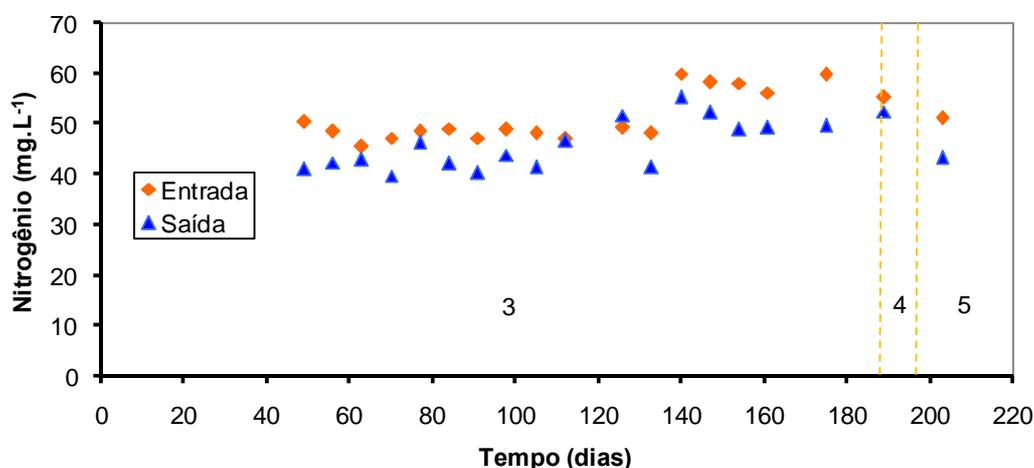


Figura 42: Concentrações de nitrogênio na entrada e na saída do MBBR_{IND}.

Na grande maioria do período operacional, a concentração de nitrogênio na entrada foi bastante similar a sua respectiva concentração na saída, evidenciando conversão de amônia e nitrito a nitrato próxima da relação estequiométrica.

A conservação média de nitrogênio ao longo do processo nitrificante foi de 89%. O pequeno percentual restante (11%) evidencia que a presença de nitrogênio sob a forma de outros compostos não quantificados foi bastante diminuta. Adicionalmente, a perda de nitrogênio, sob a forma de amônia, por arraste (“*stripping*”) pode ser considerada desprezível, em virtude do pH de saída nunca ter ultrapassado o valor 8. Vale ainda a ressalva de que, embora em pequenas quantidades, parte do nitrogênio é consumido pelos próprios microrganismos, destinado ao crescimento celular. Este consumo, estimado com o auxílio da Equação (3.6), corresponde a 2% do nitrogênio alimentado.

Parcela referente aos 11% pode ainda ser atribuída à possível ocorrência do processo de desamonificação aeróbia (Processo AOX), o qual possibilita, segundo JETTEN *et al.* (2001), a conversão de amônio a nitrogênio gasoso sem requerimento externo de doadores de elétrons.

A razão para que em alguns casos a concentração de nitrogênio da saída ter superado a respectiva concentração da entrada pode ser atribuída a um possível erro de análise. Vale ressaltar que as determinações de amônia, nitrito e nitrato procedem de diferentes métodos analíticos, conforme descrito no item 4.7.

5.6.4 Monitoramento do pH nos regimes 3 a 5

A Figura 43 mostra os valores de pH na entrada e na saída do reator durante esses regimes. As linhas tracejadas indicam mudança do regime operacional.

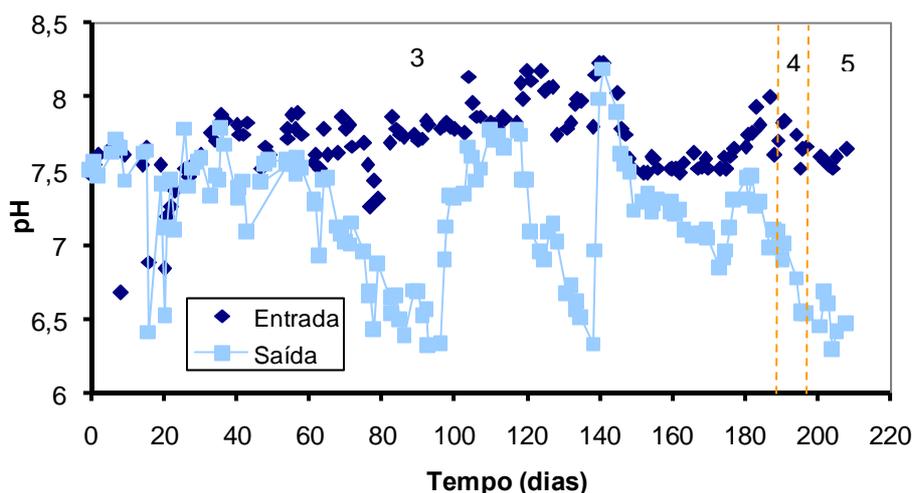


Figura 43: Variação do pH durante os 3 últimos regimes operacionais do MBBR_{IND}.

Pode-se observar o comportamento oscilatório do pH, sobretudo referente aos valores de saída. Um fato perceptível é que o pH não apresentou valores menores que 6 durante os 3 últimos regimes, o que é um fator positivo, visto que em pH menor do que esse valor o processo nitrificante é praticamente inibido na sua totalidade.

5.6.5 Análise de metais e compostos orgânicos no efluente industrial não pré-tratado e pré-tratado com CAP

Diante dos resultados retratados e da dificuldade de se atingir níveis mais expressivos de nitrificação durante os 3 primeiros regimes, é possível inferir que, apesar do pré-tratamento com CAP ter propiciado um aumento na eficiência de nitrificação, a ocorrência de inibição parcial provocada por substâncias remanescentes no efluente industrial é um fato consolidado.

Os resultados obtidos no pré-tratamento do efluente industrial com CAP, conforme já discutido no item 5.3.2, permitiram inferir que a DQO remanescente no efluente pré-tratado é não carbonácea, sendo atribuída a outros compostos que não o carbono. Alguns compostos nitrogenados ou metais poderiam estar inseridos nessa categoria pois, além de estarem contribuindo para os valores de DQO encontrados, poderiam estar vinculados ao efeito inibitório imposto às bactérias nitrificantes.

Desta maneira, realizou-se a análise de metais de uma amostra do efluente industrial não pré-tratado e pré-tratado com CAP, conforme descrito no item 4.7.9. A escolha desses metais para a realização da análise está fundamentada nos trabalhos realizados por HU *et al.* (2002), JULIASTUTI *et al.* (2003), SEMERCI e ÇEÇEN (2007), LEE *et al.* (1997) e ZHIQIANG *et al.* (2004). Tais trabalhos evidenciam o fato de alguns metais possuírem poder inibitório sobre as bactérias atuantes no processo de nitrificação.

A Tabela 17 apresenta as concentrações de alguns metais presentes na amostra de efluente analisada. Vale lembrar que essas concentrações podem variar dependendo de quando o efluente é coletado, visto que a variabilidade na sua composição é uma característica marcante.

Tomando-se como referência a amostra de efluente analisada, constatou-se que as concentrações dos metais presentes no efluente são muito pequenas, situando-se abaixo das requeridas para ocasionar algum efeito inibitório no processo de nitrificação, conforme abordado no item 3.1.2.3.4. Deste modo, descartou-se a possibilidade dos mesmos estarem interferindo no processo nitrificante. Além disso, verifica-se que o pré-tratamento com CAP consegue remover pequena parcela dos metais presentes no efluente.

Tabela 17: Teores de metais presente no efluente industrial sem pré-tratamento e pré-tratado com CAP.

Metal	Concentração ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	
	Efluente sem pré-tratamento	Efluente pré-tratado com CAP
Cobalto	5	3
Cobre	9	<1
Zinco	300	145
Cádmio	3	1
Chumbo	20	15

Além da análise de metais, foi realizada uma análise para avaliar o teor de nitrogênio total no efluente industrial. O motivo desta análise foi verificar se existiriam alguns compostos no efluente que estariam interferindo nos valores da DQO do efluente medidos. A Tabela 18 apresenta os valores de Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT), para duas amostras de efluente, sendo que uma delas foi analisada tanto na forma não pré-tratada quanto pré-tratada com CAP.

Tabela 18: NKT do efluente industrial pré-tratado com CAP e não pré-tratado.

Efluente industrial não pré-tratado (mg.L^{-1})	Efluente industrial pré-tratado (mg.L^{-1})
313	-
192	111

A concentração de NKT no efluente industrial é bastante significativa, como pode ser observado na Tabela 18. O pré-tratamento com CAP é capaz de remover uma parcela do nitrogênio, embora maior parte ainda permaneça no efluente pré-tratado. Esses compostos orgânicos nitrogenados presentes no efluente interferiram na análise de DQO, fazendo com que os seus valores apresentassem maior ordem de magnitude. Adicionalmente, estes mesmos compostos podem estar relacionados à inibição do

processo, não permitindo a obtenção de índices de nitrificação mais expressivos do que os obtidos.

5.6.6 Polissacarídeos em solução e totais

Em virtude da dificuldade de se medir a concentração de sólidos aderidos aos suportes em sistemas com biofilme, particularmente nos reatores de leito móvel empregados neste trabalho, nos quais o biofilme formado foi bastante fino, procedeu-se à determinação de polissacarídeos no intuito de se obter uma estimativa da biomassa presente no reator.

A Figura 44 apresenta a concentração de polissacarídeos solúveis e totais na entrada e na saída do reator nos 3 últimos regimes operacionais.

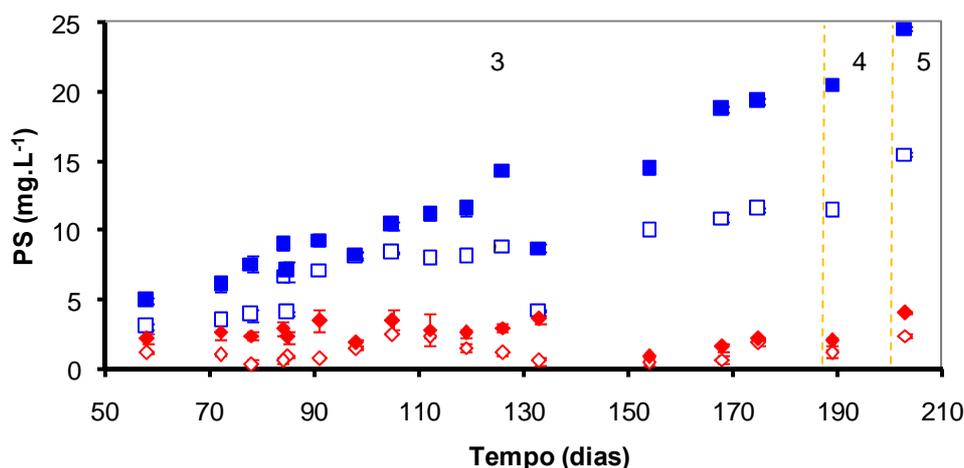


Figura 44: Concentração de polissacarídeos em solução na entrada (◇) e na saída (□), e concentração de polissacarídeos totais na entrada (◆) e na saída (■) do reator.

Na Figura 44 observa-se que houve pouca diferença entre a concentração de polissacarídeos em solução e totais, o que indica pouca quantidade de sólidos presente no MBBR_{IND}, tanto proveniente da alimentação quanto do desprendimento do biofilme.

Pode-se notar que há uma tendência de aumento no teor de polissacarídeos com o tempo, o que permite pensar que ocorreu um aumento na concentração celular com o decorrer dos regimes operacionais. As concentrações de polissacarídeos livres em solução alcançaram o valor máximo de 16 mg.L⁻¹, enquanto que os polissacarídeos

totais atingiram o nível máximo de 25 mg.L^{-1} , concentrações estas que coincidiram com o final do período experimental.

É interessante observar que quando se compara o teor de polissacarídeos de um MBBR que esteja operando a nitrificação com outro destinado à remoção de matéria orgânica, constata-se como este último sistema apresenta concentrações de polissacarídeos muito mais elevadas. REIS (2007), operando um MBBR submetido a altas cargas orgânicas, obteve concentrações de polissacarídeos totais na fase líquida de aproximadamente 60 mg.L^{-1} , valor que representa mais que o dobro da maior concentração de polissacarídeos totais obtida no MBBR_{IND}.

5.7 Operação do RBS_{INOC2}

Como descrito no item 4.2.4, o RBS_{INOC2} foi operado de forma semelhante ao reator RBS_{INOC1}. A aclimação do lodo ativado inoculado ao reator foi realizada para disponibilizar biomassa enriquecida em bactérias nitrificantes a fim de servir de inóculo a um teste de inibição por nitrito. A alimentação consistiu em esgoto doméstico tratado, cuja concentração de cloreto foi sempre em torno de 8000 mg.L^{-1} .

A Figura 45 apresenta o comportamento do reator em termos de eficiência de remoção de amônia e as concentrações de nitrogênio amoniacal na entrada e saída do RBS_{INOC2} durante todo o seu período de funcionamento. As linhas tracejadas indicam os períodos nos quais a alimentação do reator foi substituída por uma nova remessa de esgoto doméstico tratado.

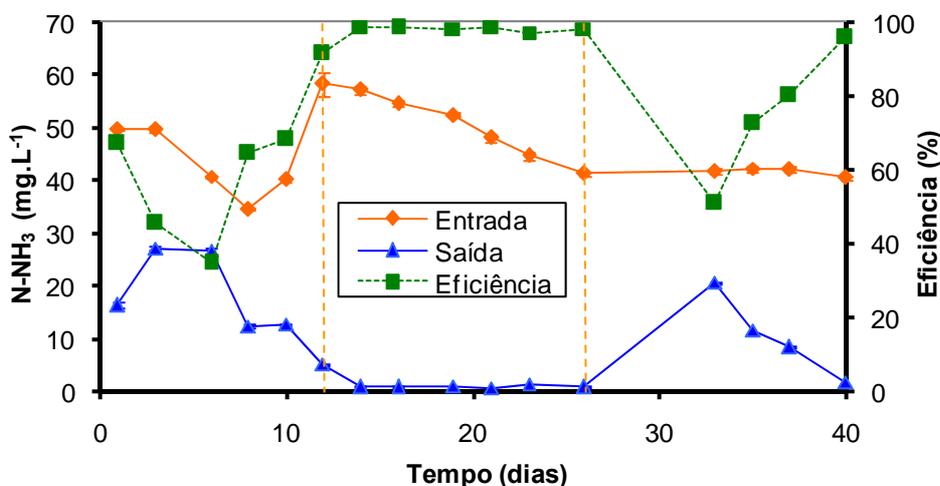


Figura 45: Eficiência de remoção de amônia e concentrações na entrada e na saída do reator durante todo o período operacional.

Conforme mostrado na Figura 47, o desempenho do sistema em relação à remoção de amônia aumentou rapidamente desde o princípio de operação do RBS_{INOC2}, alcançando índices de remoção em torno de 98% já no 13º dia de operação. Esse percentual de remoção estabeleceu-se nesse patamar até o 25º dia de funcionamento do reator. Com a reposição da alimentação do reator com uma nova amostra de esgoto doméstico tratado, coletado em período distinto da anterior, a eficiência de remoção caiu para em torno de 50%, o que implica que as bactérias sofreram algum impacto diante da nova alimentação, a qual deve ter apresentado alguma diferença na sua composição que, por menor que tenha sido, conseguiu gerar uma pequena desestabilização do percentual de remoção de N-NH₃. Entretanto, o processo de adaptação da biomassa ao novo esgoto doméstico foi rápido, atingindo valores em torno de 95% de remoção no 39º dia de operação.

Os valores de pH medidos durante o funcionamento do RBS_{INOC2} estão presentes na Figura 46.

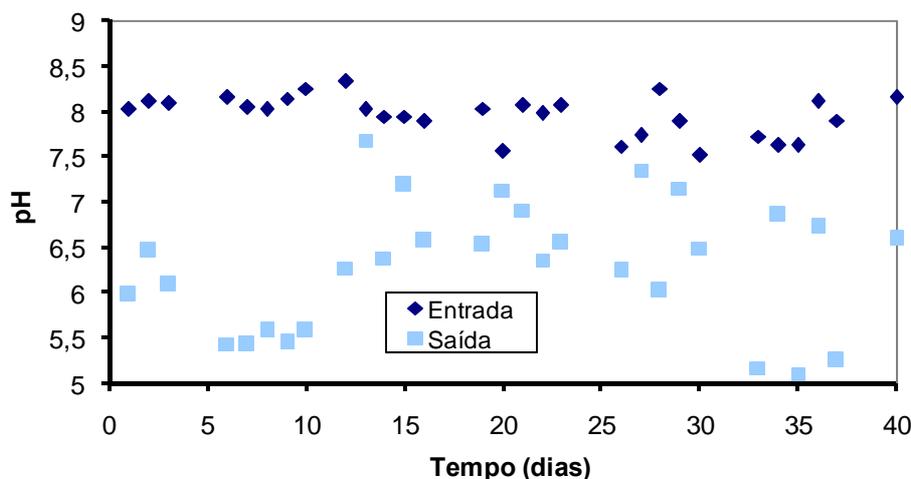


Figura 46: Monitoramento do pH durante a operação do RBS_{INOC2}.

Como pode-se observar, o pH de entrada foi mantido próximo de 8 na maior parte do período operacional deste reator. Em alguns dias, o pH da saída chegou a apresentar valores bastante reduzidos, próximos de 5. Nestes casos, a etapa de nitrificação ficou comprometida assim que o pH atingiu esses valores.

5.8 Teste de inibição por nitrito

Tendo em vista as concentrações significativas de nitrito encontradas em algumas das amostras de efluente industrial coletadas para alimentação do MBBR_{IND}, e a possível relação deste intermediário do processo nitrificante com o efeito inibitório observado nos resultados deste reator, procedeu-se à realização de um teste de inibição. Foram testadas 4 concentrações de nitrito (25, 50, 75 e 100 mg.L⁻¹), conforme assinalado no item 4.6.

Em outras palavras, o objetivo deste teste foi avaliar se o nitrito presente no efluente industrial, poderia estar prejudicando o desempenho do MBBR_{IND} em termos de remoção de nitrogênio amoniacal. Na verdade, conforme já ressaltado no item 3.1.2.3.1, o verdadeiro inibidor não seria o nitrito, mas o ácido nitroso (ANTHONISEN *et al.* 1976), sendo a interconversão entre essas duas espécies dependente do pH do meio. Para valores de pH básicos, a espécie que prevalece é o nitrito. Em contrapartida, em valores de pH ácidos, o ácido nitroso é a espécie presente em maior quantidade.

Conforme descrito no item 4.6, o teste de inibição por nitrito foi realizado em agitador rotativo, sendo que cada concentração testada esteve presente em 3 dos 12 frascos utilizados, da mesma forma como ocorreu o teste de inibição com efluente industrial descrito no item 4.5.

No início do experimento, o pH foi ajustado para valores situados entre 7,5 e 8 em todos os frascos. Após 24 horas, o mesmo foi medido e novamente ajustado. Os valores de pH medidos durante o ensaio em agitador rotativo estão descritos no ANEXO 4.

A ação dos microrganismos nitrificantes com o decorrer do processo fermentativo, ocasionou uma queda brusca nos valores de pH durante as primeiras 24 horas de ensaio, atingindo-se valores em torno de 5 em todos os frascos, fato este que certamente prejudicou o andamento da nitrificação. Nestas condições, o consórcio microbiano nitrificante já não é mais atuante, e a conversão de amônia a nitrito e nitrato cessa. Desta forma, ajustou-se novamente o pH de todos os frascos para valores entre 7,5 e 8. Após as 24 horas seguintes, o pH apresentou valores semelhantes aos obtidos após as primeiras 24 horas de ensaio.

Cabe aqui mais uma vez mencionar que o controle de pH é imprescindível quando se trata da nitrificação. Por mais que o meio utilizado para o ensaio (esgoto doméstico tratado) contivesse quantidades razoáveis de carbonato de sódio para suprir boa alcalinidade ao meio, não foi possível driblar a queda de pH, que é inerente ao

processo nitrificante, sendo ainda mais difícil de controlar quando não se dispõe de equipamentos para o controle automático deste parâmetro.

A Figura 47 apresenta as concentrações iniciais de amônia, como também as respectivas concentrações após 24 e 48 horas de incubação para as diferentes concentrações de nitrito testadas.

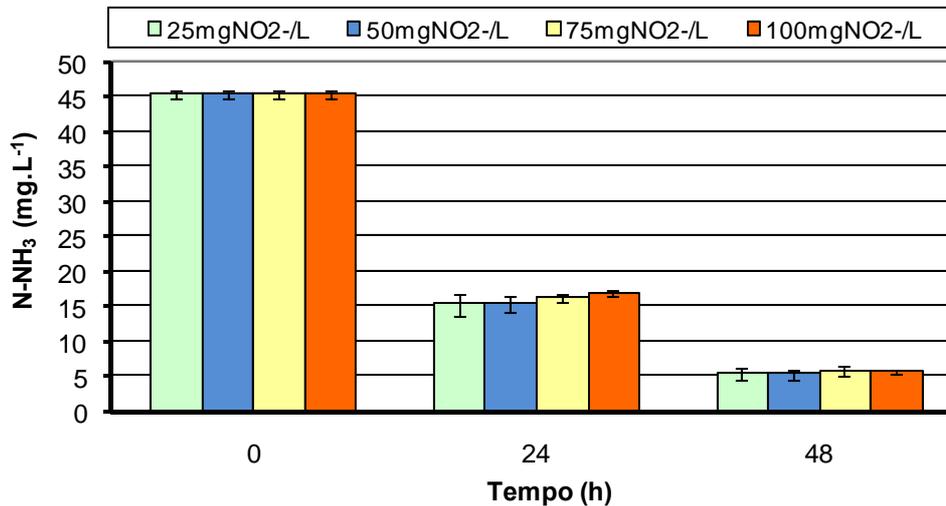


Figura 47: Concentrações de amônia referentes ao início do experimento, e após 24 e 48 horas de incubação.

As remoções de amônia referentes à Figura 47 estão presentes na Figura 48.

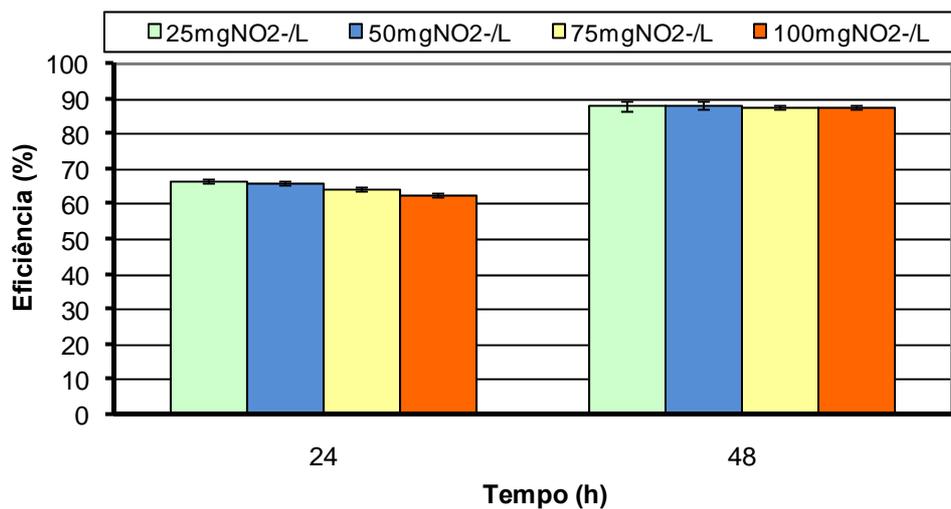


Figura 48: Eficiências de remoção de amônia durante 24 e 48 horas de incubação.

Pode-se observar que não houve variação significativa em termos de remoção de amônia, para as diferentes concentrações de nitrito testadas. Como pode ser observado

na Figura 50, a concentração inicial de N-NH₃ em todas as condições ficou em torno de 45 mg.L⁻¹. Após 24 horas de ensaio em agitador rotativo, a concentração caiu para cerca de 15 mg.L⁻¹ e, após 48 horas, apresentou valores de aproximadamente 5 mg.L⁻¹ nas quatro condições testadas.

O nitrito foi quantificado após 24 e 48 horas. A Figura 49 representa as concentrações de N-NO₂ iniciais em cada uma das condições, bem como depois de 24 e 48 horas de ensaio.

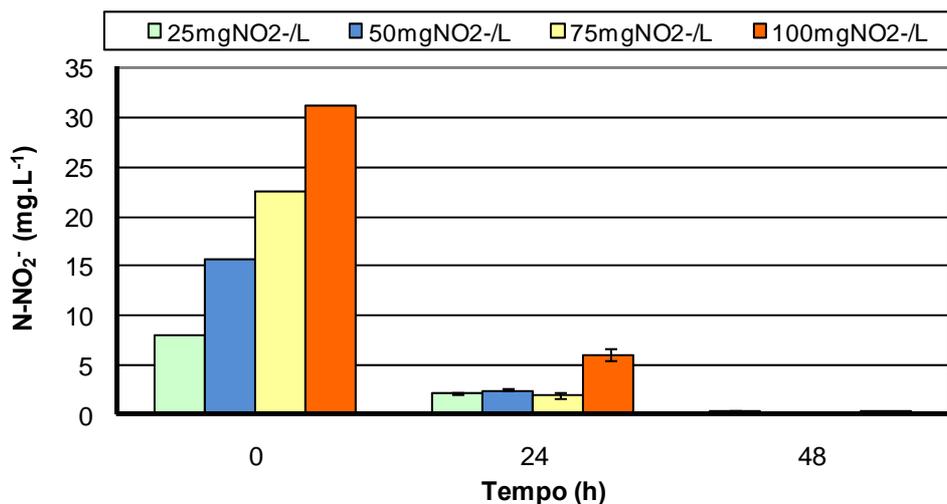


Figura 49: Concentrações de nitrito iniciais e após 24 e 48 horas de ensaio.

As eficiências de remoção de nitrito após 24 e 48 horas, referentes às concentrações da Figura 49, estão ilustradas na Figura 50.

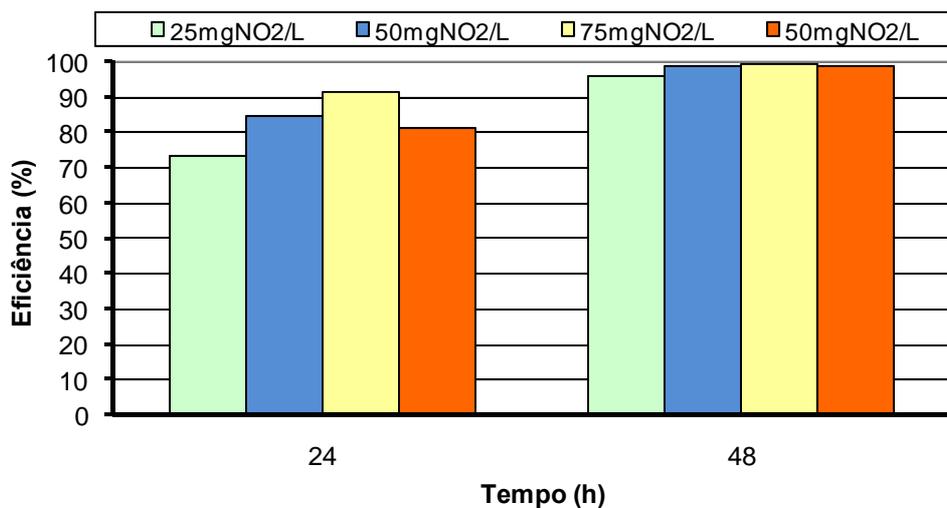


Figura 50: Eficiências de remoção de nitrito após 24 e 48 horas de ensaio.

Da Figura 49, pode-se observar que, após 24 horas de ensaio, as concentrações de nitrito já estavam abaixo de 10 mg.L^{-1} para todas as concentrações deste composto testadas, exceto para a condição de $100 \text{ mgNO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$, que apresentou valores em torno de $20 \text{ mgNO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$. O nitrito foi totalmente convertido a nitrato durante as 24 horas terminais do teste, mesmo para a maior concentração testada ($100 \text{ mgNO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$). Esses dados coincidem com os resultados obtidos com o $\text{MBBR}_{\text{CONT}}$ e MBBR_{IND} , nos quais o nitrito, quando presente no meio de alimentação, foi praticamente convertido a nitrato em sua totalidade, mesmo quando a remoção de amônia não atingia níveis expressivos. Ao que tudo indica, a remoção de amônia, primeira etapa da nitrificação, assume o papel de etapa limitante do processo, o que já havia sido explicitado no item 3.1.2.1.

Para verificar que a amônia e o nitrito foram convertidos a nitrato, comprovando a ocorrência do fenômeno da nitrificação, quantificou-se este último composto. A Figura 51 representa as concentrações de N-NO_3 no início e no final do experimento.

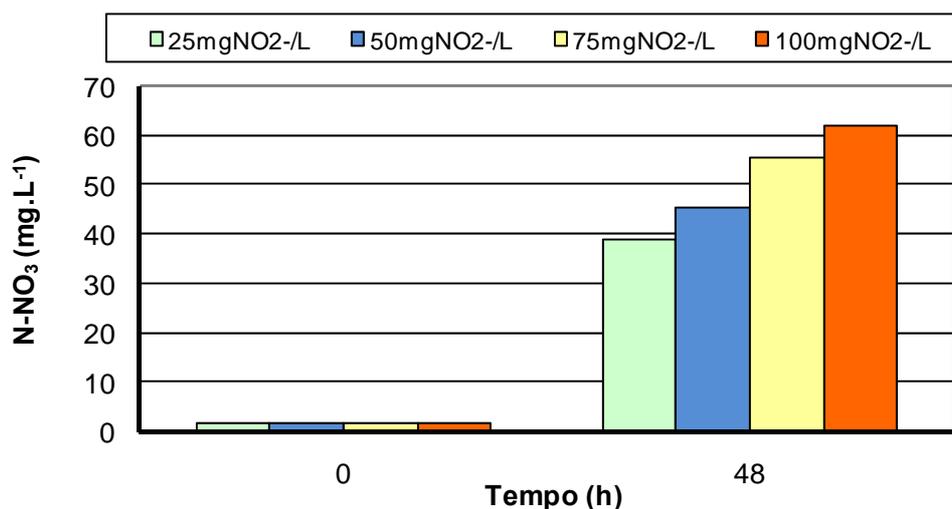


Figura 51: Concentrações de nitrato no início e no final do ensaio.

Como a remoção de amônia durante o ensaio foi praticamente a mesma para todas as condições, e, tendo em vista que a concentração inicial de NO_3 foi equivalente a $7,7 \text{ mg.L}^{-1}$ em todos os frascos, as concentrações de nitrato após as 48 horas foram maiores para o caso no qual a concentração de nitrito foi maior, face à maior quantidade deste último composto ter se transformado em nitrato, como mostrado na Figura 53.

A concentração de sólidos suspensos voláteis também foi avaliada nesse experimento. A Figura 52 apresenta as concentrações de SSV, em mg.L^{-1} , relativas ao início e ao final do experimento, para cada uma das quatro concentrações de nitrito testadas.

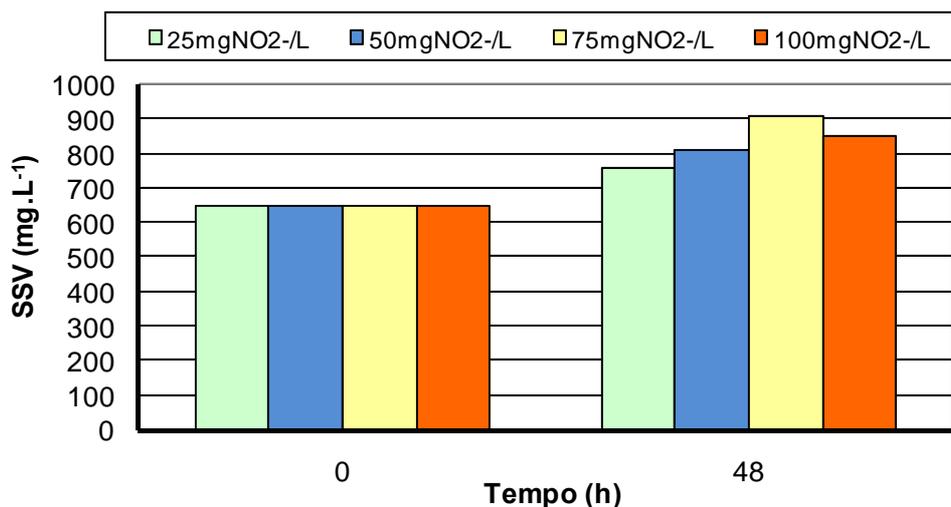


Figura 52: Concentração de SSV no início e após 48 horas de ensaio para cada uma das concentrações de nitrito testadas.

Como se pode observar, houve um ligeiro aumento no teor de SSV para todas as condições de nitrito, especialmente no experimento com $75 \text{ mgNO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, que apresentou um acréscimo de $260 \text{ mgSSV} \cdot \text{L}^{-1}$, o que corresponde a 40% da concentração inicial. A quantificação da concentração de SSV após 48 horas foi realizada tomando-se apenas um frasco representativo de cada uma das concentrações de nitrito testadas (25, 50, 75 e $100 \text{ mgNO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), considerando-se que nos demais frascos o comportamento teria seguido a mesma tendência.

É coerente pensar que, no início do experimento, quando a concentração de NO_2^- era maior, existia maior probabilidade da concentração de HNO_2 ser maior. Entretanto, nessas condições, o pH apresentava valores que variavam de 7,5 a 8, desfavorecendo a formação deste último composto, e fazendo com que o mesmo estivesse presente em concentrações bastante reduzidas. Já quando o pH apresentou os valores menores, notadamente após as primeiras e últimas 24 horas de teste, a possibilidade de que maiores concentrações de HNO_2 viessem a estar presentes aumentou, em virtude do próprio equilíbrio $\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$ ser fortemente dependente do pH. Entretanto, nessas condições, a concentração de nitrito foi menor, contrabalançando o efeito do pH.

O cálculo das concentrações de ácido nitroso pela Equação (3.9) para os diferentes tempos de ensaio, fica dificultado, em virtude de que só há conhecimento da concentração de NO_2^- no início, e após 24 e 48 horas. O mesmo é válido para o pH. De qualquer forma, é possível calcular a concentração de ácido nitroso no início, e após 24 e 48 horas. Por meio da Equação (3.9), as concentrações de N- HNO_2 iniciais para cada

uma das concentrações de nitrito avaliadas (25, 50, 75 e 100 mg.L⁻¹) corresponderam a $7,48 \cdot 10^{-14}$, $3,36 \cdot 10^{-13}$, $6,50 \cdot 10^{-13}$ e $1,48 \cdot 10^{-13}$ mg.L⁻¹, respectivamente. As respectivas concentrações de N-HNO₂ após 24 horas de ensaio fermentativo foram de $3,99 \cdot 10^{-12}$, $4,66 \cdot 10^{-12}$, $1,86 \cdot 10^{-12}$ e $1,39 \cdot 10^{-11}$ mg.L⁻¹. Enfim, para as 24 horas finais de teste, as concentrações de N-HNO₂ referentes às quatro concentrações de nitrito testadas, corresponderam a $3,52 \cdot 10^{-14}$, $2,99 \cdot 10^{-14}$, $4,59 \cdot 10^{-14}$ e $1,01 \cdot 10^{-13}$ mg.L⁻¹, respectivamente.

Vale lembrar que ANTHONISEN *et al.* (1976) sugerem a ocorrência de inibição da nitrificação pelo HNO₂ quando o mesmo está presente em concentrações compreendidas na faixa entre 0,22 e 2,8 mgN.L⁻¹. Desta forma, todas as concentrações de ácido nitroso calculadas estão abaixo das requeridas para que ocorra algum efeito inibitório. Como já comentado, o H-HNO₂ seria o verdadeiro inibidor do processo, e não o nitrito propriamente dito. Entretanto, até pela forma como foi calculada a concentração de N-HNO₂ (Equação 3.9), pode-se dizer que as maiores concentrações deste composto ocorrem quando há maior concentração de nitrito.

Em suma, a realização desse teste permitiu concluir que o nitrito, intermediário do processo nitrificante, não influenciou as eficiências de remoção de N-NH₃ nas condições testadas. A hipótese de que este composto estivesse ligado a algum possível efeito inibitório imposto ao consórcio microbiano nitrificante no MBBR_{IND}, particularmente a *Nitrosomonas*, foi descartada, muito embora as condições operacionais deste último reator não foram perfeitamente simuladas no teste de inibição por nitrito, que foi realizado em agitador rotativo.

5.9 Operação do MBBR_{CONT}

Paralelamente ao funcionamento do MBBR_{IND}, operou-se um reator controle, designado por MBBR_{CONT}, que serviu, entre outras finalidades, para confirmar se as baixas eficiências de remoção de N-NH₃ obtidas com o MBBR_{IND} estavam relacionadas ao efluente industrial alimentado a este último reator. Em outras palavras, permitiu observar se alguns componentes intrínsecos ao efluente industrial estavam inibindo a atividade dos microrganismos nitrificantes.

Adicionalmente, foi possível estudar o efeito de alguns parâmetros isoladamente, e verificar as suas influências sobre o processo como um todo.

5.9.1 Influência da salinidade na remoção de nitrogênio amoniacal durante operação do MBBR_{CONT} com esgoto doméstico tratado (Regimes 1 a 10)

O alto conteúdo salino presente no efluente industrial (aproximadamente 8000 mg.L⁻¹), e os seus conhecidos efeitos em processos biológicos (plasmólise das células, alteração da atividade, fisiologia, características de sedimentabilidade e solubilidade do O₂, diminuição da diversidade da população de nitrificantes, entre outros), conforme visto no item 3.1.2.3.3, fez com que se cogitasse que a salinidade poderia estar contribuindo para obtenção das baixas eficiências de remoção de amônia verificadas durante a operação do MBBR_{IND}, exercendo algum tipo de inibição no consórcio microbiano presente no reator. Como destacado no item 3.1.2.3.3, são inúmeros os trabalhos que estudaram o efeito de salinidade na remoção de matéria orgânica e de nutrientes, como nitrogênio e fósforo.

O reator foi operado em diversos regimes, os quais continham diferentes concentrações de NaCl. A salinidade, expressa em termos de Cl⁻, foi aumentada progressivamente até 8000 mgCl⁻.L⁻¹, tendo em vista que esta foi aproximadamente a concentração média de cloreto presente no efluente industrial. Conforme descrito no item 4.2.2, 10 regimes de salinidade foram operados.

A Figura 53 apresenta as concentrações de N-NH₃ da entrada e da saída do MBBR_{CONT} ao longo dos 10 regimes de salinidade estudados (175 dias).

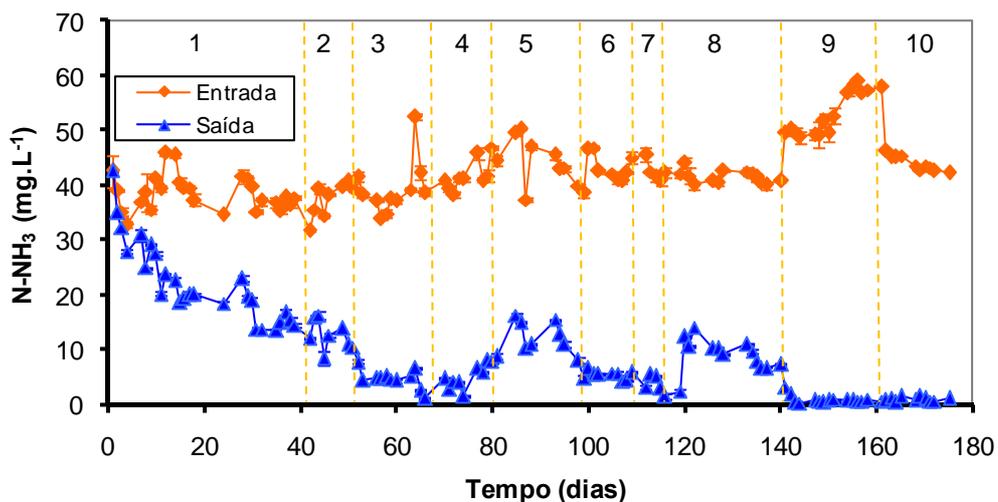


Figura 53: Resultados de N-NH₃ referentes à entrada e à saída do MBBR_{CONT} durante os 10 regimes de salinidade.

A Figura 54 apresenta as eficiências de remoção de N-NH₃ referentes às concentrações de entrada e saída da Figura 53.

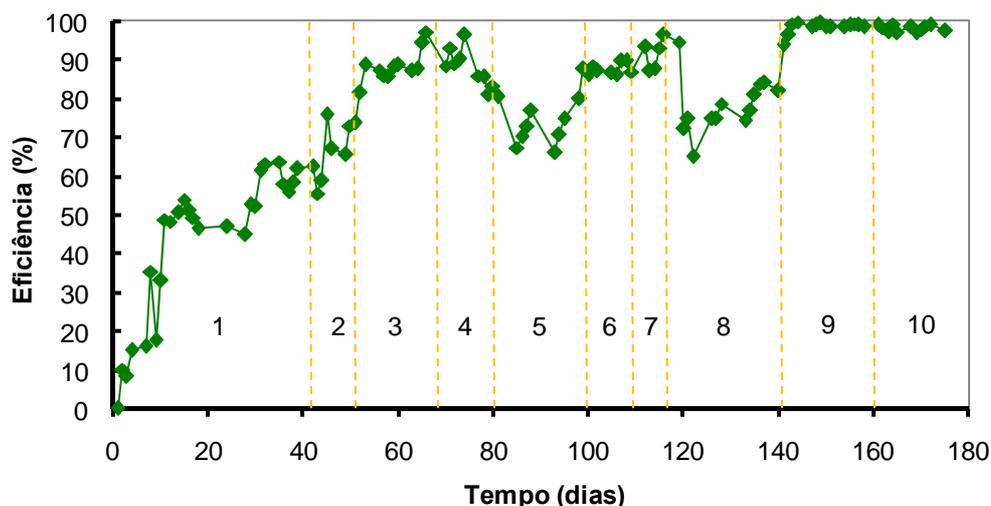


Figura 54: Eficiências de remoção de amônia durante dos 10 regimes de salinidade estudados.

No primeiro regime, operado durante 43 dias com um tempo de residência hidráulica de 24 horas e sem adição de NaCl, foi atingida uma eficiência de remoção de amônia de no máximo 64%. No intuito de obter índices mais expressivos de remoção, aumentou-se o TRH para 48 horas. É interessante ressaltar que neste período o biofilme ainda estava em processo de desenvolvimento, motivo pela qual não se atingiram índices mais expressivos de remoção de N-NH₃.

Com o aumento do THR, a eficiência de remoção de amônia foi aumentando ligeiramente, alcançando a marca de 80% no 2º regime. No 3º regime, passou-se a adicionar NaCl à alimentação do MBBR_{CONT}, em quantidades apropriadas para resultar em uma concentração de 1000 mg.L⁻¹ de cloreto. O percentual de remoção permaneceu em torno de 90% durante a maior parte deste regime, alcançando 97% no final do mesmo.

Foi então que o 4º regime foi iniciado, no qual a concentração de cloreto foi de 2000 mg.L⁻¹. Embora tenha ocorrido uma pequena variação no percentual de remoção de N-NH₃, o mesmo permaneceu na faixa de 80 a 90%. A eficiência diminuiu para um valor médio de 72% quando a concentração de Cl⁻ foi aumentada para 3000 mg.L⁻¹ (5º regime). Entretanto, neste mesmo regime, a adaptação dos microrganismos a quantidades crescentes de cloreto, impostas ao sistema, foi um fator crucial para a

recuperação do desempenho, fato que também pode ser observado durante o 6º e o 7º regimes.

Quando a concentração de cloreto foi aumentada para 5500 mg.L⁻¹ (8º regime), houve queda na eficiência de remoção de amônia, mas nada que a boa capacidade de recuperação dos microrganismos frente aos altos níveis de cloreto não conseguisse superar. A eficiência média desse período ficou em torno de 78%. Suspeitou-se que a queda de desempenho do sistema também poderia ser atribuída às características intrínsecas do esgoto doméstico alimentado neste período, que apresentou maior DQO em detrimento às outras amostras deste efluente coletadas para a alimentação do reator. Essa hipótese ganhou ainda maior relevância tendo em vista que a substituição da alimentação por uma nova remessa desse efluente, mesmo suplementado com concentrações ainda maiores de cloreto (6500 mg.L⁻¹), permitiu se atingir eficiências de remoção maiores que as obtidas no regime de 5500mgCl⁻.L⁻¹.

Em relação aos dois últimos regimes de salinidade (6500 e 8000 mgCl⁻.L⁻¹), as eficiências de remoção de amônia foram sempre maiores que 95%. Esses índices de remoção reforçam o fato de que os microrganismos nitrificantes conseguem se adaptar a ambientes cuja concentração salina é gradativamente aumentada. Além disso, alerta para a importância de uma adaptação lenta e gradual, a fim de propiciar boas condições de aclimação à biomassa microbiana submetida ao estresse osmótico.

Os resultados obtidos durante os 10 primeiros regimes confirmam as informações presentes na literatura a respeito do efeito da salinidade na nitrificação. Como observado por UYGUR E KARGI (2004b), concentrações salinas menores que 1% (m/v), isto é, 10000 mg.L⁻¹, praticamente não ocasionam efeitos adversos ao processo nitrificante.

Verificou-se o enquadramento do sistema à legislação CONAMA 357/2005 quanto ao descarte de nitrogênio amoniacal, tendo em vista que sua concentração apresentou valores menores que 20 mgN-NH₃ em todos os regimes de salinidade, com exceção de alguns dias referentes ao 1º de regime de operação.

Diante dos resultados obtidos, verificou-se que a salinidade, nas concentrações estudadas, não esteve relacionada ao efeito inibitório responsáveis pelas baixas eficiências atingidas no MBBR_{IND}. É correto argumentar que o estudo da influência do cloreto no reator controle não representa um branco perfeito, isto é, não simula perfeitamente o que acontece no MBBR_{IND}. Até porque a possibilidade da ocorrência de efeitos sinérgicos entre o cloreto e outros compostos presentes no efluente industrial é

um fato cabível, e, caso esta assertiva seja verdadeira, o estudo do efeito da salinidade no MBBR_{CONT} serviria sim como meio de comparação, embora não reproduzisse perfeitamente a realidade. Além disso, a adoção de uma estratégia de condicionamento lento e gradual da biomassa, tal qual foi realizado neste último reator, difere da forma como o cloreto foi imposto ao MBBR_{IND}, isto é, de uma só vez.

Após a investigação do efeito da salinidade, outra estratégia de investigação foi adotada no MBBR_{CONT}, com a adição de efluente industrial, em proporções gradualmente aumentadas, ao esgoto doméstico tratado alimentado ao reator.

5.9.2 Influência do teor de efluente industrial pré-tratado com CAP na alimentação do MBBR_{CONT} (Regimes 11 a 20)

Com o término dos 10 regimes de salinidade após 175 dias de funcionamento do MBBR_{CONT}, passou-se a adicionar efluente industrial ao esgoto doméstico alimentado ao reator em proporções gradualmente aumentadas, conforme explicitado no item 4.2.2. O objetivo em realizar essa adição gradual de efluente pré-tratado foi observar em que proporção este efluente poderia ocasionar distúrbios mais expressivos na taxa de remoção de nitrogênio amoniacal. Além disso, serviria como fonte comparativa com os resultados obtidos durante a operação do MBBR_{IND}. Nos 10 regimes seguintes, a proporção de efluente industrial inserida na alimentação do MBBR_{CONT} foi aumentada de 10 a 100%.

A Figura 55 apresenta as concentrações de amônia medidas na entrada e na saída do reator entre o 11° e o 20° regime. Lembrando que, o início do 11° regime corresponde, na verdade, ao 176° dia de operação do reator, em virtude dos 10 regimes de salinidade anteriormente estudados.

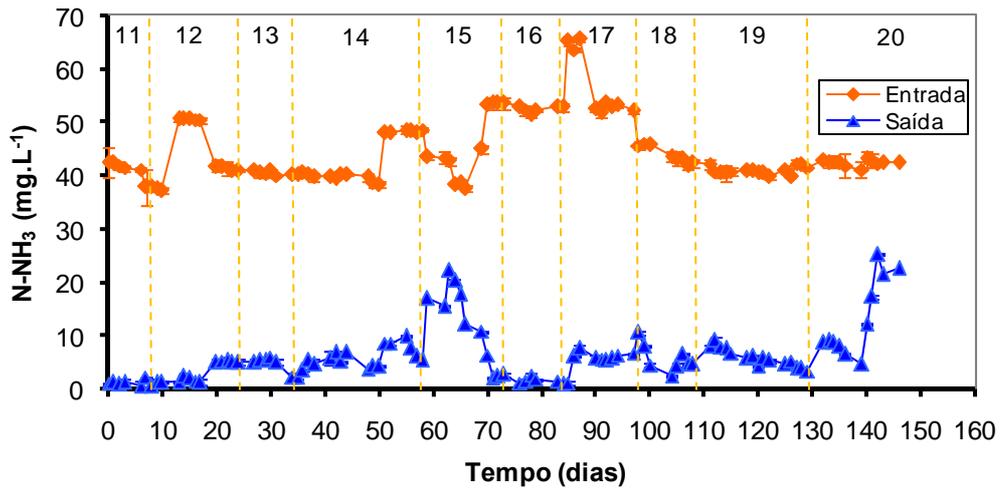


Figura 55: Concentrações de amônia na entrada e na saída do MBBR_{CONT} entre o 11º e o 20º regime.

As eficiências de remoção referentes aos regimes 11 a 20 estão ilustradas na Figura 56.

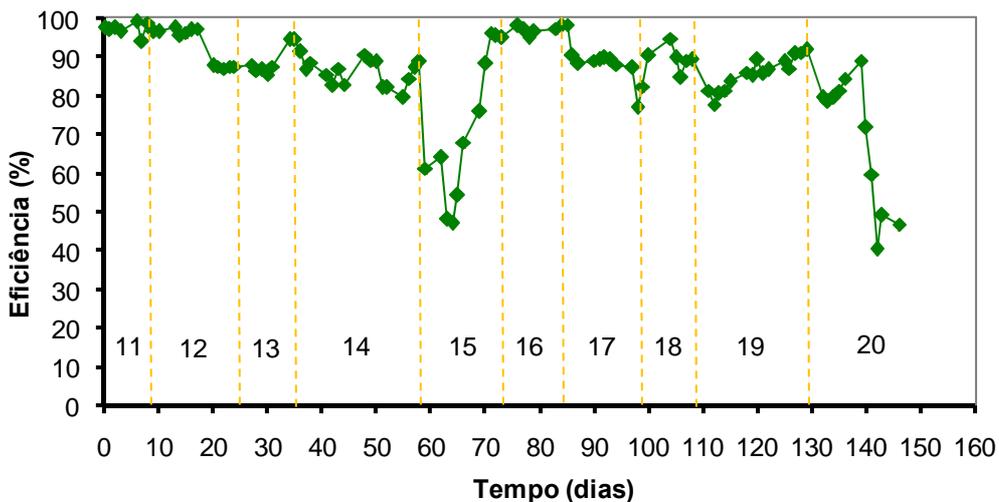


Figura 56: Percentuais de remoção de N-NH₃ durante os 10 últimos regimes investigados.

No 11º regime, as eficiências de remoção permaneceram no mesmo patamar do regime anterior, no qual ainda não havia sido adicionado efluente industrial pré-tratado à alimentação. Em contrapartida, pode-se observar uma leve queda no percentual de remoção em meados do 12º regime (20% de efluente industrial), fato este provavelmente atribuído à troca de efluente alimentado ao reator. De qualquer modo, a adaptação dos microrganismos ao aumento gradual do teor de efluente industrial foi

boa, visto que no 12º e 13º regimes não ocorreram quedas substanciais na eficiência. No 14º regime (40% de efluente industrial), algumas oscilações no desempenho do sistema foram constatadas, embora a eficiência de remoção de amônia sempre tenha apresentado índices maiores que 80%.

No 15º regime (50% efluente industrial), a eficiência de remoção de amônia decresceu bastante, atingido valores em torno de 50%. Mais uma vez, deve-se estar atento ao fato que a troca de uma remessa de efluente por outra na alimentação, provocou uma desestabilização do sistema, acompanhada com queda no desempenho de nitrificação. Entretanto, mais uma vez, observou-se rápida aclimatação da biomassa nitrificante aos teores cada vez maiores de efluente industrial e à sua variabilidade natural, alcançando a marca de 95% de remoção no final deste regime.

De maneira similar, o comportamento do sistema não foi abalado no 16º e 17º regime, nos quais as proporções de efluente industrial na alimentação foram de 60 e 70%, respectivamente. Os percentuais médios de remoção nestes dois regimes foram de 97 e 90%, respectivamente.

Uma ligeira queda no percentual de remoção, para 77%, foi verificada no início do 18º regime, embora a recuperação do sistema tenha sido rápida, atingindo-se percentuais em torno de 90% no final deste regime. No 19º regime não ocorreram maiores problemas, e a remoção média de N-NH₃ foi de 85%.

No início do último regime (100% de efluente industrial pré-tratado), o desempenho do sistema apresentou uma leve queda, sendo atingido 79% de remoção de N-NH₃. Mais uma vez, a adaptação da biomassa frente a essa nova condição se deu de forma bastante rápida, alcançando-se em torno de 90% de remoção no final deste período.

Vale ressaltar que durante o 3º regime do MBBR_{IND}, quando o mesmo foi alimentado com 100% de efluente industrial pré-tratado com CAP, jamais se atingiram percentuais de remoção de nitrogênio amoniacal maiores que 80%. O que mais impressiona é que este regime teve longa duração (187 dias), o que, em tese, poderia ser considerado um tempo mais do que suficiente para que o consórcio microbiano se adaptasse bem às condições de alimentação impostas. Nem no 4º regime deste reator, no qual a proporção de efluente foi de 75%, foram atingidos percentuais de remoção maiores que 75%. Em contrapartida, no MBBR_{CONT}, eficiências de remoção de 90% foram atingidas quando alimentado com 100% de efluente industrial, fato este que vem

a destacar a importância da adoção de uma estratégia de adaptação lenta e gradual da biomassa frente a efluentes complexos, tal qual foi realizada neste reator.

A partir do 140º dia, o MBBR_{CONT} passou a ser alimentado somente com efluente industrial sem pré-tratamento com CAP, isto é, com o efluente tal qual provinha da estação de tratamento. O percentual de remoção caiu gradativamente, passando a apresentar valores próximos de 50%. Este resultado, aliado a todos os resultados anteriores obtidos quando foi utilizado o efluente industrial não pré-tratado, mais uma vez corrobora a imensa dificuldade de se trabalhar com este efluente sem que se proceda a um tratamento prévio ao processo de nitrificação. O desconhecimento da maioria das substâncias que podem estar presentes no efluente dificulta a investigação das possíveis causas dos baixos rendimentos de nitrificação observados, especialmente, nos experimentos com o MBBR_{IND}.

Da mesma forma que para os 10 regimes de salinidade, o enquadramento à imposição restritiva da resolução CONAMA 357/2005, no que se refere à concentração de nitrogênio amoniacal na saída, se deu na grande maioria do período operacional referente aos 10 últimos regimes do MBBR_{CONT}, com exceção de alguns dias referentes aos regimes 15 e 20. Em relação a este último regime, o não cumprimento da legislação coincide com o período onde o reator foi alimentado com efluente industrial não pré-tratado.

5.9.3 Nitrato, nitrito e balanço de nitrogênio no MBBR_{CONT}

O monitoramento do nitrato formado pela oxidação da amônia no processo de nitrificação está presente na Figura 57, onde são mostradas as concentrações da entrada e da saída deste composto referentes aos 20 regimes de operação.

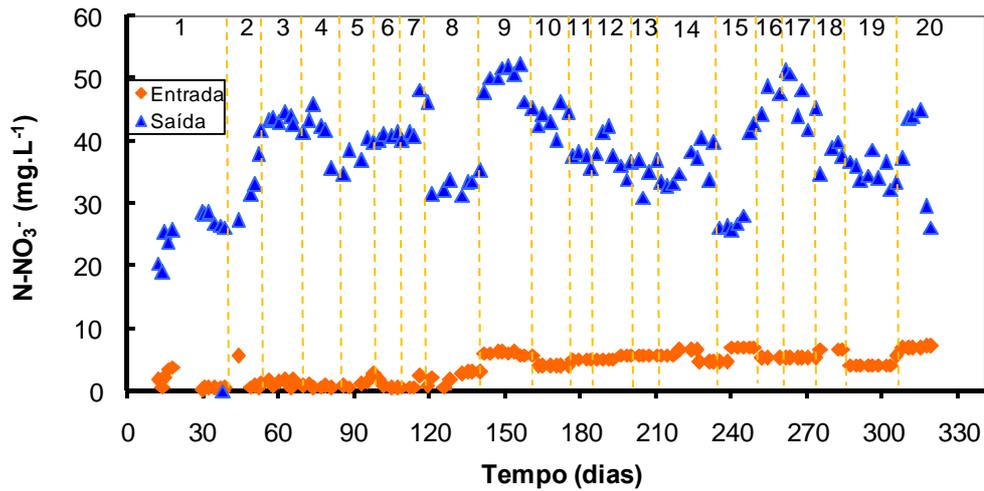


Figura 57: Concentrações de nitrato na entrada e na saída do reator referentes aos 20 regimes de operação do MBBR_{CONT}.

O nitrito foi determinado a partir do 8º regime, conforme mostrado na Figura 58. O aumento da concentração desse composto na entrada, notadamente quando ocorria a troca de regime, vincula-se ao fato do MBBR_{CONT} ter sido alimentado com proporções gradativamente aumentadas de efluente industrial, o qual possuiu maior concentração de nitrito em relação ao esgoto doméstico tratado.

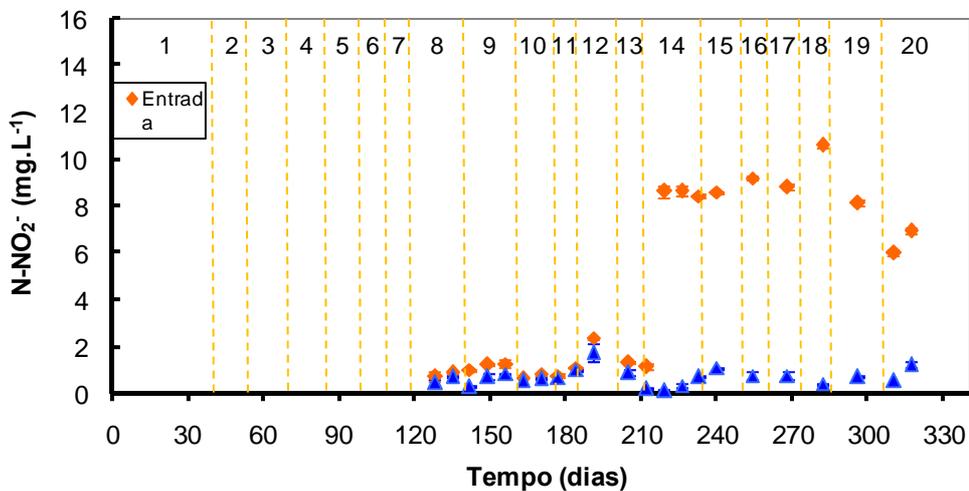


Figura 58: Nitrito na entrada e saída do MBBR_{CONT} a partir do 8º período de operação.

Durante os primeiros 7 regimes, o nitrito não foi quantificado em função de não estar disponível a metodologia analítica. Entretanto, tendo em vista que o esgoto doméstico tratado destinado à alimentação do reator, em todos os regimes, foi oriundo das mesmas estações de tratamento (item 4.1.3), pode-se inferir que sua concentração nesses sete regimes iniciais, nos quais não houve a adição de efluente industrial, deve

ser semelhante às encontradas para os últimos regimes de salinidade (8 a 10) nos quais o mesmo foi quantificado.

Como se pode observar, as concentrações de nitrito na entrada sempre foram maiores do que na saída, em virtude de sua conversão a nitrato durante o processo de nitrificação.

Da mesma forma que para o MBBR_{IND}, realizou-se o balanço de nitrogênio no MBBR_{CONT}, levando-se em consideração as concentrações de amônia, nitrito e nitrato na entrada e saída do reator, referentes aos regimes nos quais estes parâmetros foram determinados.

A Figura 59 mostra as concentrações totais de entrada e saída dos compostos citados, expressos em termos de nitrogênio, referentes aos dias nos quais foi realizada a determinação de todos os compostos. Como o nitrito foi quantificado somente a partir de 8º regime, só foi possível realizar o balanço de nitrogênio a partir deste regime. Como já mencionado quando apresentado o balanço para o MBBR_{IND}, o não fechamento do balanço pode ser explicado devido à possibilidade do nitrogênio se encontrar sob a forma de outros compostos não quantificados, como intermediários do processo de nitrificação, além da possibilidade de ocorrer perda de nitrogênio por “stripping”.

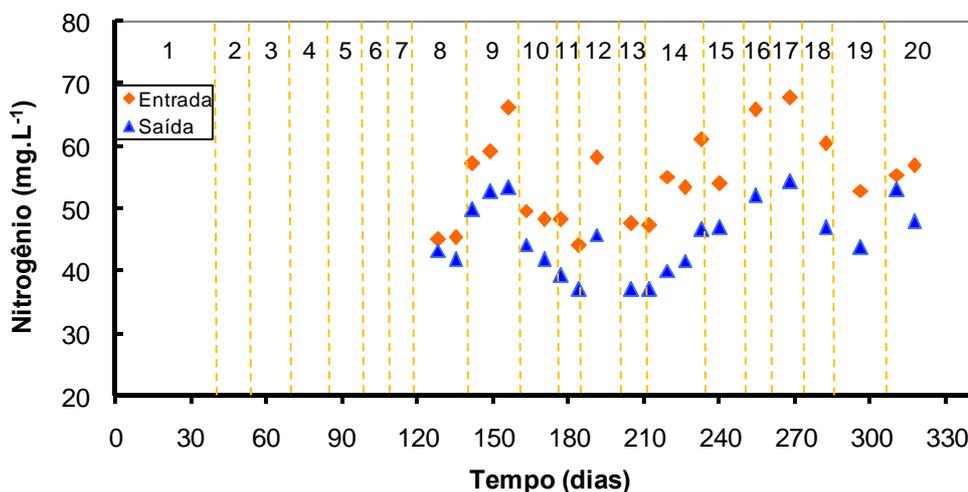


Figura 59: Concentração de nitrogênio na entrada e na saída do reator durante os 20 regimes estudados.

O fato das concentrações na entrada e saída serem similares, evidencia que a maior parte do nitrogênio está sob a forma de amônia, nitrito ou nitrato, sendo diminuta a parcela representativa dos outros compostos nitrogenados. O fato do pH nunca ter

ultrapassado o valor 9, conforme mostra a Figura 55 (item 5.9.4), descarta a possibilidade de perda por “stripping”.

A conservação média de nitrogênio durante os 20 regimes, levando-se em consideração os dias em que foram quantificados N-NH₃, N-NO₂ e N-NO₃, foi de 83%. O restante (17%), além de possibilidade de estar sob a forma de compostos intermediários não quantificados, conforme já mencionado, pode também ser atribuído ao processo de desamonificação aeróbia, onde o amônio é convertido a nitrogênio gasoso por bactérias oxidadoras de amônia.

5.9.4 Monitoramento do pH no MBBR_{CONT} durante os 20 regimes operados

A medição do pH foi feita na maioria dos dias de operação do MBBR_{CONT} durante os 20 regimes estudados, conforme mostrado na Figura 60. Os resultados do monitoramento do pH também encontram-se no Anexo 1.

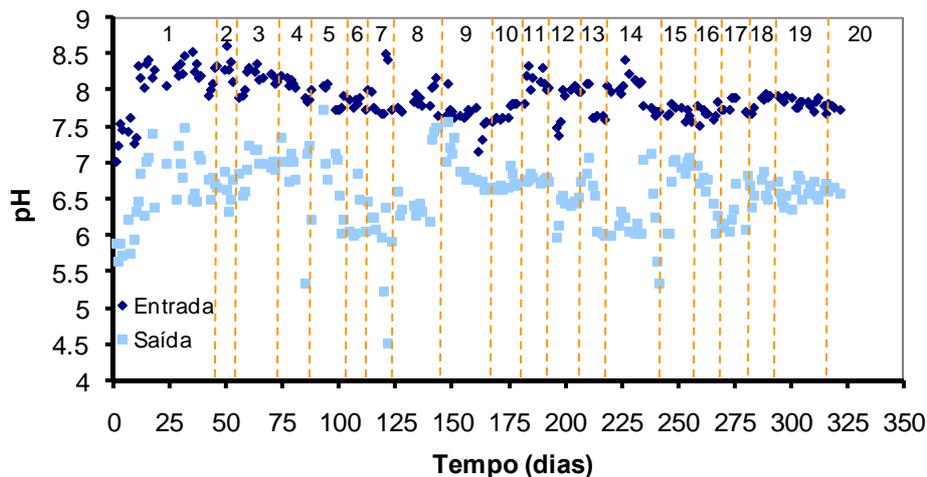


Figura 60: Valores de pH referentes à entrada e à saída do reator controle durante os 20 regimes de operação.

Como o consórcio microbiano nitrificante atua de forma mais intensa em valores de pH próximos de 7,5, e, em função de não se poder contar com um controlador automático deste parâmetro, o pH da entrada foi ajustado para cerca de 8, visto que com o decorrer da nitrificação há tendência de diminuição desse valor. Desta forma, conseguiu-se, na maioria do período operacional, valores de pH na saída maiores que 6.

É importante ressaltar que a adição de barrilha (NaCO_3), além de servir como fonte de carbono inorgânico para as bactérias autotróficas nitrificantes, permitiu atingir níveis de alcalinidade que minimizaram as quedas bruscas no valor de pH.

5.9.5 Polissacarídeos em solução e totais (em solução + particulado)

Como já ressaltado para o MBBR_{IND} , a dificuldade de se medir a concentração de sólidos no biofilme depositado sobre os suportes móveis do $\text{MBBR}_{\text{CONT}}$, fez que com se tentasse estimar o teor de biomassa por meio da determinação dos polissacarídeos livres em solução e totais.

A concentração de polissacarídeos em solução e totais (em solução + particulado) referentes à entrada e à saída do $\text{MBBR}_{\text{CONT}}$, em alguns regimes operacionais, está presente na Figura 61.

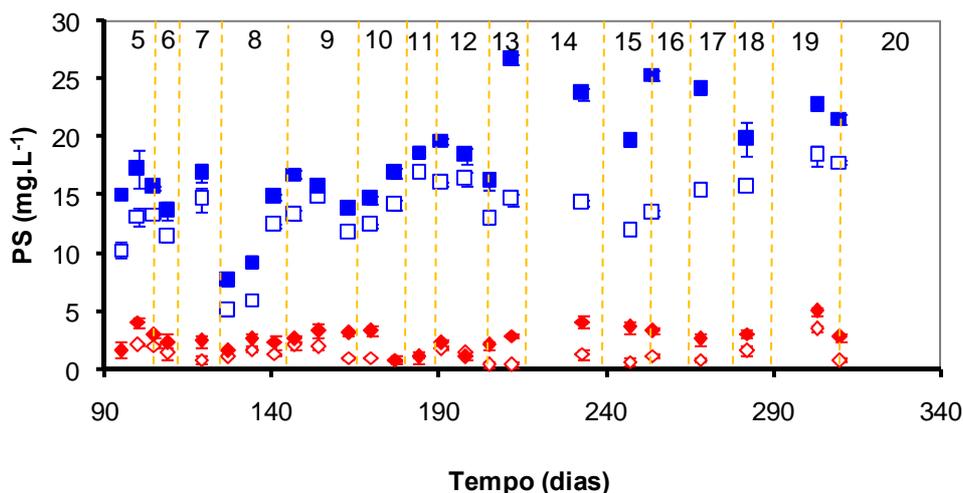


Figura 61: Concentração de polissacarídeos em solução na entrada (◇) e na saída (□), e concentração de polissacarídeos totais na entrada (◆) e na saída (■) do reator.

As concentrações de polissacarídeos livres e totais na saída neste reator também foram baixas, embora maiores do que no MBBR_{IND} , o que pode ser explicado até pelo histórico do $\text{MBBR}_{\text{CONT}}$, no qual a aclimação da biomassa ao efluente industrial e à salinidade foi realizada gradualmente.

A pequena diferença existente entre os polissacarídeos solúveis e totais, está vinculada ao fato de que, para análise deste último, está contabilizada a parcela referente aos polissacarídeos obtidos pela lise celular da biomassa em suspensão. Como

esta diferença é pouco acentuada, isso indica que a concentração de biomassa em suspensão no meio líquido é diminuta.

5.10 Operação do RBS_{COMP}

Com o propósito de fornecer informações adicionais sobre o comportamento de microrganismos nitrificantes presentes em uma cultura mista de bactérias, frente a variações concomitantes do teor de salinidade e da percentagem de efluente industrial adicionado à alimentação, iniciou-se a operação de um reator batelada seqüencial, designado por RBS_{COMP}. Os resultados obtidos com este reator foram comparados com os resultados obtidos com o MBBR_{CONT}, sendo de grande valia para confrontar, não somente as duas tecnologias empregadas, como também os modos de introdução dos perturbadores do sistema.

5.10.1 Influência simultânea da salinidade e do teor de efluente industrial pré-tratado com CAP

Conforme descrito no item 4.2.5, o RBS_{COMP} foi inicialmente alimentado com esgoto doméstico tratado, cuja concentração de cloreto equivalia a 4000 mg.L⁻¹, visto que estava dentro dos planos submeter este reator a uma alta carga de sal logo no início da operação, intensificando a adaptação da biomassa suspensa no reator ao efeito salino. Este modo de operação, com choque de salinidade logo no período de partida do processo, pode permitir o desenvolvimento de um consórcio microbiano mais resistente e adaptado a altos índices de salinidade, conforme assinalado por Panswad *et al.* (1999). Outro motivo para o início da alimentação do reator com essa concentração específica de cloreto (4000 mg.L⁻¹) deve-se ao fato de que no mesmo período o esgoto doméstico alimentado ao MBBR_{CONT} possuía esta concentração, o que permitiu o aproveitamento da mesma alimentação para o RBS_{COMP}.

Inicialmente, a concentração de cloreto do esgoto doméstico tratado foi gradualmente aumentada de 4000 a 5500 mg.L⁻¹. Quando atingida esta última concentração, passou-se a adicionar ao esgoto tratado proporções gradualmente crescentes de efluente industrial pré-tratado com CAP. Concomitantemente, continuou-se aumentando a concentração de cloreto presente no esgoto doméstico, até que a mesma atingisse 8000 mg.L⁻¹. Por fim, o reator foi submetido a uma carga choque com

efluente industrial não pré-tratado. As condições experimentais do RBS_{COMP} durante todo o seu período operacional estão descritas no item 4.2.5.

A Figura 62 apresenta o perfil de remoção de amônia em função da concentração de cloreto e da porcentagem de efluente industrial. As linhas tracejadas delimitam o período em que o reator foi submetido à carga choque de efluente industrial sem pré-tratamento.

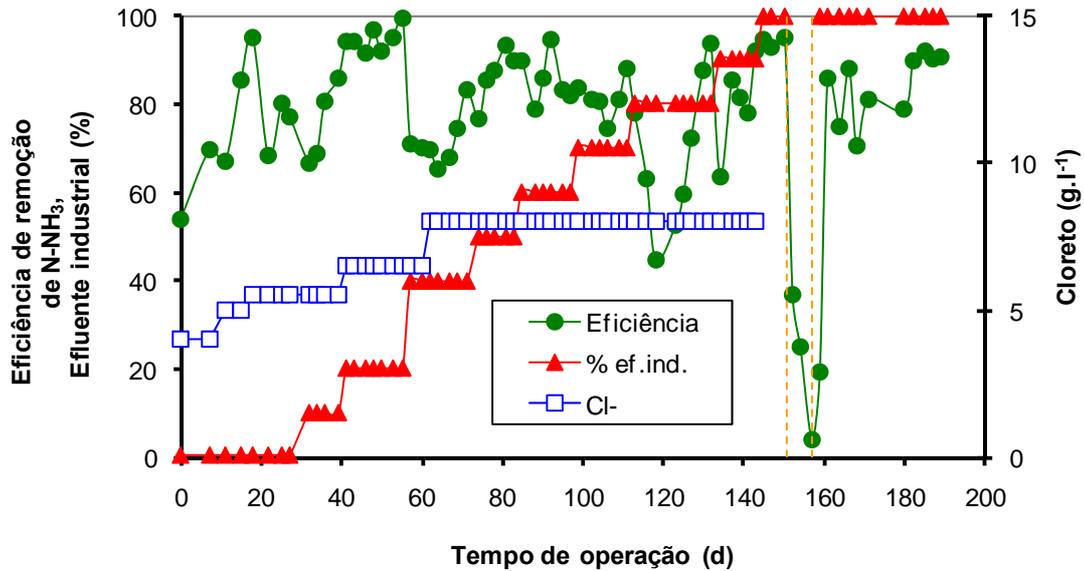


Figura 62: Eficiência de remoção de amônia em função da variação do teor de salinidade e do aumento da porcentagem de efluente industrial na alimentação do reator.

Pode-se observar que no início da operação do RBS_{COMP}, quando o único parâmetro variado era a concentração de cloreto na alimentação (Regimes 1 a 3 - 0 ao 27º dia), a remoção de N-NH₃ apresentou caráter oscilatório, o que pode ser explicado devido ao fato da biomassa ainda estar se adaptando às condições operacionais impostas. Quando se adicionou 10% de efluente industrial à alimentação (Regime 4 – 28º ao 39º dia), o desempenho do sistema não foi afetado, nem tampouco quando ocorreu o aumento simultâneo da concentração de cloreto para 6500 mg.L⁻¹ e da porcentagem de efluente industrial na alimentação para 20% (5º regime – 40º ao 55º dia).

Em contrapartida, mantendo-se a concentração de cloreto em 6500 mg.L⁻¹ e aumentando a porcentagem de efluente para 40% (6º regime – 56º ao 60º dia), a resposta do sistema foi imediata, e a porcentagem de remoção de amônia passou de 99% para em torno de 70%. No 7º regime (61º ao 71º dia), no qual se manteve a

percentagem de efluente industrial de 40% e aumentou-se a concentração de cloreto para 8000 mg.L^{-1} , a biomassa foi se adaptando, alcançando uma remoção em torno de 85% depois de 10 dias de operação nestas condições.

A partir do 7º regime, a concentração de cloreto foi mantida constante, variando-se somente a percentagem de efluente na alimentação. Nos regimes 8, 9 e 10 (72º ao 111º dia), nos quais a proporção de efluente na alimentação foi de 50, 60 e 70%, respectivamente, o percentual de remoção de nitrogênio amoniacal, embora tenha sofrido algumas pequenas oscilações, variou majoritariamente na faixa de 80 e 90%. Entretanto, no 11º regime (112º ao 132º dia), quando a proporção de efluente industrial foi aumentada para 80%, o desempenho do reator foi prejudicado, atingindo remoções de apenas 50%. Entretanto, mais uma vez entrou em jogo a capacidade de recuperação da biomassa frente às condições adversas impostas, permitindo alcançar aproximadamente 95% de remoção de N-NH_3 no final desse regime. No regime 12 (133º ao 143º dia), o aumento da percentagem de efluente para 90% ocasionou uma ligeira desestabilização, embora a adaptação da biomassa às novas condições tenha se dado de forma rápida, com remoções em torno de 92%. Os valores de remoção continuaram oscilando em torno desse valor mesmo para uma alimentação consistindo de 100% de efluente industrial pré-tratado (início do 13º regime – 144º ao 150º dia), conforme pode ser visto na Figura 65.

Mais uma vez deve-se atentar para o fato de que, no MBBR_{IND} , alimentado com 100% de efluente industrial pré-tratado com CAP (3º regime), a eficiência máxima de remoção de N-NH_3 chegou a no máximo 80%. Já no RBS_{COMP} , mesmo com um período operacional mais curto, foram atingidas remoções em torno de 90% mesmo quando alimentado com 100% de efluente industrial, o que evidencia novamente a importância de um processo de aclimatação da biomassa realizado de forma lenta e gradual, frente aos perturbadores, como a salinidade e o aumento do teor de efluente industrial. Esses dados vêm a complementar o que foi presenciado durante a operação do $\text{MBBR}_{\text{CONT}}$, quando eficiências de remoção dessa ordem também foram atingidas sob condições semelhantes.

Depois de finalizados os 13 regimes com aumento gradual do teor salino e da percentagem de efluente industrial, que corresponderam a 150 dias de operação, o reator foi submetido a um choque de efluente industrial sem pré-tratamento, isto é, foi alimentado com efluente tal qual provinha da estação de tratamento (item 4.1.1).

Seguindo nessa direção, 3 alimentações consecutivas consistiram em 50% de efluente industrial pré-tratado e 50% do mesmo efluente sem pré-tratamento. Como já ressaltado, o período de choque com efluente industrial não pré-tratado está compreendido entre as linhas tracejadas (151° ao 157° dia de operação do reator), conforme indicado na Figura 65. Pode-se observar que o sistema, quando submetido a essas condições, teve seu desempenho bastante reduzido, chegando a atingir 4% de remoção de amônia depois da última carga de choque de efluente industrial não pré-tratado aplicada. Esses dados refletem novamente a dificuldade de se atingir níveis expressivos de nitrificação quando se opera com efluente industrial não pré-tratado, ou melhor, refletem a alta capacidade inibitória deste efluente sobre o sensível consórcio microbiano nitrificante atuante no reator. Ressalta-se que esse efluente estava presente na alimentação em proporção de 50%, quantidade essa que já foi suficiente para ocasionar o baixo desempenho verificado.

A concentração de SSV do RBS_{COMP} foi decrescendo gradativamente, embora a concentração de ST tenha permanecido praticamente constante, o que indica um aumento da concentração de SSF. As concentrações de SSV no 2° e 5° regime foram de 0,73 e 0,65 $g.L^{-1}$, respectivamente, enquanto que no último regime (13°) a concentração de SSV decaiu para 0,49 $g.L^{-1}$. Esses dados permitem inferir que o aumento da concentração salina e do percentual de efluente industrial na alimentação do reator ao longo dos regimes operacionais, tornou o meio mais inóspito para que houvesse o crescimento das bactérias nitrificantes, favorecendo o decaimento celular.

Um fato interessante é que no final do período operacional do $MBBR_{CONT}$, quando foi alimentado com 100% de efluente industrial sem pré-tratamento, foram atingidas eficiências de remoção de $N-NH_3$ que ficaram em torno de um valor médio equivalente a 50%, valor este muito mais expressivo do que o atingido no RBS_{COMP} quando submetido à carga choque de efluente industrial não pré-tratado, estando este último presente na proporção de apenas 50% da alimentação.

Esses resultados ressaltam que o $MBBR_{CONT}$ conseguiu suportar melhor a recalcitrância do efluente industrial em confronto com o RBS_{COMP} . Uma das explicações para este resultado pode advir do fato que o período de start-up de cada reator foi diferente, tendo em vista que o mesmo influi decisivamente no desempenho que o mesmo virá a ter posteriormente. O $MBBR_{CONT}$ ainda foi operado durante um tempo maior em comparação com o RBS_{COMP} , o que permitiu um melhor acondicionamento da biomassa face às dosagens cada vez maiores de perturbadores, a

exemplo do teor salino e da proporção gradativamente aumentada de efluente industrial pré-tratado.

Procurando observar se o sistema conseguiria recuperar os mesmos níveis de remoção de amônia atingidos no período anterior ao choque com o efluente sem pré-tratamento, começou-se novamente a alimentar o reator somente com efluente pré-tratado com CAP, retornando-se assim às condições do período anterior aos choques (Regime 13). No período após a segunda linha tracejada da Figura 65 (158° a 189° dia), o sistema exibiu prontamente uma recuperação rápida, alcançando remoções de amônia em torno de 80% após 4 dias. Apesar desta recuperação, levou-se cerca de 20 dias para se atingir o mesmo patamar de eficiência alcançado no período anterior ao choque, isto é, 90%. Este fato demonstra como os constituintes do efluente industrial não pré-tratado são capazes de provocar a desestabilização do sistema como um todo, muito embora o efeito inibitório imposto aos microrganismos tenha sido reversível, como confirmam os resultados do período pós-choque.

Em suma, os resultados obtidos com o RBS_{COMP} , além de tornar mais evidentes os efeitos inibitórios dos constituintes do efluente industrial, enfatizam mais uma vez a importância de se realizar uma adaptação lenta e gradual da biomassa, uma vez que o aumento gradual de perturbadores do sistema, a exemplo da salinidade e das substâncias integrantes do conteúdo de alguns efluentes industriais, facilita o condicionamento dos microrganismos, e propicia o enquadramento do sistema às normas ambientais vigentes.

5.10.2 Nitrato e nitrito no RBS_{COMP}

Como nos outros reatores, a quantificação de nitrato foi realizada para efeito de confirmação da nitrificação. A Figura 63 mostra as concentrações de saída de nitrato referentes a alguns dias da operação do reator. A concentração deste composto na entrada não foi quantificada. Vale ressaltar que nos dois primeiros regimes este composto não foi quantificado. Além disso, em virtude de alguns regimes serem bastante curtos, a quantificação de nitrato não foi realizada.

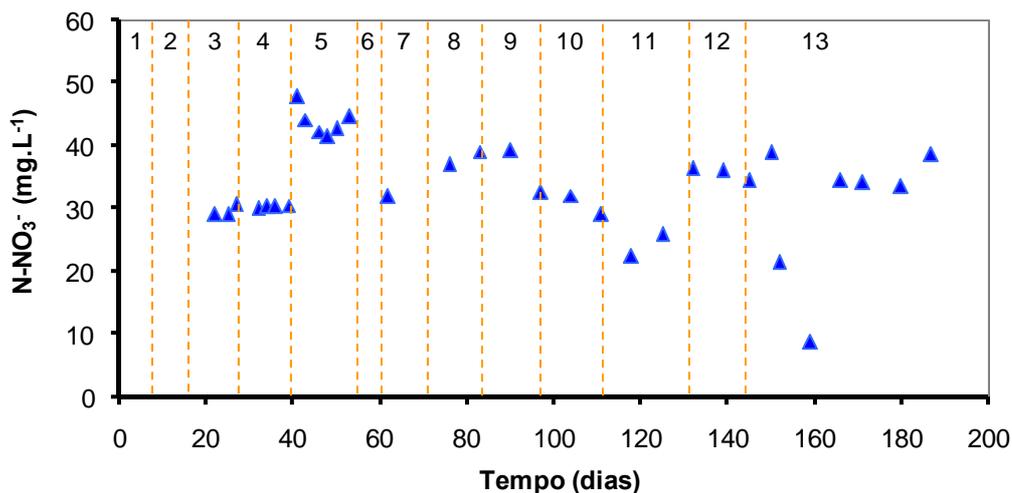


Figura 63: Concentrações de nitrato na saída do RBS_{COMP}.

A determinação de nitrito foi realizada eventualmente durante a operação do reator, conforme mostrado na Figura 64. Em alguns regimes, o nitrito não foi quantificado.

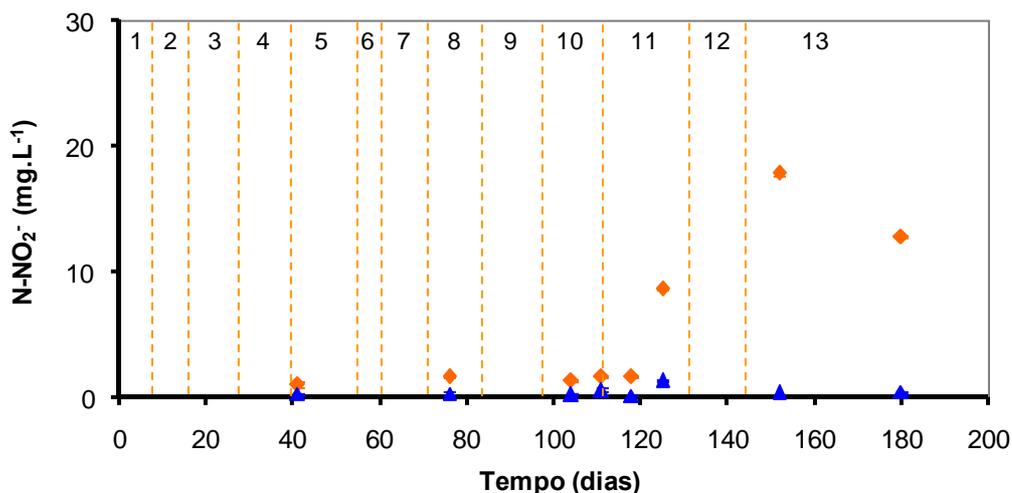


Figura 64: Concentrações de nitrito na entrada e saída do RBS_{COMP}.

Como pode ser observado, na maioria das vezes a concentração de nitrito na entrada foi bastante reduzida, embora a concentração desse composto tenha sido maior em alguns dias em virtude da variabilidade do efluente alimentado. Para se ter uma idéia, a concentração de NO₂⁻ chegou a alcançar 58 mg.L⁻¹, concentração esta que coincidiu ao período em que o reator foi submetido ao choque com efluente industrial não pré-tratado. Como o teste de inibição por nitrito, realizado em condições de pH semelhantes às do sistema RBS_{COMP} apontou que este composto não exerceu efeito

inibitório em concentrações até $100 \text{ mgNO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$, descartou-se a possibilidade do mesmo estar contribuindo para a queda da eficiência de remoção durante o período de choque.

Conforme já relatado para o $\text{MBBR}_{\text{CONT}}$, outro motivo para o aumento da concentração de nitrito na entrada está relacionado com o aumento da porcentagem de efluente industrial na alimentação ao decorrer dos regimes de operação, tendo em vista que o mesmo apresenta maior concentração de nitrito do que o esgoto doméstico.

5.10.3 Monitoramento do pH

A Figura 65 apresenta os valores de pH da entrada e saída durante todo período de funcionamento do reator (13 regimes). O ajuste deste parâmetro foi realizado logo após o reator ser alimentado, bem como na metade do tempo de reação, isto é, após 24 horas. Em alguns dias, o pH foi ajustado em intervalos distintos, conforme necessário.

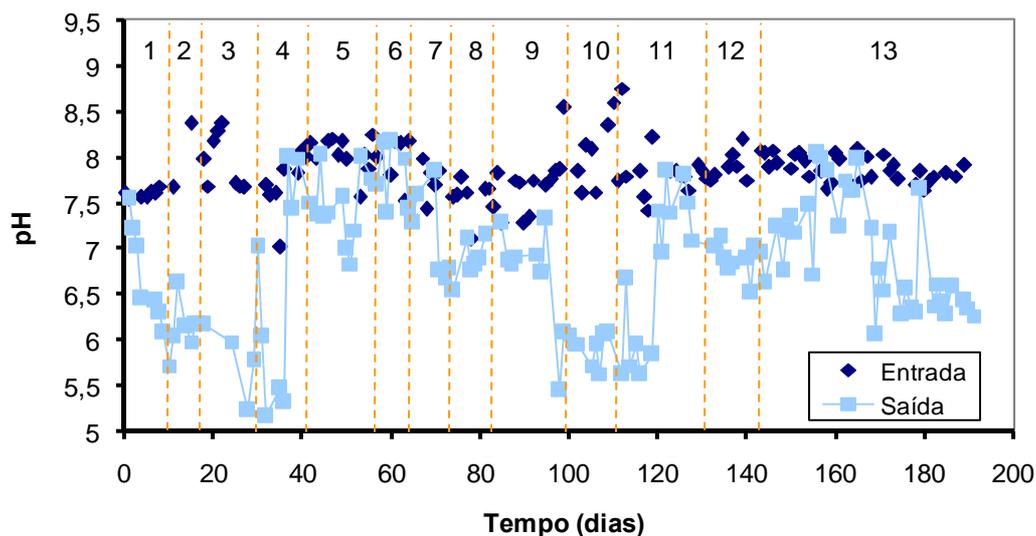


Figura 65: Monitoramento do pH no RBS_{COMP} durante os 13 regimes operados.

Procurou-se manter o pH de entrada na faixa entre 7,5 e 8. A ausência de um controlador automático dificultou o controle deste parâmetro. Como pode ser verificado na Figura 64, o pH de saída apresentou valores abaixo de 6 em alguns dias da operação do reator, o que provavelmente deve ter afetado a atividade microbiana e conseqüentemente a oxidação de amônia a nitrato. Se o pH tivesse sido fixado na faixa mais adequada para as bactérias nitrificantes, os resultados poderiam ser ainda melhores do que os obtidos.

5.11 Operação do RBS_{COMPL}

Conforme descrito no item 4.2.6, o RBS_{COMPL} foi operado para avaliar o efeito de um choque de salinidade (50000 mg.L^{-1} de NaCl) na biomassa presente no reator. Primeiramente, a alimentação do RBS_{COMPL} consistiu em efluente sintético, com composição descrita no item 4.1.4, e cuja concentração de NaCl foi de 1000 mg.L^{-1} , o que corresponde, em termos de cloreto, a algo em torno de $6000 \text{ mgCl}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$, concentração esta menor que a maior concentração de cloreto submetida aos reatores MBBR_{CONT} e RBS_{COMP}. O aumento da salinidade de 10000 para $50000 \text{ mgNaCl.L}^{-1}$ foi feito após a remoção de amônia ter atingido valores acima de 90%, como será visto a seguir.

Embora fugindo um pouco do escopo do trabalho, o estudo de um choque de salinidade, tal qual ao aplicado a este reator, é interessante, visto que simula uma situação crítica na estação de tratamento. Vale ressaltar que, diferentemente ao ocorrido com os demais reatores, a concentração de nitrogênio amoniacal na entrada do RBS_{COMPL} foi de aproximadamente 100 mg.L^{-1} . Desta forma, além de ser submetido a um choque com condições severas de salinidade, foi igualmente operado com concentração de N-NH₃ dobrada em relação aos outros reatores.

A Figura 66 apresenta as concentrações de amônia na entrada e na saída do reator e a eficiência de remoção de amônia durante todo o período operacional do RBS_{COMPL}. A linha tracejada representa o período no qual o reator foi submetido à alimentação com concentração salina de 50000 mg.L^{-1} .

Verifica-se que o desempenho do RBS_{COMPL} foi gradualmente melhorando com o decorrer do tempo operacional. A adaptação dos microrganismos ao meio sintético contendo uma concentração de amônia em torno de 100 mg.L^{-1} e uma concentração salina de $10000 \text{ mgNaCl.L}^{-1}$ foi boa, alcançando uma remoção de N-NH₃ superior a 80% após 22 dias de operação. No 38º dia, o reator apresentou uma eficiência de remoção de aproximadamente 99%.

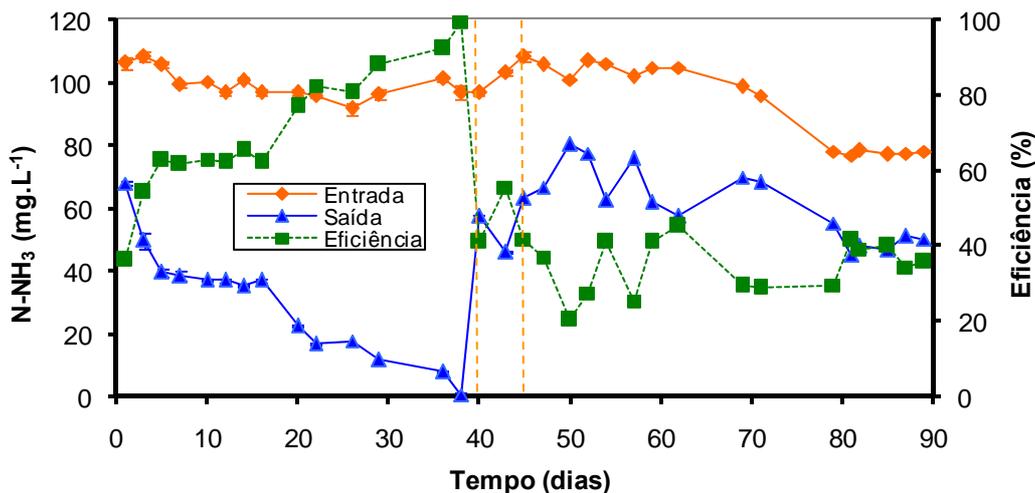


Figura 66: Concentrações de amônia na entrada e na saída do RBS_{COMPL} durante todo o período operacional e eficiências de remoção.

Foi então que o sistema foi submetido ao aumento brusco da concentração salina para 50000 mg.L⁻¹, sendo operado nesta condição durante 7 dias. A eficiência de remoção de amônia caiu drasticamente para cerca de 40%, como pode ser visto na Figura 69. Ainda durante o período de choque, o percentual de remoção de N-NH₃ melhorou um pouco, atingindo o valor de 55%. Entretanto, esses valores estão muito abaixo dos atingidos quando a concentração de NaCl era de 10000 mg.L⁻¹.

O sistema foi então retornado às condições iniciais, sendo alimentado novamente com a concentração salina original (10000 mgNaCl.L⁻¹), para verificar a sua capacidade de recuperação. Como pode ser observado, o choque de salinidade acarretou queda drástica do percentual de remoção de N-NH₃, e seu efeito se tornou irreversível, tendo em vista que, posteriormente, não foram obtidos índices de nitrificação semelhantes aos atingidos no período pré-choque.

A concentração de SSV, que no período pré-choque era de 0,86 mg.L⁻¹, decresceu para cerca de 0,40 mg.L⁻¹ após o choque de salinidade. Fato semelhante havia sido presenciado durante a operação do RBS_{COMP} com o aumento do teor salino, confirmando desta maneira o efeito da salinidade na concentração celular.

Os resultados permitem inferir que altas concentrações salinas, tal qual empregadas nesse estudo, devem ser evitadas em estações de tratamento, sempre no intuito de preservar os sensíveis consórcios microbianos atuantes nos processos biológicos.

A Figura 67 representa o acompanhamento do pH durante o período operacional do RBS_{COMPL}. A linha tracejada delimita o período do choque com a concentração salina de 50000 mg.L⁻¹.

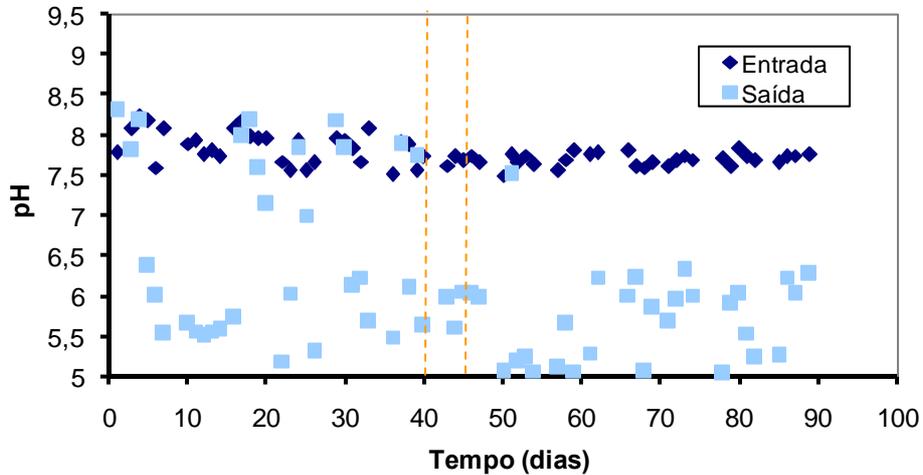


Figura 67: Monitoramento do pH no RBS_{COMPL}.

5.12 Microscopia

A análise microscópica do lodo foi realizada periodicamente a fim de que fosse possível observar as características da biomassa aderida aos suportes (biofilme) e também dos flocos em suspensão. O procedimento para a coleta da biomassa foi descrito no item 4.7.10. Vale ressaltar que a observação microscópica da biomassa tornou-se dificultada, na maioria das vezes, em virtude do biofilme ser bastante fino, o que é característico de sistemas de nitrificação, fazendo com que a coleta de biomassa dependesse mais tempo. Acrescenta-se ainda que os processos de tratamento secundário, visando à degradação de matéria orgânica, apresentam número e variedade de microrganismos bastante superior ao processo de nitrificação.

5.12.1 MBBR_{IND}

Embora o MBBR_{IND} tenha sido alimentado somente com efluente industrial pré-tratado com CAP, na maior parte de seu período de funcionamento, ocorreram algumas modificações nas características da biomassa fixada aos suportes móveis contidos no reator. A Figura 68 apresenta algumas imagens da biomassa em suspensão coletada na saída do reator. Vale lembrar que esta última foi oriunda principalmente do

desprendimento da biomassa fixada aos suportes, tendo em vista que o teor de sólidos presentes no afluente do reator foi praticamente desprezível para todos os regimes operacionais.

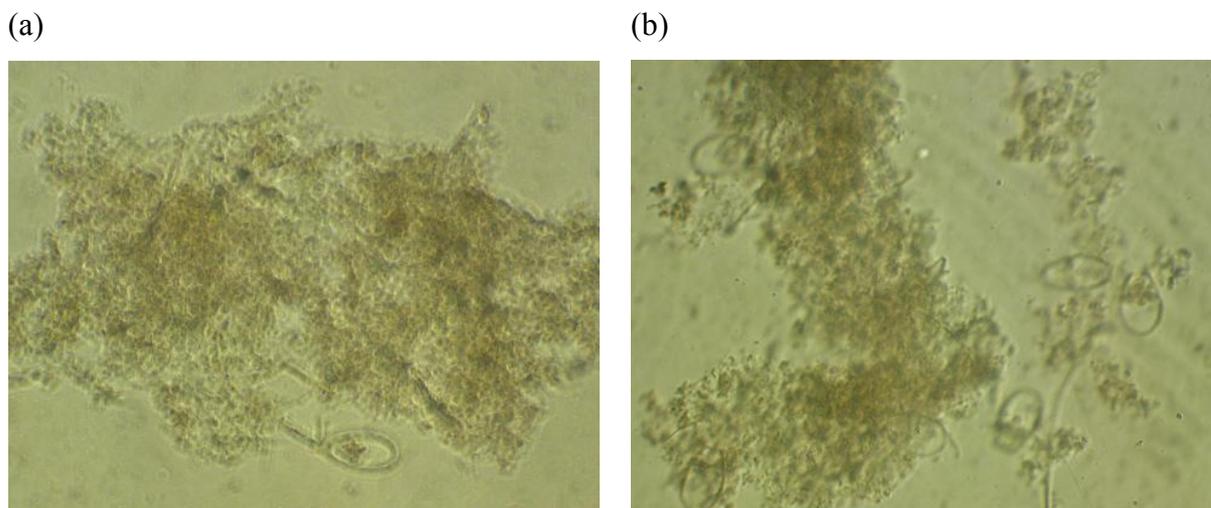


Figura 68: Microfotografias da biomassa do MBBR_{IND}: (a) 3º regime, aumento 100x (b) 5º regime, aumento 100x.

A Figura 68a mostra que a diversidade dos microrganismos presentes no lodo do MBBR_{IND} durante o 3º regime foi bastante reduzida, fato este que, provavelmente, está vinculado às características do efluente industrial alimentado ao reator. As substâncias integrantes do efluente não permitiram que protozoários e nematódeos se desenvolvessem, tornando a sua presença escassa. Entretanto, pode-se observar que a quantidade de micrometazoários, notadamente de ciliados livres, aumentou no 5º regime (Figura 68b), no qual a proporção de esgoto doméstico na alimentação do reator foi de 50%. Este fato pode ser explicado pela diluição do efluente industrial com esgoto doméstico, o qual não possui substâncias potencialmente causadoras de efeito inibitório, tanto para as bactérias nitrificantes atuantes no processo, quanto para a população de micrometazoários, permitindo a sua permanência no sistema..

5.12.2 MBBR_{CONT}

Como já abordado nos itens 4.2.2 e 5.9, o MBBR_{CONT} foi submetido a 20 regimes operacionais distintos, cada qual com suas condições específicas. Nos 10 primeiros regimes, ocorreu aumento progressivo da salinidade, expressa em termos de

cloreto. Já nos últimos 10 regimes, o que foi aumentado gradualmente foi a percentagem de efluente industrial pré-tratado com CAP, inserido na alimentação.

A Figura 69 apresenta imagens referentes a alguns dos 10 primeiros regimes de operação do MBBR_{CONT}.

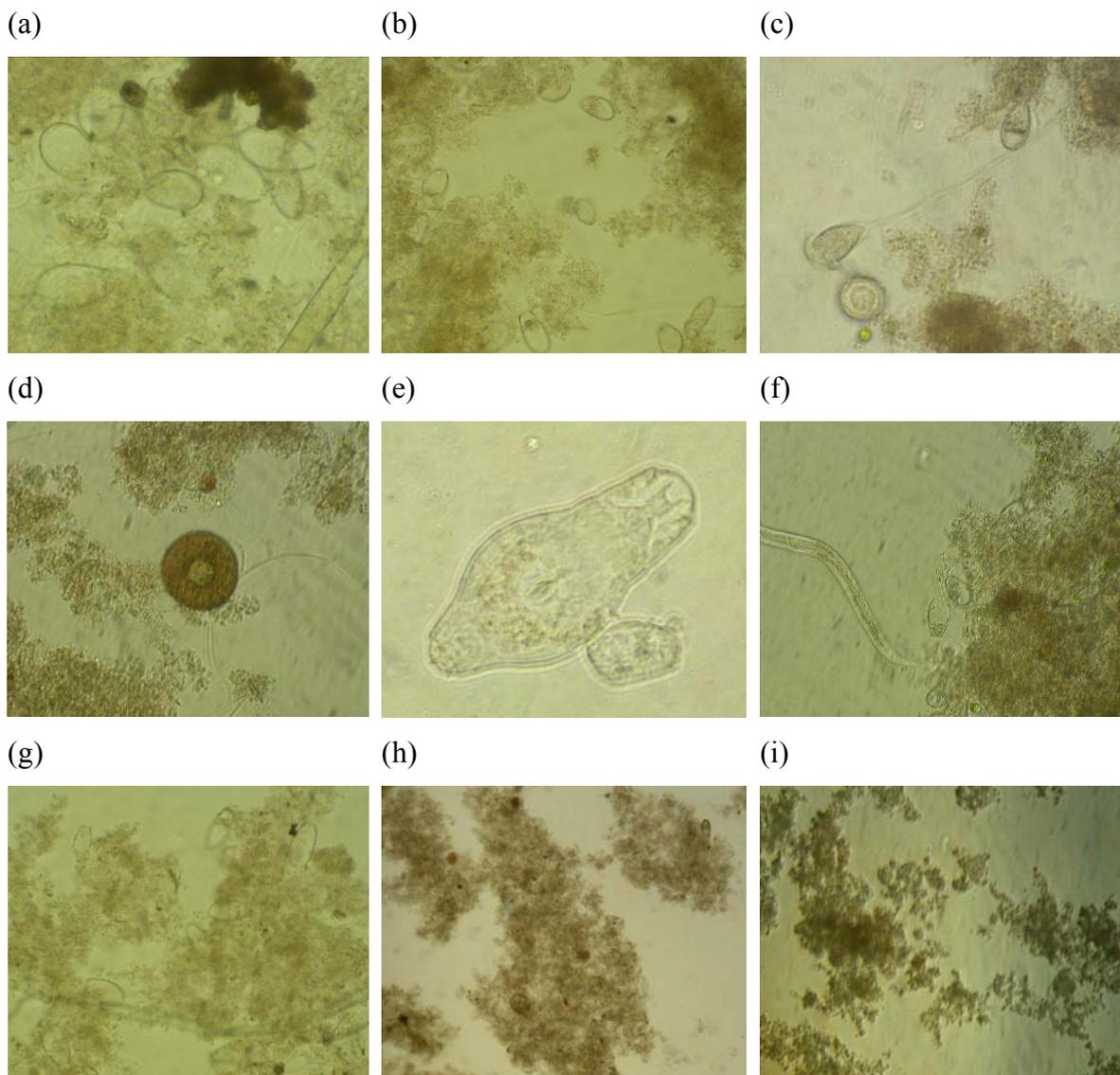


Figura 69: Microfotografias do lodo presente no RBS_{COMP} (a) 1º regime, aumento 400x; (b) 1º regime, aumento 100x; (c) 2º regime, aumento 100x; (d) 2º regime, aumento 100x; (e) 3º regime, aumento 400x; (f) 4º regime; (g) 5º regime, aumento 100x; (h) 8º regime, aumento 100x; (i) 10º regime, aumento 100x.

Pode-se observar que nos primeiros regimes (1 a 4), nos quais a concentração de cloreto era menor, a diversidade da comunidade biológica foi bastante diversificada e mais pronunciada em comparação com os regimes cuja concentração de cloreto foi maior (5 a 10). Nos primeiros regimes foi observada a presença de rotíferos (Figura 69b

e 69e), protozoários fixos ou pedunculados (Figura 69c), amebas (Figura 69d), ciliados (Figuras 69a e 69e) e nematóides (Figura 69f).

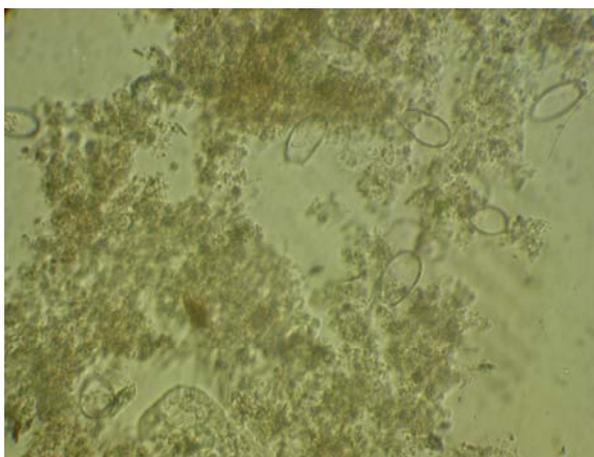
Outro fato relevante é que os flocos microbianos apresentaram maior desagregação nestes últimos regimes de salinidade, particularmente do 8º regime em diante. Tais fatos estão relacionados à influência exercida pelo sal, que promove certa desagregação do lodo, como já observado por FREIRE (1999) e DEORSOLA (2006). A diminuição da quantidade e da diversidade dos organismos presentes com o aumento da concentração salina, também já foi relatado por MOUSSA *et al.* (2006). Tais autores verificaram que, para níveis de salinidade acima de 5000 mgCl.L⁻¹, protozoários, rotíferos, nematóides e outros micrometazoários paravam de se mover, inchando e estourando, efeito este relacionado com o aumento da pressão osmótica do meio.

As características da biomassa dos 10 últimos regimes não diferiram muito em relação às do 10º regime, motivo pela qual não estão ilustradas microfotografias referentes a estes regimes.

5.12.3 RBS_{COMP}

Durante os aumentos concomitantes da salinidade e da percentagem de efluente industrial no RBS_{COMP}, pôde-se também notar o declínio da diversidade da microbiota. A Figura 70 apresenta, respectivamente, o aspecto do lodo no regime 1 e no regime 13.

(a)



(b)

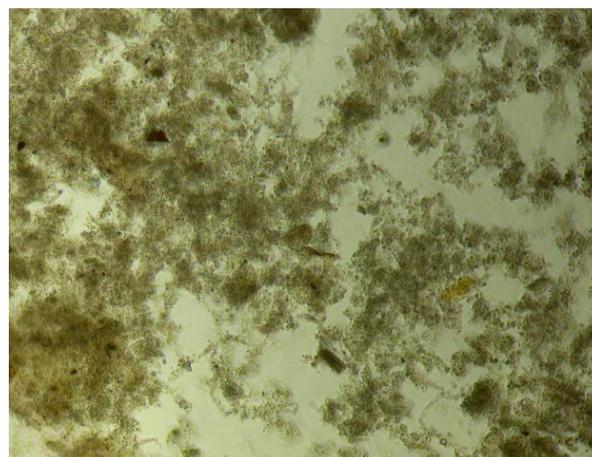


Figura 70: Microfotografias do lodo presente no RBS_{COMP}: (a) 1º regime, aumento 100x (b) 13º regime, aumento 100x.

A presença de ciliados livres é constatada na Figura 72a, a qual retrata as condições do 1º regime operacional do RBS_{COMP}. O mesmo não é válido para a Figura 72b, tendo em vista que as condições impostas no 13º regime foram desfavoráveis ao crescimento desses e de outros microrganismos.

5.12.4 RBS_{COMPL}

A característica do lodo presente no RBS_{COMPL} sofreu alterações depois deste sistema ter sido submetido à carga choque de salinidade (50000 mgNaCl.L⁻¹), notadamente no que tange à desagregação do lodo. A Figura 71 representa imagens relativas à biomassa antes e depois do choque de salinidade.

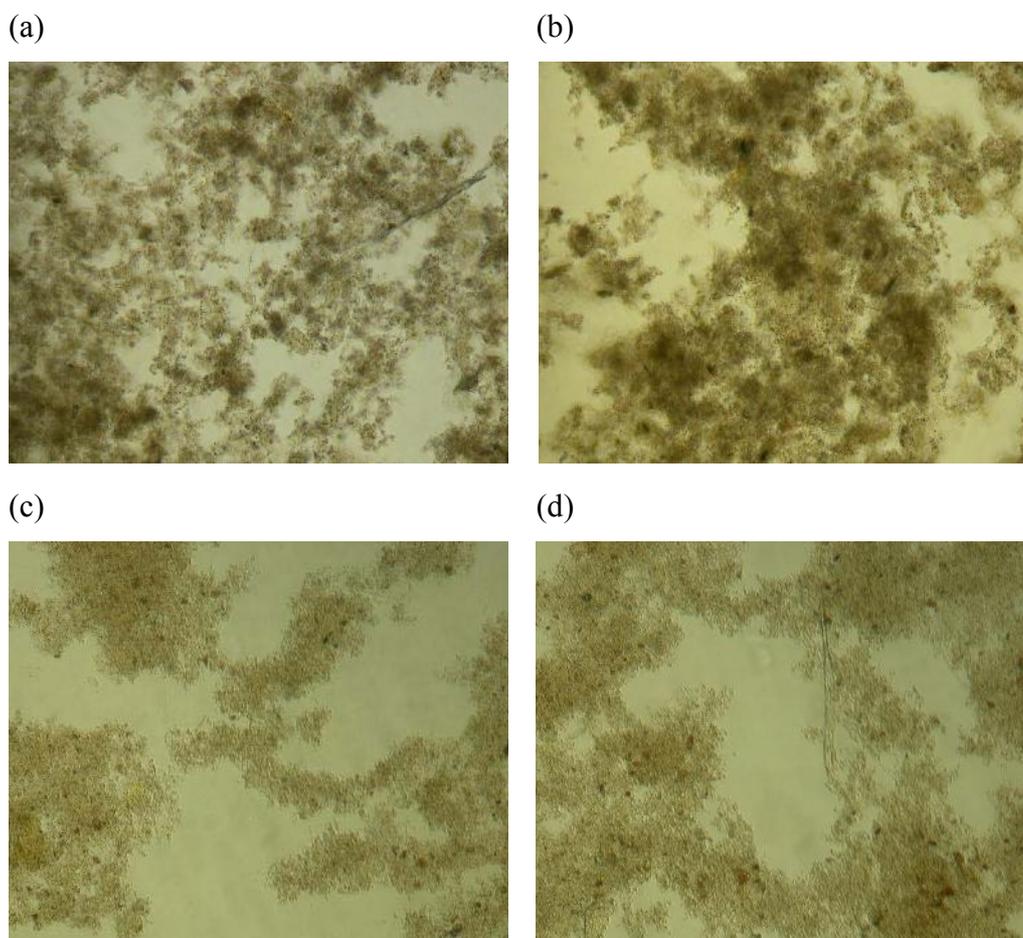


Figura 71: Microfotografias do lodo presente no RBS_{COMPL}: (a) e (b) Período pré-choque; aumento 100x; (c) e (d) Período pós-choque; aumento 100x.

Vale aqui ressaltar que desde o princípio do funcionamento desse reator, não foram observados protozoários, ciliados, pedunculados, nem tampouco rotíferos, lembrando que o RBS_{COMPL}, desde seu período de partida, foi alimentado com efluente sintético contendo alta concentração salina, algo em torno de 10000 mgNaCl.L⁻¹, o que equivale a aproximadamente 6000 mg.L⁻¹, quando expresso em termos de cloreto. Fato semelhante foi observado durante a observação microscópica do lodo presente no MBBR_{CONT} após este ter sido alimentado com esgoto doméstico com concentrações de cloreto acima de 5500 mg.L⁻¹.

5.12.5 RBS_{INOC2}

Da mesma forma como observado para o MBBR_{CONT} e para o RBS_{COMP}, a presença de micrometazoários foi praticamente inexistente, provavelmente devido à alta concentração salina presente no esgoto doméstico alimentado ao reator desde o princípio de seu funcionamento (8000 mgCl.L⁻¹). A Figura 72 ilustra a biomassa atuante no RBS_{INOC2} durante a sua operação, bem como a presença de um verme cilíndrico (nematóide).

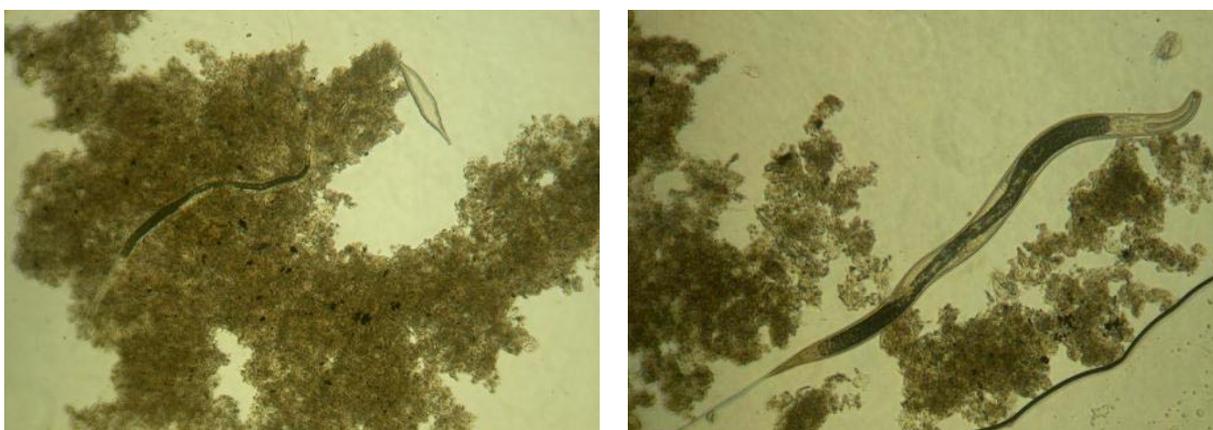


Figura 72: Microfotografias do lodo presente no RBS_{INOC2} (aumento 100x).

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 Conclusões

O estudo da nitrificação do efluente proveniente da estação de tratamento de despejos industriais, em reatores de leito móvel com biofilme e reatores batelada seqüencial, permitiu a obtenção de diversas conclusões.

Os baixos índices de remoção de nitrogênio amoniacal verificados no MBBR_{IND}, quando alimentado com efluente industrial, tal qual provinha da estação de tratamento, sugeriram que algumas substâncias remanescentes no efluente estariam exercendo efeito inibitório sobre o consórcio microbiano atuante no reator.

Depois de realizados pré-tratamentos deste efluente com CAG, CAP e ozônio, visando à remoção de substâncias potencialmente inibidoras, foi possível concluir que o mais efetivo foi o pré-tratamento com CAP, em virtude de ter sido o único capaz de remover integralmente o COD do efluente. Além disso, no teste de inibição com efluente industrial, foi possível observar que o efluente pré-tratado com CAP foi o único capaz de propiciar a obtenção de níveis de nitrificação mais expressivos e mais próximos dos resultados obtidos no experimento controle.

A substituição da alimentação do MBBR_{IND}, que antes consistia de efluente não pré-tratado, por efluente pré-tratado com CAP, permitiu se atingir percentuais de remoção de amônia maiores que os obtidos até então. Entretanto, a oscilação dos valores de eficiência de remoção de N-NH₃, situados majoritariamente na faixa de 30 a 70%, permitiu concluir que, apesar de todo COD ser removido com o tratamento com CAP, algumas substâncias inibidoras ainda permaneciam no efluente industrial. O longo tempo de operação do reator com esta nova alimentação permitiu a obtenção de, no máximo, 80% de remoção de nitrogênio amoniacal.

A incorporação de esgoto doméstico tratado ao efluente industrial pré-tratado com CAP, na tentativa de se obter índices mais expressivos de remoção, só foi possível quando o primeiro esteve em proporção equivalente a 50% da alimentação. Nesta condição, foram atingidos percentuais de remoção em torno de 90%.

O teste de inibição por nitrito, que procurou simular as condições submetidas ao MBBR_{IND}, constatou que este composto, nas concentrações testadas, não provocou efeito inibitório ao consórcio microbiano.

A utilização de um reator controle (MBBR_{CONT}) foi de grande valia para analisar o efeito de alguns parâmetros na nitrificação, de forma individual. A operação deste reator com esgoto doméstico tratado contendo concentrações gradativamente crescentes de sal, expressas em termos de cloreto, permitiu verificar que a salinidade não esteve vinculada aos baixos índices de remoção de amônia observados no MBBR_{CONT} na faixa de concentração testada (até 8000mgCl⁻.L⁻¹). Apesar do percentual de remoção de N-NH₃ ter sofrido quedas em alguns momentos, durante o aumento da salinidade, a capacidade da biomassa atuante no reator em suportar os sucessivos aumentos da concentração salina foi boa, fato que pode ser comprovado com os altos índices de remoção alcançados (90%), mesmo para a condição de salinidade mais crítica.

A adição de efluente industrial pré-tratado com CAP em proporções crescentes ao esgoto doméstico tratado alimentado ao MBBR_{CONT}, também permitiu verificar a boa capacidade de adaptação do consórcio microbiano nitrificante frente a perturbadores do sistema. Embora também tenha ocorrido queda na eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal durante os regimes com aumento da proporção de efluente industrial, sempre foram mantidos percentuais de remoção em torno de 90% no final de praticamente todos os regimes investigados. Desta forma, ressalta-se a importância da adoção de uma estratégia de adaptação lenta e gradual da biomassa às substâncias inibidoras, como as presentes no efluente industrial. Frisa-se que o MBBR_{IND}, mesmo mantido em funcionamento durante um longo período alimentado somente com efluente pré-tratado, não conseguiu alcançar eficiências de remoção maiores que 80%, o que vem enfatizar a importância do condicionamento gradual dos microrganismos.

Os resultados obtidos durante a alimentação do MBBR_{CONT} com efluente não pré-tratado, no final de sua operação, mostraram mais uma vez a dificuldade de realizar a etapa de nitrificação com este efluente, conforme já havia sido observado no MBBR_{IND} no início da operação deste reator. O desconhecimento das substâncias integrantes do efluente dificulta a investigação dos prováveis princípios ativos causadores do efeito inibitório imposto às bactérias nitrificantes.

De algum modo, pode-se inferir algumas das substâncias inibidoras, em virtude do conhecimento de algumas correntes que são direcionadas para a estação de tratamento. Entretanto, a junção de tais correntes torna o trabalho de investigação bastante complicado, havendo ainda possibilidade de efeitos combinados e sinérgicos entre diferentes princípios ativos, tornando a complexidade deste trabalho investigativo ainda maior.

A operação do RBS_{COMP} permitiu avaliar o efeito simultâneo do aumento da salinidade e do aumento da percentagem de efluente industrial adicionado ao esgoto doméstico tratado alimentado a esse reator. Como já esperado, o efeito do efluente foi muito mais intenso que o do sal, embora a adaptação dos microrganismos a esses dois parâmetros tenha sido boa. Mais uma vez ficou comprovada a relevância da aclimação lenta e gradual da biomassa frente aos aumentos simultâneos dos perturbadores do sistema. Ficou evidente a dificuldade de realizar a nitrificação com o efluente industrial não pré-tratado, fato este que pôde ser confirmado durante o período de choque com este efluente, quando a eficiência de remoção de N-NH₃ chegou a apenas 4%.

Fato interessante pode ser observado quando compara-se o período de choque com efluente não pré-tratado no MBBR_{CONT} e no RBS_{COMP}. No RBS_{COMP}, a queda do percentual de remoção de nitrogênio amoniacal foi muito maior, apesar da alimentação da carga choque conter a proporção de apenas 50% de efluente industrial não pré-tratado. No MBBR_{CONT}, o choque consistiu em 100% de efluente industrial sem pré-tratamento e os níveis de nitrificação caíram para em torno de 45%, o que evidencia que a biomassa presente no sistema MBBR conseguiu suportar melhor o choque do que a contida no reator batelada seqüencial. A configuração do sistema pode ter influenciado na diferença desses valores. Além disso, o maior tempo de operação do MBBR_{CONT} em comparação com o RBS_{COMP}, capaz de propiciar melhores condições de adaptação e desenvolvimento do consórcio microbiano nitrificante presente no biofilme daquele sistema, pode ter sido fator decisivo na obtenção desses resultados.

O RBS_{COMPL} permitiu observar o efeito irreversível causado por um choque com alta concentração salina (50000 mgNaCl.L⁻¹). Embora este teste tenha fugido um pouco do escopo principal do trabalho, serviu para simular uma situação crítica que a estação de tratamento poderia vir a enfrentar, além do fato da salinidade ter sido alvo de estudo no MBBR_{CONT}, embora com teores mais brandos.

6.2 Sugestões

Visando à continuidade da investigação das causas dos baixos rendimentos de nitrificação verificados com o efluente industrial, sugere-se a realização de novas pesquisas, priorizando:

- Análise detalhada da composição de diversas amostras de efluente industrial tratado coletado na estação de tratamento de despejos industriais.
- Caso se consiga determinar as prováveis substâncias causadoras do efeito inibitório, poder-se-ia verificar quais são as correntes direcionadas à estação que contêm os princípios ativos de tais substâncias. Assim, é possível se pensar no isolamento dessas correntes, direcionado-as para um tratamento especial, poupando com isso os sensíveis processos biológicos de tratamento, tanto secundário quanto terciário.
- Por fim, seria possível planejar um *start-up* de um sistema biológico, incluindo estratégias de adaptação lenta e gradual dos microrganismos, se necessário, tais quais realizadas durante este trabalho, a fim de que seja possível atingir bons resultados em relação à nitrificação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHN, Y.-H., 2006, “Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review”, *Process Biochemistry*, v. 41, n. 8, pp. 1709-1721.
- AMOR, L., EIROA, M., KENNES, C., VEIGA, M.C., 2005, “Phenol biodegradation and its effect on the nitrification process”, *Water. Research*, v. 39, n. 13, pp. 2915-2920.
- ANTHONISEN, A.C., LOHER, R.C., PRAKASAM, T.B.S., SRINATH, E., 1976, “Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid”. *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 48, n.5, p. 835-852.
- APHA American Public Health Association, “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 21st, Centennial Edition, Washington, 2005.
- ASLAN, S., CAKICI, H., 2007, “Biological denitrification of drinking water in a slow sand filter”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, n. 1-2, pp. 253-258.
- BARAK, Y., TAL, Y., VAN RIJN, J., 1984, “Light-mediated nitrite accumulation during denitrification by *Pseudomonas sp.* Strain JR12, *Applied and Environmental Microbiology*, v. 64, n. 3, pp. 813-817.
- BODE, H., SEYFRIED, C.F., KRAFT, A., 1987, “A high rate denitrification of concentrated mihote wastewater”, *Water Science and Technology*, v. 19, pp. 163-174.
- BREIA, G. C., 2006, “Aplicação dos Processos de Coagulação/Floculação e Adsorção em Carvão Ativo no Tratamento Primário dos Efluentes de Indústrias de Defensivos Agrícolas”, Dissertação (M.Sc.) COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CARRERA, J., JUBANY, I., CARVALLO, L., CHAMY, R., LAFUENTE, J., 2004, “Kinetic models for nitrification inhibition by ammonium and nitrite in a

suspended and an immobilised biomass systems”, *Process Biochemistry*, v. 39, n. 9, pp. 1159-1165.

CARRERA, J., TORRIJOS, M., BAEZA, J.A., LAFUENTE, J., VICENT, T., 2003, “Inhibition of nitrification by fluoride in high-strength ammonium wastewater in activated sludge”, *Process Biochemistry*, v. 39, n. 1, pp. 73-79.

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

ÇEÇEN, F., GÖNENÇ, L.E., 1992, “Nitrification-denitrification of highstrength nitrogen waste in two up-flow submerged filters”, *Water Science and Technology*, v. 26, n. 9-11, pp. 2225-2228.

COSTA, F.C., 2002, “Avaliação do Processo de Lodos Ativados e Aplicação de Carvão Ativado para o Tratamento de um Efluente da Indústria Química”, Dissertação (M.Sc.), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DAHL, C., SUND, C., KRISTENSEN, G.H., VREDENBREGT, L., 1997, “Combined biological nitrification and denitrification of high-salinity wastewater”, *Water Science and Technology*, v. 36, n.2-3, pp. 345-352.

DALMACIJA, B., KARLOVIC, E., TAMAS, Z., MISKOVIC, D., 1996, “Purification of high salinity wastewater by activated sludge process”, *Water Research*, v. 30, n. 2, pp. 295-298.

DEORSOLA, A.B., 2006, “Influência dos cátions (sódio, potássio, cálcio e magnésio) no tratamento biológico de efluentes”, Tese (D.Sc.), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DINCER, A.R., KARGI, F., 1999, “Salt inhibition in nitrification and denitrification of saline wastewater”, *Environmental Technology*, v. 20, pp. 1147-1153.

- DUBOIS, M., GILLES, K.A., HAMILTON, J.K., REBERS, P.A., SMITH, F., *Division of Biochemistry*, University of Minnesota, St. Paul, Minn, 1956.
- EPA Environmental Protection Agency – USA, “Nitrogen Control”, EPA/625/R-93/010, setembro de 2003.
- FAN, A.M., STEINBERG, V.E., 1996, “Health implications on nitrate and nitrite in drinking water: an update on methaemoglobinemia occurrence and reproductive and development toxicity”, *Regulatory Toxicology Pharmacology*, 23, n. 1, pp. 35-43.
- FREIRE, 1999, D.D.C., “*Tratamento biológico aeróbio de efluentes salinos – água de produção de petróleo*”, Tese (D.Sc.), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 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.
- FURUMAI, H., RITTMAN, B.E., 1994, “Evaluation of multiple-species biofilm and floc processes using a simplified aggregate model”, *Water Science and Technology*, v. 29, n. 10-11, pp. 439-446.
- FUX, C., SIEGRIST, H., 2004, “Nitrogen removal from sludge digester liquids by nitrification/denitrification or partial nitrification/anammox: environmental and economical considerations”, *Water Science and Technology*, v. 50, n. 10, pp. 19-26.
- GLASS, C., SILVERSTEIN, J., 1998, “Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation”, *Water Research*, v. 32, n.3, pp. 831-839.
- GROMMEN, R., DAUW, L., VERSTRAETE, W., 2005, “Elevated salinity selects for a less diverse ammonia-oxidizing population in aquarium biofilters”, *FEMS Microbiology Ecology*, v. 52, n. 1, pp. 1-11.

- GRUNDITZ, C., DALHAMMAR, G., 2001, "Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*", *Water Research*, v. 35, n. 2, pp. 433-440.
- GRUNDITZ, C., GUMAEIUS, L., DALHAMMAR, G., 1998, "Comparison of inhibition assays using nitrogen removing bacteria: application to industrial wastewater", *Water Research*, v. 32, n. 10, pp. 2995-3000.
- HÄNEL, K. "Ellis Horwood series in water and wastewater technology biological treatment of sewage by the activated sludge process". New York: Ellis Horwood Limited, 1988.
- HEM, L.J., RUSTEN, B., ØDEGAARD, H. 1994, "Nitrification in a moving bed biofilm reactor", *Water Research*, v. 28, n. 6, pp. 1425-1433.
- HENZE, M., HARRE, P., JANSEN, J.C., ARQIN, E., "Wastewater Treatment – Biological and chemical process", Springer Verlag, 2ª edição, Alemanha, 1997.
- HOCKENBURY, M.R., GRADY, C.P.L.Jr, 1977, "Inhibition of nitrification effects of selected organic compounds", *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 49, n. 5, pp. 768-777.
- HU, Z., CHANDRAN, K., GRASSO, D., SMETS, B.F., 2004, "Comparison of nitrification inhibition by metals in batch and continuous flow reactors", *Water Research*, v.38. n. 18, pp. 3949-3959.
- HU, Z., CHANDRAN, K., GRASSO, D., SMETS, B.F., 2002, "Effect of Nickel and Cadmium Speciation on Nitrification Inhibition", *Environmental Science & Technology*, v. 36, n. 14, pp. 3074-3078.
- HUNIK, J.H., MEIJER, H.J.G., TRAMPER, J., 1992, "Kinetics of *Nitrosomonas europaea* at extreme substrate, product and salt concentrations", *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 37, n. 6, pp 802-807.

- INTRASUNGKHA, N., KELLER, J., BLACKALL, L.L. 1999, “Biological nutrient removal efficiency in treatment of saline wastewater”, *Water Science and Technology*, v. 39, n. 6, pp. 183-190.
- JETTEN, M.S.M., HORN, S.J., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., 1997, “Towards a more sustainable municipal wastewater treatment system”, *Water Science and Technology*, v. 35, n. 9, pp. 171-180.
- JETTEN, M.S.M., WAGNER, M., FUERST, J., VAN LOOSDRECHT, M., KUENEN, G., STROUS, M., 2001, “Microbiology and application of the anaerobic ammonium (“anammox”) process, *Current Opinion in Biotechnology*, v. 12, n. 3, pp. 283-288.
- JULIASTUTI, S.R., BAEYENS, J., CREEMERS, C., 2003, “Inhibition of Nitrification by Heavy Metals and Organic Compounds: The ISO 9509 Test, *Environmental Engineering Science*, v. 20, n. 2, pp.79-90.
- JULIASTUTI, S.R., BAEYENS, J., CREEMERS, C., BIXIO B., LODEWYCKX, E., 2003, “The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 100, n. 1, pp. 271-283.
- KIM, K.T. KIM, I.S., HWANG. S.H., KIM, S.D., 2006, “Estimating the combined effects of copper and phenol to nitrifying bacteria in wastewater treatment plants”, *Water Research*, v. 40, n. 3, pp. 561-568.
- KOCAMEMI, B.A., ÇEÇEN, F., 2005, “Cometabolic degradation of TCE in enriched nitrifying batch systems”, *J Journal of Hazardous Materials*, v. 125, n. 1-3, pp. 260-265.
- KOOPS, H.-P., POMMERENING-RÖSER, A., 2001, “Distribution and ecophysiology of the nitrifying bacteria emphasising cultured species, *FEMS Microbiology*, v. 37, n. 1, pp. 1-9.

- LEE, Y.-W., ONG, S.-K., SATO, C., 1997, "Effects of heavy metals on nitrifying bacteria", *Water Science and Technology*, v. 36, n. 12, pp. 69-74.
- LIMA, A.A., 2002, "Efeito da Ozonização na Toxicidade e na Qualidade Final de um Efluente da Indústria Química", Dissertação (M.Sc.), COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- LING, J., CHEN, S., 2005, "Impact of organic carbon nitrification performance of different biofilters", *Aquacultural Engineering*, v. 33, n. 2, pp. 150-162.
- LÓPEZ-FIUZA, J., BUYS, B., MOSQUERA-CORRAL, A., OMIL, F., MÉNDEZ-R., 2002, "Toxic effects exerted on methanogenic, nitrifying and denitrifying bacteria by chemicals used in a Milk analysis laboratory", *Enzyme and Microbial Technology*, v. 31, n. 7, pp. 976-985.
- MADIGAN, T.M., MARTINKO, J.M., PARKER, J., "Brock biology of microorganisms", Prentice Hall, 8ª edição, New York, 1997.
- MADONI, P., DAVOLI, D., GUGLIELMI, L., 1999, "Response of sOUR and AUR to heavy metal contamination in activated sludge", *Water Research*, v. 33, n. 10, pp. 2459-2464.
- MANSELL, B.O., SCHROEDER, E.D., 1998, "Biological denitrification in a continuous flow membrane reactor", *Water Science and Technology*, v. 38, n. 1, pp. 9-14.
- McADAM, E.J., JUDD, S.J., 2007, "Denitrification from drinking water using a membrane bioreactor: Chemical and biochemical feasibility", *Water Research*, v. 41, n. 18, pp. 4242-4250.
- MEASURES, J.C., 1975, "Role of amino acids in osmoregulation of nonhalophilic bacteria", *Nature*, v. 257, pp. 398-400.

- METCALF& EDDY, 1991, *Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse*, 3rd edition, McGraw-Hill, USA.
- MOUSSA, M.S., SUMANASEKERA, D.U., IBRAHIM, S.H., LUBBERDING, H.J., HOOIJMANS, C.M., GIJZEN, H.J., van LOOSDRECHT, M.C.M., 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, pp. 1377-1388.
- MULDER, J.W., VAN KEMPEN, R., 1997, “N-removal by SHARON”, *Water Quality International*, v. 2, pp. 30-31.
- NAIR, R. R., DHAMOLE, P.B., LELE, S.S., D’SOUZA, S.F., 2007, “Biological denitrification of high strength nitrate waste using preadapted denitrifying sludge”, *Chemosphere*, v. 67, n. 8, pp. 1612-1617.
- NARCIS, N., REBHUN, M., SCHEINDORF, C., 1978, “Denitrification at various carbon to nitrogen ratios”, *Water Research*, v. 13, pp. 93-98.
- NIES, D., H., “Microbial heavy metal resistance”, 1999, *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 51, pp 730-750.
- NOGUEIRA, R., MELO, L.F., PURKHOLD, U., WUERTZ, S., WAGNER, M., 2002, “Nitrifying and heterotrophic population dynamics in biofilm reactors: effects of hydraulic retention time and the presence of organic carbon”, *Water Research*, v. 36, n. 2, pp. 469-481.
- ØDEGAARD, H., RUSTEN, B., WESTRUM, T., 1994, “A new moving bed biofilm reactor – applications and results”, *Water Science and Technology*, v. 29, n. 10-11, pp. 157-165.
- PAGGA, U., BACHNER, J., STROTSMANN, U., 2006, “Inhibition of nitrification in laboratory tests and model wastewater treatment plants”, *Chemosphere*, v. 65, n. 1.

- PANSWAD, T., ANAN, C., 1999, "Impact of high chloride wastewater on an anaerobic/anoxic/aerobic process with and without inoculation of chloride acclimated seeds", *Water Research*, v. 33, n. 5, pp. 1165-1172.
- PASTORELLI, G., ANDREOTTOLA, G., CANZIANI, R., FRANGIPANE, E. F., PASCALIS, F., GURRIERI, G., ROZZI, A., 1997, "Pilot-Plant experiments with moving-bed biofilm reactors", *Water Science and Technology*, v. 36, n. 1.
- PAYNE, W.J., "Reduction of nitrogenous oxides by microorganisms", 1973, *Bacteriological Reviews*, v. 37, n. 4, pp. 409-452.
- RAMALHO, R.S. "Introduction to wastewater treatment processes", 2ª edição, San Diego: Academic Press Inc, 1983.
- REIS, G.G., 2007, "*Influência da carga orgânica no desempenho de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR)*", Dissertação (M.Sc.), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- RIDEOUT, J.W., JONES, J.L., 1987, "Inhibition of nitrification in soil by metalaxyl", *Tabacco Science*, v. 31, pp. 46-47.
- RITTMANN, B.E., LANGELAND, W.E., 1985, "Simultaneous denitrification with nitrification in single channel oxidation ditches", *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 45, n. 2, pp. 249-260.
- ROSA, M.F., FURTADO, A.A.L., ALBUQUERQUE, R.T., LEITE, S.G.F., MEDRONHO, R.A., 1998, "Biofilm development and ammonia removal in the nitrification of a saline wastewater", *Bioresource Technology*, v. 65, n. 1, pp. 135-138.
- RUIZ, G., JEISON, D., CHAMY, R., 2003, "Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration", *Water Research*, v. 37, n. 6, pp. 1371-1377.

- RUSTEN, B., EIKEBROKK, B., ULGENES, Y., LYGREN, E., 2006, "Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors", *Aquacultural Engineering*, v. 34, n. 3, pp. 322-331.
- RUSTEN, B., HEM, L.J., ØDEGAARD, H., 1995a, "Nitrification of municipal wastewater in moving-bed biofilm reactors", *Water Environment Research*, v. 67, n. 1, pp. 75-86.
- RUSTEN, B., MCCOY, M., PROCTOR, R., SILJUDALEN, J.G., 1998, "The innovative moving bed biofilm reactor/solids contact reaeration process for secondary treatment of municipal wastewater", *Water Environment Research*, v. 70, n.5.
- SALVETTI, R., AZZELLINO, A., CANZIANI, R., BONOMO, L., 2006, "Effects of temperature on tertiary nitrification in moving-bed biofilm reactors", *Water Research*, v. 40, n. 15, pp. 2981-2993.
- SÁNCHEZ, O., ASPÉ, E., MARTÍ, M.C., ROECKEL, M., 2004, "The Effect of Sodium Chloride on the Two-Step Kinetics of the Nitrifying Process", *Water Environment Research*, v. 76, n. 1.
- SEDLAK, R. "Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater", New York, ed. Lewis, 1991.
- SEMERCİ, N., ÇEÇEN, FERHAN, 2007, "Importance of cadmium speciation in nitrification inhibition", *Journal of Hazardous Materials*, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.041.
- SHMIDELL, W., REGINATTO, V.S., "Remoção de Nitrogênio", In: V Curso de Tratamento Biológico de Resíduos. Florianópolis, SC, 2005.
- SHRESTA, N.K., HADANO, S., KAMACHI, T., OKURA, I., 2001, "Conversion of ammonia to dinitrogen in wastewater by *Nitrosomonas europaea*". *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 90, n. 12, pp. 221-232.

- SKINDE, J.R., BHAGAT, S.K., 1982, "Industrial wastes as carbon sources in biological denitrification", *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 54, pp. 370-377.
- SOARES, H.M., "Remoção biológica de nitrogênio". Palestra apresentada no 1º Congresso da Sociedade Brasileira de Biotecnologia (SBBiotec), São Paulo (SP), novembro de 2001.
- SORIA, F.L., CHAVARRIA, J.M., "Técnicas de defensa del medio ambiente", v. 2, Editorial Labor S/A, pp. 235-239, 1978.
- STEWART, P.S., 2003, "Diffusion in biofilms", *Journal of Bacteriology*, v. 185, n.5, pp. 1485-1491.
- TAKAYA, N., 2002, "Dissimilatory nitrate reduction metabolisms and their control in fungi", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 94, n. 6, pp. 506-510.
- TAM, N.F.T., WONG, Y.S., LEUNG, G., 1992, "Effect of exogenous carbon sources on removal of inorganic nutrient by the nitrification-denitrification process", *Water Research*, v. 26, n. 9, pp. 1229-1236.
- TILL, B.A., WEATHERS, L.J., ALVAREZ, P.J.J., 1998, "Fe(0)-supported autotrophic denitrification", *Environment Science & Technology*, v. 32, n. 5, pp. 634-639.
- TSUNEDA, S., MIKAMI, M., KIMOCHI, Y., HIRATA, A., 2005, "Effect of salinity on nitrous oxide emission in the biological nitrogen removal process for industrial wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, v. 119, n. 1-3, pp. 93-98.
- UEMOTO, H., SAIKI, H., 2000, "Nitrogen removal by tubular gel containing *Nitrosomonas europaea* and *Paracoccus denitrificans*", *Applied and Environmental Microbiology*, v. 62, n. 11, pp. 4224-4228.
- UYGUR, A., 2006, "Specific nutrient removal rates in saline wastewater treatment using sequencing batch reactor", *Process Biochemistry*, v. 41, n. 11, pp. 61-66.

- UYGUR, A., KARGI, F., 2004a, “Phenol inhibition of biological nutrient removal in a four-step sequencing batch reactor”, *Process Biochemistry*, v. 39, n. 12, pp. 2123-2128.
- UYGUR, A., KARGI, F., 2004b, “Salt inhibition on biological nutrient removal from saline wastewater in a sequencing batch reactor”, *Enzyme and Microbial Technology*, v. 34, n. 3-4, pp. 313-318.
- VAN RIJN, J., TAL, Y., SCHREIER, H. J., 2006, “Denitrification in recirculating systems: Theory and applications”, *Aquacultural Engineering*, v. 34, pp. 364-376.
- VAN’T RIET, K., TRAMPER, J., “Basic Bioreactor Design”, Marcel Dekker, New York, 1991.
- VARELA, M.M.S., GONALES, A.L., PEREZ, M.L.T., 1995, “Impact of nitrates in drinking water on cancer mortality in Valencia, Spain”, *European Journal of Epidemiology*, v. 11, n. 1, pp. 15-21.
- VICTORIA, J.A.R.. *Nitrificação de efluente de reator anaeróbio de manta de lodo(UASB) em filtro aeróbio*. Dissertação (M.Sc.), Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.
- VON SPERLING, M., Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos, “*Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*”, 2ª Ed., v. 1, 1996.
- XAVIER, J.B., PICIOREANU, C., ALMEIDA, J.S., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., 2003, “Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes”, *Biomatemática- Modelação da estrutura de Biofilmes*, Boletim de Biotecnologia, n. 76, pp. 2-13.
- ZACHERL, B., AMBERGER, A., 1990, “Effect of the nitrification inhibitors diacyandiamide, nitrapyrin and thiourea on *Nitrosomonas europaea*”, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v. 22, n. 1, pp. 37-44.

WHO, "Guidelines for drinking water quality", 3ª edição, Geneve (CH): World Health Organization, 2003.

WIESMANN, U., "Biological nitrogen removal from wastewater". In: Fletcher, A. (Ed.) "Advances in Biochemical Engineering", Vol. 51, Springer-Verlag, Berlim, p. 113-154, 1994.

WILDERER, P.A., DOELLERER, J., IRVINE, R.L., 1997, "Sequencing batch reactor technology", IWA Publishing, London, Scientific and Technical, Report n.10.

ANEXOS

ANEXO 1

RESULTADOS REFERENTES AO ACOMPANHAMENTO DE TODOS OS
REATORES OPERADOSTabela A.1.1: Resultados correspondentes ao acompanhamento do MBBR_{IND} durante os dois primeiros regimes de operação.

Dia de operação	pH _e	pH _s	[N-NH ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NH ₃] _s (mg.L ⁻¹)	η (%)	[Cl ⁻] (mg.L ⁻¹)	TRH (h)
1	7,58	8,74	46,98	29,53	37,14	7982,63	12
7	7,54	8,84	45,25	45,06	0,41	7366,69	12
8	7,59	8,64	45,25	29,16	35,55	7366,69	12
10	7,59	8,64	45,91	31,99	30,33	7366,69	12
11	7,64	8,53	45,91	35,97	21,64	7859,44	12
16	7,54	8,72	47,28	44,54	5,79	8155,10	12
18	7,49	8,68	55,76	48,23	13,51	8155,10	12
21	7,45	8,79	41,91	37,19	11,27	7613,06	12
25	7,54	8,78	38,90	32,99	15,19	7613,06	12
28	7,71	8,77	39,38	33,26	15,54	7662,34	12
30	7,74	8,51	39,04	32,55	16,62	7662,34	12
52	7,64	8,2	34,15	33,52	1,84	8056,54	24
53	7,68	8,72	36,83	31,32	14,96	8056,54	24

Tabela A.1.2: Resultados da operação do MBBR_{IND} durante o teste batelada.

Tempo de Operação (h)	pH	[N-NH ₃] (mg.L ⁻¹)	η (%)	DQO (mg.L ⁻¹)
0	8,73	75,71	-	153,97
24	8,61	57,05	24,65	-
48	8,22	51,16	32,43	152,13
72	7,9	44,74	40,91	-
96	7,92	36,60	51,67	160,97
168	7,9	29,17	61,47	165,22

Tabela A.1.3: Resultados da operação do MBBR_{IND} durante os regimes 3, 4 e 5.

Dia de operação	pH _e	pH _s	[N-NH ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NH ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂] _s (mg.L ⁻¹)	η (%)	[Cl ⁻] (mg.L ⁻¹)	Regime
0	7,48	7,5	53,71	43,45	-	-	-	-	19,09	8155,10	3
1	7,54	7,55	54,49	40,77	-	-	-	-	25,17	8155,10	3
2	7,61	7,46	40,38	33,83	-	-	-	-	16,20	8155,10	3
6	7,67	7,63	40,80	25,42	-	-	-	-	37,69	8155,10	3
7	7,71	7,72	48,63	43,16	-	-	-	-	11,25	8155,10	3
8	6,68	7,65	37,82	32,36	-	-	-	-	14,44	8155,10	3
9	7,61	7,44	50,66	47,05	-	-	-	-	7,13	8155,10	3
14	7,54	7,63	50,10	48,99	3,07	6,32	-	-	2,21	8155,10	3
15	7,67	7,64	46,90	44,81	-	-	-	-	4,45	8155,10	3
19	6,89	6,42	40,88	39,46	-	-	-	-	3,49	8155,10	3
20	7,54	7,41	38,26	38,05	-	-	-	-	0,56	8155,10	3
21	6,84	6,52	44,30	43,34	-	-	-	-	2,17	8155,10	3
22	7,19	7,11	40,67	38,98	-	-	-	-	4,15	8155,10	3
23	7,26	7,43	41,16	40,14	3,05	6,13	-	-	2,48	8155,10	3
26	7,37	7,1	38,15	30,75	-	-	-	-	19,40	7120,31	3
27	7,52	7,79	38,14	30,03	-	-	-	-	21,27	7120,31	3
28	7,46	7,4	37,33	30,29	-	-	-	-	18,87	7120,31	3
29	7,54	7,52	40,27	31,31	-	-	-	-	22,25	7120,31	3
30	7,58	7,55	40,83	32,24	3,29	10,75	-	-	21,03	7120,31	3
33	7,61	7,58	43,69	33,99	-	-	-	-	22,21	7120,31	3
34	7,76	7,33	37,93	28,61	-	-	-	-	24,58	7120,31	3
35	7,71	7,46	31,41	25,95	3,27	10,62	-	-	17,40	7120,31	3
36	7,82	7,43	31,05	25,57	-	-	-	-	17,64	7120,31	3
37	7,88	7,78	36,80	26,13	3,02	13,24	-	-	29,00	7120,31	3
40	7,84	7,68	39,86	28,79	2,92	13,55	-	-	27,78	7120,31	3
41	7,81	7,31	42,91	26,77	-	-	-	-	37,61	7120,31	3
42	7,75	7,44	48,80	31,47	2,87	18,65	-	-	35,50	7120,31	3
43	7,83	7,08	49,14	34,30	-	-	-	-	30,20	7120,31	3
47	7,52	7,42	43,86	22,87	3,45	17,36	-	-	47,87	7588,43	3
48	7,67	7,54	44,38	28,40	-	-	-	-	35,99	7588,43	3
49	7,61	7,57	43,90	28,49	3,34	11,69	2,99	0,73	35,12	7588,43	3
54	7,78	7,57	49,99	30,92	3,84	15,69	-	-	38,14	7588,43	3
55	7,88	7,54	48,97	29,87	-	-	-	-	39,01	7588,43	3
56	7,78	7,48	40,91	26,68	4,12	15,18	3,17	1,10	34,78	7588,43	3
57	7,89	7,58	41,31	24,18	-	-	-	-	41,47	7588,43	3
58	7,75	7,51	43,08	27,10	3,00	16,92	-	-	37,08	7588,43	3
61	7,55	7,3	42,78	23,93	3,68	16,61	-	-	44,07	7588,43	3
62	7,61	7,28	41,66	25,23	-	-	-	-	39,42	7588,43	3
63	7,51	6,92	41,37	24,09	2,82	17,72	1,19	0,85	41,75	7588,43	3
64	7,78	7,43	41,64	17,01	-	-	-	-	59,14	7588,43	3
65	7,61	7,45	41,64	16,47	2,66	18,37	-	-	60,44	7588,43	3
68	7,62	7,13	41,74	21,66	2,82	22,26	-	-	48,11	7588,43	3
69	7,86	7,07	41,40	19,77	-	-	-	-	52,24	7588,43	3
70	7,78	7,02	43,38	17,82	3,29	21,81	1,51	0,99	58,91	7588,43	3
71	7,81	7,01	41,56	22,99	-	-	-	-	44,68	7588,43	3
72	7,67	7,16	40,37	20,30	3,27	21,45	-	-	49,71	7588,43	3
75	7,69	6,95	41,14	20,10	3,47	21,48	-	-	51,14	7588,43	3
76	7,54	6,66	40,92	28,45	-	-	-	-	30,46	8302,92	3
77	7,26	6,68	42,20	29,13	5,05	16,53	1,61	0,46	30,96	8302,92	3
78	7,43	6,43	41,40	29,98	-	-	-	-	27,60	8302,92	3
79	7,31	6,87	41,32	29,72	-	-	-	-	28,08	8302,92	3
82	7,69	6,64	41,96	27,15	5,05	14,50	-	-	35,31	8302,92	3

Tabela A.1.3 (continuação)

Dia de operação	pH _e	pH _s	[N-NH ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NH ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂] _s (mg.L ⁻¹)	η (%)	[Cl ⁻] (mg.L ⁻¹)	Regime
83	7,86	6,53	41,96	25,43	-	-	-	-	39,38	8302,92	3
84	7,79	6,65	41,72	25,80	5,05	15,94	1,61	0,28	38,15	8302,92	3
85	7,75	6,49	42,12	28,25	-	-	-	-	32,93	8302,92	3
86	7,73	6,39	41,80	27,27	5,05	16,80	-	-	34,75	8302,92	3
89	7,74	6,7	41,96	26,92	5,05	13,53	-	-	35,84	8302,92	3
90	7,71	6,68	42,20	25,59	-	-	-	-	39,35	8302,92	3
91	7,72	6,52	41,40	24,12	5,05	15,54	0,98	0,62	41,73	8302,92	3
92	7,84	6,56	41,72	23,05	-	-	-	-	44,74	8302,92	3
93	7,81	6,32	42,44	21,79	5,05	16,24	-	-	48,66	8302,92	3
96	7,79	6,33	42,04	21,71	5,05	21,16	-	-	48,36	8302,92	3
97	7,81	6,9	37,49	21,53	-	-	-	-	42,56	7588,43	3
98	7,82	7,13	37,41	19,01	7,03	22,40	4,90	2,22	49,19	7588,43	3
99	7,8	7,33	37,21	18,08	-	-	-	-	51,41	7588,43	3
100	7,78	7,31	37,49	15,33	7,03	25,39	-	-	59,10	7588,43	3
103	7,76	7,34	37,37	12,96	7,03	26,30	-	-	65,31	7588,43	3
104	8,14	7,67	36,01	12,92	-	-	-	-	64,13	7588,43	3
105	7,96	7,6	35,81	12,58	7,03	26,98	5,05	2,00	64,87	7588,43	3
106	7,87	7,44	35,97	11,06	-	-	-	-	69,25	7588,43	3
107	7,87	7,52	36,01	10,87	7,03	27,13	-	-	69,81	7588,43	3
110	7,82	7,77	36,49	13,76	7,03	29,84	-	-	62,28	7588,43	3
111	7,81	7,7	36,29	13,11	-	-	-	-	63,88	7588,43	3
112	7,78	7,75	36,33	15,75	7,03	29,73	3,28	0,91	56,66	7588,43	3
113	7,86	7,66	36,21	11,38	-	-	-	-	68,57	7588,43	3
114	7,85	7,65	44,96	18,21	6,54	33,97	-	-	59,50	8007,27	3
117	7,82	7,77	41,16	16,34	6,54	27,41	-	-	60,31	8007,27	3
118	8,09	7,75	40,92	16,69	-	-	-	-	59,22	8007,27	3
119	7,98	7,43	41,12	16,88	6,54	26,41	-	-	58,95	8007,27	3
120	8,17	7,43	41,04	18,26	-	-	-	-	55,52	8007,27	3
121	8,11	7,08	41,20	15,81	6,54	29,36	-	-	61,63	8007,27	3
124	8,17	6,95	40,84	18,50	6,54	30,30	-	-	54,72	8007,27	3
125	8,04	6,9	40,80	18,02	-	-	-	-	55,85	8007,27	3
126	8,07	7,08	40,64	20,05	6,54	30,85	1,68	0,30	50,68	8007,27	3
127	8,06	7,14	40,33	18,98	-	-	-	-	52,94	8007,27	3
128	7,74	7,02	40,29	17,95	6,54	32,69	-	-	55,44	8007,27	3
131	7,79	6,67	39,89	16,47	6,54	34,08	-	-	58,72	8007,27	3
132	7,82	6,72	40,13	16,48	-	-	-	-	58,92	8007,27	3
133	7,95	6,56	39,69	17,11	6,54	23,66	1,90	0,34	56,90	8007,27	3
134	7,98	6,61	38,49	17,01	-	-	-	-	55,80	8007,27	3
135	7,97	6,51	38,17	19,74	6,54	35,97	-	-	48,27	8007,27	3
138	7,8	6,34	38,37	19,52	6,54	36,59	-	-	49,12	8007,27	3
139	8,15	6,97	39,25	22,16	-	-	-	-	43,54	7933,36	3
140	8,23	7,99	38,49	21,05	7,86	33,89	13,89	0,23	45,29	7933,36	3
141	8,23	8,19	39,37	20,16	-	-	-	-	48,79	7933,36	3
145	8,02	7,89	39,45	20,59	7,86	18,93	-	-	47,80	7933,36	3
146	7,78	7,61	38,85	20,13	-	-	-	-	48,19	7933,36	3
147	7,75	7,54	37,89	19,78	7,86	31,96	12,94	0,27	47,80	7933,36	3
148	7,58	7,49	38,81	18,45	-	-	-	-	52,46	7933,36	3
149	7,52	7,24	38,33	17,62	7,86	17,06	-	-	54,03	7933,36	3
152	7,49	7,29	38,25	11,32	7,86	36,68	-	-	70,41	7933,36	3
153	7,49	7,34	38,01	13,19	-	-	-	-	65,30	7933,36	3
154	7,59	7,22	37,93	13,22	7,86	34,45	12,23	1,12	65,14	7933,36	3
155	7,58	7,27	37,77	11,61	-	-	-	-	69,27	7933,36	3

Tabela A.1.3 (continuação)

Dia de operação	pH _e	pH _s	[N-NH ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NH ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂] _s (mg.L ⁻¹)	η (%)	[Cl ⁻] (mg.L ⁻¹)	Regime
156	7,52	7,32	36,93	13,64	7,86	33,54	-	-	63,07	7933,36	3
159	7,52	7,22	38,81	21,49	4,89	30,81	-	-	44,63	6849,29	3
160	7,51	7,29	37,65	18,50	-	-	-	-	50,87	6849,29	3
161	7,51	7,21	37,37	18,26	4,89	29,70	13,58	0,52	51,14	6849,29	3
162	7,49	7,23	37,37	20,96	-	-	-	-	43,91	6849,29	3
163	7,56	7,1	37,37	19,89	4,89	26,12	-	-	46,78	6849,29	3
166	7,62	7,06	37,17	16,18	4,89	26,95	-	-	56,47	6849,29	3
167	7,52	7,07	38,17	13,43	-	-	-	-	64,82	6849,29	3
168	7,53	7,07	37,85	13,09	4,89	27,76	-	-	65,41	6849,29	3
169	7,58	7,1	38,37	11,56	-	-	-	-	69,88	6849,29	3
170	7,52	7,04	37,85	11,24	4,89	37,10	-	-	70,31	6849,29	3
173	7,51	6,84	38,13	9,00	4,89	36,73	-	-	76,40	6849,29	3
174	7,6	6,91	38,65	9,30	-	-	-	-	75,93	7613,06	3
175	7,51	6,97	38,37	10,76	6,67	38,47	15,31	0,34	71,96	7613,06	3
176	7,6	7,11	39,49	9,93	-	-	-	-	74,86	7613,06	3
180	7,66	7,45	41,24	8,76	6,67	32,21	-	-	78,76	7613,06	3
181	7,74	7,32	43,48	9,54	-	-	-	-	78,05	7613,06	3
182	7,76	7,46	43,92	10,07	6,67	39,90	-	-	77,07	7613,06	3
183	7,93	7,26	44,92	10,82	-	-	-	-	75,91	7613,06	3
184	7,81	7,29	47,04	12,63	6,67	31,50	-	-	73,15	7613,06	3
187	8,00	6,98	45,60	9,85	6,67	34,18	-	-	78,41	7613,06	3
188	7,61	7,10	40,21	9,89	-	-	-	-	75,39	7760,89	4
189	7,71	7,08	39,49	10,28	18,53	40,62	-	-	73,97	7760,89	4
190	7,83	6,9	39,49	11,46	-	-	-	-	70,97	7760,89	4
191	7,84	7,00	39,17	12,71	18,53	33,09	-	-	67,55	7760,89	4
194	7,75	6,78	38,61	9,85	18,53	32,35	-	-	74,49	7760,89	4
195	7,52	6,55	40,17	10,93	-	-	-	-	72,78	7760,89	4
196	7,65	6,53	39,85	11,53	18,53	31,51	10,25	1,33	71,07	7760,89	4
197	7,67	6,53	39,49	7,90	-	-	-	-	80,00	7908,72	5
201	7,59	6,46	39,25	5,16	14,14	35,65	-	-	86,85	7908,72	5
202	7,57	6,68	39,37	4,31	-	-	-	-	89,06	7908,72	5
203	7,54	6,6	39,61	6,13	14,14	36,65	8,23	0,48	84,52	7908,72	5
204	7,52	6,29	39,17	4,00	-	-	-	-	89,78	7908,72	5
205	7,59	6,41	38,33	2,75	14,14	39,28	-	-	92,83	7908,72	5
208	7,65	6,47	39,41	2,76	14,14	39,99	-	-	93,00	7908,72	5

Tabela A.1.4: Resultados obtidos durante o acompanhamento de todo período operacional do MBBR_{CONT}

Dia de operação	pH _e	pH _s	[N-NH ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NH ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃ ⁻] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃ ⁻] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂ ⁻] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂ ⁻] _s (mg.L ⁻¹)	η (%)	[Cl ⁻] (mg.L ⁻¹)	Regime
1	7,02	5,87	42,59	42,53	-	-	-	-	0,15	<20	1
2	7,23	5,64	38,86	34,88	-	-	-	-	10,24	<20	1
3	7,54	5,89	35,12	32,21	-	-	-	-	8,29	<20	1
4	7,46	5,71	32,78	27,81	-	-	-	-	15,14	<20	1
7	7,41	6,21	36,87	30,93	-	-	-	-	16,10	<20	1
8	7,61	5,75	38,54	24,88	-	-	-	-	35,43	<20	1
9	7,25	5,94	35,44	29,10	-	-	-	-	17,88	<20	1
10	7,34	6,32	41,15	27,48	-	-	-	-	33,23	<20	1
11	8,32	6,47	39,27	20,08	-	-	-	-	48,87	<20	1
12	8,15	6,84	45,84	23,69	1,60	20,36	-	-	48,32	<20	1
14	8,02	6,27	45,37	22,46	0,62	18,88	-	-	50,50	<20	1
15	8,35	7,02	40,50	18,61	2,11	25,36	-	-	54,05	<20	1
16	8,41	7,06	39,44	19,27	3,44	23,67	-	-	51,15	<20	1
17	8,15	7,38	39,43	19,99	-	-	-	-	49,29	<20	1
18	8,27	6,38	37,18	19,92	3,83	25,62	-	-	46,42	<20	1
24	8,04	6,97	34,44	18,29	-	-	-	-	46,91	<20	1
28	8,31	6,48	41,60	22,89	-	-	-	-	44,99	<20	1
29	8,18	7,23	41,29	19,58	-	-	-	-	52,58	<20	1
30	8,35	6,99	39,52	18,91	0,10	28,60	-	-	52,16	<20	1
31	8,23	6,8	35,13	13,59	0,51	28,22	-	-	61,31	<20	1
32	8,47	7,47	36,98	13,60	0,51	28,47	-	-	63,23	<20	1
35	8,51	6,5	36,86	13,36	0,53	26,77	-	-	63,76	<20	1
36	8,24	6,58	35,22	14,77	-	-	-	-	58,05	<20	1
37	8,35	6,47	37,86	16,66	0,54	26,39	-	-	55,99	<20	1
38	8,16	7,09	36,42	15,17	-	-	-	-	58,36	<20	1
39	8,2	7,04	37,62	14,32	0,51	26,07	-	-	61,94	<20	1
42	7,92	6,76	31,74	11,90	-	-	-	-	62,50	<20	1
43	8	6,5	35,41	15,75	-	-	-	-	55,51	<20	1
44	8,09	6,79	39,36	16,19	5,45	27,28	-	-	58,87	<20	2
45	8,31	6,7	34,40	8,29	-	-	-	-	75,91	<20	2
46	8,33	6,65	38,24	12,57	-	-	-	-	67,13	<20	2
49	8,27	6,87	39,67	13,70	0,61	31,35	-	-	65,46	<20	2
50	8,61	6,62	40,62	10,99	-	-	-	-	72,95	<20	2
51	8,27	6,32	39,44	10,38	0,67	33,03	-	-	73,68	<20	2
52	8,39	6,48	41,51	7,73	0,47	37,74	-	-	81,39	<20	2
53	8,12	6,77	38,28	4,26	0,97	41,54	-	-	88,88	1157,97	3
56	7,9	6,84	37,16	4,69	1,85	43,21	-	-	87,38	1157,97	3
57	7,92	6,54	33,81	4,79	-	-	-	-	85,84	1157,97	3
58	7,99	6,59	34,71	4,98	0,77	43,59	-	-	85,66	1157,97	3
59	8,24	6,91	37,53	4,45	-	-	-	-	88,13	1157,97	3
60	8,31	7,23	37,09	4,23	1,30	42,81	-	-	88,58	1157,97	3
63	8,25	7,18	39,10	5,00	1,72	44,43	-	-	87,21	1157,97	3
64	8,35	7,17	52,49	6,54	-	-	-	-	87,54	1157,97	3
65	8,14	6,98	42,26	2,43	0,38	43,91	-	-	94,26	1157,97	3
66	8,17	6,99	38,64	1,10	1,70	42,57	-	-	97,15	1157,97	3
70	8,21	6,92	40,72	4,71	0,68	41,30	-	-	88,42	2044,93	4
71	8,18	7,01	39,28	2,73	-	-	-	-	93,05	2044,93	4
72	8,09	6,9	38,26	4,20	1,19	43,22	-	-	89,01	2044,93	4
73	8,12	7,02	41,25	4,05	-	-	-	-	90,18	2044,93	4

Tabela A.1.4 (continuação)

Dia de operação	pH _e	pH _s	[N-NH ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NH ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂] _s (mg.L ⁻¹)	η (%)	[Cl ⁻] (mg.L ⁻¹)	Regime
74	8,19	7,35	41,03	1,52	0,38	45,73	-	-	96,29	2044,93	4
77	8,15	7,02	45,71	6,46	0,61	42,29	-	-	85,87	2044,93	4
78	8,05	6,72	40,85	5,82	-	-	-	-	85,75	2044,93	4
79	8,14	7,11	41,65	7,93	0,65	41,55	-	-	80,96	2044,93	4
80	8,07	7	46,78	7,78	-	-	-	-	83,36	2044,93	4
81	8,03	6,75	44,42	8,69	0,43	35,61	-	-	80,44	2044,93	4
85	7,89	5,33	49,41	16,15	-	-	-	-	67,32	3079,72	5
86	7,83	7,12	50,11	14,97	0,64	34,67	-	-	70,13	3079,72	5
87	7,85	7,24	37,22	10,12	-	-	-	-	72,81	3079,72	5
88	7,99	6,21	47,01	10,93	0,63	38,46	-	-	76,75	3079,72	5
93	8,05	7,71	45,38	15,39	1,08	36,89	-	-	66,09	3079,72	5
94	8,02	6,98	42,99	12,65	-	-	-	-	70,57	3079,72	5
95	8,09	6,77	43,04	10,87	1,32	40,29	-	-	74,76	3079,72	5
98	7,71	7,13	39,83	7,94	2,73	39,78	-	-	80,08	3079,72	5
99	7,71	7,04	38,43	4,77	-	-	-	-	87,60	4163,78	6
100	7,71	6,54	46,49	6,40	1,78	39,96	-	-	86,24	4163,78	6
101	7,74	6,03	46,72	5,40	-	-	-	-	88,44	4163,78	6
102	7,91	6,22	42,55	5,51	0,79	41,06	-	-	87,06	4163,78	6
105	7,86	6,06	42,04	5,65	0,49	40,61	-	-	86,55	4163,78	6
106	7,74	6	40,96	5,62	-	-	-	-	86,29	4163,78	6
107	7,86	6,02	40,75	4,18	0,50	41,18	-	-	89,75	4163,78	6
108	7,8	6,83	42,30	4,41	-	-	-	-	89,57	4163,78	6
109	7,9	6,48	44,92	5,87	0,57	40,01	-	-	86,93	5050,74	7
112	7,72	6,05	45,51	3,02	0,55	41,29	-	-	93,37	5050,74	7
113	7,99	6,46	42,38	5,50	-	-	-	-	87,03	5050,74	7
114	7,98	6,25	41,40	5,14	0,57	40,69	-	-	87,58	5050,74	7
115	7,75	6,25	40,65	2,82	-	-	-	-	93,06	5050,74	7
116	7,71	6,07	42,25	1,50	2,31	48,09	-	-	96,45	5050,74	7
119	7,68	5,97	42,03	2,28	0,71	46,05	-	-	94,57	5518,86	8
120	7,67	5,22	43,99	12,28	-	-	-	-	72,09	5518,86	8
121	8,49	6,37	41,65	10,54	2,17	31,41	-	-	74,69	5518,86	8
122	8,42	4,51	39,99	13,94	-	-	-	-	65,14	5518,86	8
126	7,76	6,6	40,63	10,22	0,59	31,93	-	-	74,86	5518,86	8
127	7,72	6,28	40,34	10,18	-	-	-	-	74,78	5518,86	8
128	7,7	6,35	42,63	9,08	1,65	33,69	0,69	0,48	78,71	5518,86	8
133	7,82	6,4	42,42	10,96	2,65	31,21	-	-	74,16	5518,86	8
134	7,95	6,27	41,82	9,64	-	-	-	-	76,95	5518,86	8
135	7,81	6,37	41,43	7,83	2,99	33,29	0,87	0,73	81,11	5518,86	8
136	7,88	6,43	40,34	6,50	-	-	-	-	83,87	5518,86	8
137	7,79	6,31	39,93	6,40	3,03	33,49	-	-	83,97	5518,86	8
140	7,78	6,19	40,75	7,30	3,00	35,17	-	-	82,09	5518,86	8
141	8,02	7,3	49,42	3,11	-	-	-	-	93,70	6479,73	9
142	8,06	7,43	50,11	1,72	6,05	47,69	1,01	0,30	96,57	6479,73	9
143	8,16	7,47	49,58	0,37	-	-	-	-	99,26	6479,73	9
144	7,65	7,48	48,63	0,10	6,06	50,06	-	-	99,79	6479,73	9
147	7,63	7	49,08	0,71	6,24	50,10	-	-	98,55	6479,73	9
148	8,09	7,55	49,11	0,48	-	-	-	-	99,01	6479,73	9
149	7,72	7,21	51,72	0,21	6,20	51,62	1,22	0,73	99,60	6479,73	9
150	7,69	7,11	49,47	0,75	-	-	-	-	98,49	6479,73	9
151	7,62	7,33	52,55	0,82	6,01	51,81	-	-	98,45	6479,73	9
154	7,65	6,86	56,67	0,80	6,12	50,55	-	-	98,59	6479,73	9
155	7,62	6,88	58,19	0,65	-	-	-	-	98,89	6479,73	9

Tabela A.1.4 (continuação)

Dia de operação	pH _e	pH _s	[N-NH ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NH ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂] _s (mg.L ⁻¹)	η (%)	[Cl ⁻] (mg.L ⁻¹)	Regime
156	7,65	6,75	58,99	0,49	5,74	52,04	1,26	0,84	99,17	6479,73	9
157	7,72	6,76	56,67	0,56	-	-	-	-	99,01	6479,73	9
158	7,7	6,79	57,31	0,84	5,74	46,25	-	-	98,53	6479,73	9
161	7,75	6,76	57,79	0,50	5,74	45,08	-	-	99,13	6479,73	9
162	7,15	6,73	46,28	0,79	-	-	-	-	98,29	8056,54	10
163	7,32	6,73	45,08	1,25	3,87	42,41	0,62	0,55	97,23	8056,54	10
164	7,52	6,61	45,16	0,33	-	-	-	-	99,27	8056,54	10
165	7,55	6,62	45,24	1,45	3,87	44,15	-	-	96,79	8056,54	10
168	7,57	6,65	43,40	0,63	3,87	42,89	-	-	98,55	8056,54	10
169	7,58	6,64	42,76	1,38	-	-	-	-	96,78	8056,54	10
170	7,61	6,63	43,48	1,02	3,87	40,09	0,84	0,62	97,66	8056,54	10
171	7,59	6,67	43,08	0,51	-	-	-	-	98,81	8056,54	10
172	7,62	6,62	42,52	0,48	3,87	46,13	-	-	98,88	8056,54	10
175	7,61	6,64	42,20	1,12	3,87	44,44	-	-	97,36	8056,54	10
176	7,79	6,95	42,52	1,00	-	-	-	-	97,64	7637,70	11
177	7,8	6,85	42,36	1,20	5,04	37,43	0,76	0,66	97,17	7637,70	11
178	7,81	6,7	41,88	0,99	-	-	-	-	97,63	7637,70	11
179	7,8	6,69	41,48	1,36	5,04	38,01	-	-	96,72	7637,70	11
182	7,81	6,77	41,16	0,40	5,04	37,39	-	-	99,04	7637,70	11
183	8,2	6,72	37,85	2,22	-	-	-	-	94,13	7637,70	11
184	8,32	6,75	37,93	0,43	5,04	35,51	1,08	1,01	98,86	7637,70	11
185	8	6,83	37,57	1,34	-	-	-	-	96,44	7637,70	12
186	8,16	6,79	37,13	1,29	5,04	37,97	-	-	96,51	7637,70	12
189	8,12	6,71	50,60	1,25	5,04	41,21	-	-	97,52	7637,70	12
190	8,29	6,74	50,56	2,28	-	-	-	-	95,48	7637,70	12
191	8,08	6,76	50,68	1,91	5,04	42,18	2,36	2,00	96,23	7637,70	12
192	8	6,78	50,44	1,47	-	-	-	-	97,09	7637,70	12
193	8,03	6,72	50,48	1,33	5,04	37,43	-	-	97,36	7637,70	12
196	7,47	5,97	41,76	5,08	5,74	35,98	-	-	87,84	7588,43	12
197	7,37	6,12	41,56	5,18	-	-	-	-	87,54	7588,43	12
198	7,57	6,5	41,48	5,35	5,74	33,81	-	-	87,11	7588,43	12
199	7,99	6,53	41,00	5,10	-	-	-	-	87,56	7588,43	12
200	7,92	6,43	40,96	5,08	5,74	36,45	-	-	87,59	7588,43	12
203	8,01	6,4	40,80	4,90	5,74	36,85	-	-	87,99	7588,43	13
204	8,06	6,45	40,49	5,44	-	-	-	-	86,58	7588,43	13
205	8,02	6,43	40,41	5,29	5,74	30,85	1,33	0,91	86,90	7588,43	13
206	7,97	6,52	40,80	5,89	-	-	-	-	85,56	7588,43	13
207	7,96	6,73	40,05	4,97	5,74	34,79	-	-	87,59	7588,43	13
210	8,08	6,85	40,17	2,20	5,74	36,76	-	-	94,53	7588,43	13
211	8,08	7,06	40,13	2,20	-	-	-	-	94,52	7588,43	13
212	7,62	6,69	40,45	3,49	5,74	33,32	1,15	0,20	91,36	7588,43	14
213	7,61	6,54	40,29	5,40	-	-	-	-	86,61	7588,43	14
214	7,63	6,04	39,77	4,57	5,74	32,76	-	-	88,50	7588,43	14
217	7,63	6,01	39,89	5,78	5,74	33,11	-	-	85,51	7588,43	14
218	7,58	5,98	39,33	6,76	-	-	-	-	82,81	7588,43	14
219	8,04	5,98	40,09	5,19	6,39	34,70	8,62	0,13	87,06	7711,62	14
220	7,98	6	40,21	6,90	-	-	-	-	82,84	7711,62	14
224	8	6,13	39,69	3,74	6,39	38,28	-	-	90,58	7711,62	14
225	7,93	6,31	38,65	4,22	-	-	-	-	89,08	7711,62	14
226	8,04	6,24	38,29	4,28	6,39	37,06	8,62	0,34	88,81	7711,62	14
227	8,41	6,24	48,12	8,55	-	-	-	-	82,23	8155,10	14
228	8,21	6,04	48,08	8,55	4,49	40,24	-	-	82,21	8155,10	14

Tabela A.1.4 (continuação)

Dia de operação	pH _e	pH _s	[N-NH ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NH ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂] _s (mg.L ⁻¹)	η (%)	[Cl ⁻] (mg.L ⁻¹)	Regime
231	8,14	6,02	48,52	9,86	4,49	33,72	-	-	79,67	8155,10	14
232	8,1	6,16	48,32	7,50	-	-	-	-	84,48	8155,10	14
233	8,09	6,03	48,16	6,15	4,49	39,74	8,41	0,73	87,24	8155,10	14
234	8,12	6,02	48,60	5,36	-	-	-	-	88,96	8155,10	14
235	7,79	7,04	43,48	16,88	4,49	26,13	-	-	61,17	8155,10	15
238	7,76	7,11	43,32	15,50	4,49	26,30	-	-	64,22	8155,10	15
239	7,72	6,57	42,72	22,19	-	-	-	-	48,06	7785,53	15
240	7,64	6,24	38,41	20,27	7,01	25,58	8,59	1,08	47,22	7785,53	15
241	7,69	5,63	38,65	17,71	-	-	-	-	54,17	7785,53	15
242	7,69	5,32	37,61	12,05	7,01	26,77	-	-	67,95	7785,53	15
245	7,65	6,03	44,92	10,79	7,01	28,06	-	-	75,98	7785,53	15
246	7,67	6,02	53,36	6,31	-	-	-	-	88,17	7785,53	15
247	7,8	6,74	53,63	2,01	7,01	41,31	-	-	96,25	7785,53	15
248	7,79	7	53,59	2,44	-	-	-	-	95,44	7785,53	15
249	7,74	7,03	53,55	2,62	7,01	42,49	-	-	95,11	7785,53	15
252	7,75	6,93	52,80	1,08	5,27	44,06	-	-	97,96	7317,41	16
253	7,56	6,85	52,32	1,49	-	-	-	-	97,16	7317,41	16
254	7,73	7	51,32	2,61	5,27	48,64	9,19	0,76	94,91	7317,41	16
255	7,64	7,06	52,20	1,78	-	-	-	-	96,59	7317,41	16
259	7,79	6,94	52,80	1,44	5,27	47,51	-	-	97,28	7317,41	16
260	7,49	6,71	52,80	0,94	-	-	-	-	98,21	7317,41	16
261	7,72	6,78	65,15	1,05	5,27	51,24	-	-	98,39	7317,41	17
262	7,67	6,59	63,63	6,22	-	-	-	-	90,23	7317,41	17
263	7,67	6,75	65,63	7,61	5,27	50,72	-	-	88,40	7317,41	17
266	7,59	6,43	52,64	5,74	5,27	43,73	-	-	89,10	7317,41	17
267	7,64	6,02	51,84	5,55	-	-	-	-	89,28	7317,41	17
268	7,84	6,26	53,55	5,37	5,27	48,10	8,80	0,76	89,97	7317,41	17
269	7,73	6,15	52,88	5,65	-	-	-	-	89,31	7317,41	17
270	7,71	6,11	53,20	6,35	5,27	41,73	-	-	88,05	7317,41	17
273	7,72	6,05	52,08	6,63	5,27	45,09	-	-	87,26	7317,41	17
274	7,88	6,21	45,60	10,50	-	-	-	-	76,97	7711,62	18
275	7,9	6,36	45,92	8,10	6,64	34,67	-	-	82,37	7711,62	18
276	7,89	6,7	45,80	4,44	-	-	-	-	90,32	7711,62	18
280	7,7	6,08	43,56	2,30	6,64	38,73	-	-	94,72	7711,62	18
281	7,66	6,82	43,24	4,34	-	-	-	-	89,96	7711,62	18
282	7,68	6,69	43,20	6,55	6,64	39,85	10,57	0,41	84,83	7711,62	18
283	7,67	6,37	41,92	4,56	-	-	-	-	89,11	7711,62	18
284	7,75	6,54	42,32	4,51	6,64	37,43	-	-	89,35	7711,62	18
287	7,88	6,75	42,24	7,87	4,05	36,69	-	-	81,38	8031,91	19
288	7,85	6,87	40,76	9,04	-	-	-	-	77,82	8031,91	19
289	7,94	6,54	40,52	7,80	4,05	35,93	-	-	80,75	8031,91	19
290	7,89	6,48	40,45	7,54	-	-	-	-	81,36	8031,91	19
291	7,92	6,68	40,68	6,69	4,05	33,65	-	-	83,56	8031,91	19
294	7,91	6,72	40,84	5,70	4,05	34,44	-	-	86,05	8031,91	19
295	7,88	6,56	40,84	6,10	-	-	-	-	85,07	8031,91	19
296	7,87	6,47	40,64	4,34	4,05	38,58	8,13	0,73	89,32	8031,91	19
297	7,84	6,39	40,49	5,79	-	-	-	-	85,71	8031,91	19
298	7,91	6,55	39,85	5,28	4,05	34,01	-	-	86,74	8031,91	19
301	7,89	6,34	41,04	4,65	4,05	36,51	-	-	88,67	8031,91	19
302	7,75	6,61	39,93	5,16	-	-	-	-	87,09	8031,91	19
303	7,76	6,81	42,28	3,90	4,05	32,20	-	-	90,78	8031,91	19
304	7,83	6,77	42,04	3,75	-	-	-	-	91,08	7637,70	19

Tabela A.1.4 (continuação)

Dia de operação	pH _c	pH _s	[N-NH ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NH ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃ ⁻] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃ ⁻] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂ ⁻] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂ ⁻] _s (mg.L ⁻¹)	η (%)	[Cl ⁻] (mg.L ⁻¹)	Regime
305	7,82	6,49	41,44	3,30	5,49	33,26	-	-	92,04	7637,70	19
308	7,84	6,58	42,72	8,78	6,77	37,14	-	-	79,46	7637,70	20
309	7,77	6,69	42,36	9,14	-	-	-	-	78,43	7637,70	20
310	7,69	6,74	42,64	8,74	6,77	43,60	6,00	0,55	79,51	7637,70	20
311	7,84	6,55	42,40	7,91	-	-	-	-	81,36	7637,70	20
312	7,88	6,48	41,92	6,54	6,77	43,91	-	-	84,40	7637,70	20
315	7,79	6,62	41,16	4,52	6,77	44,88	-	-	89,01	7637,70	20
316	7,68	6,7	43,08	12,17	-	-	-	-	71,74	8155,10	20
317	7,81	6,59	42,84	17,27	7,06	29,41	6,92	1,22	59,70	8155,10	20
318	7,77	6,64	42,28	25,23	-	-	-	-	40,34	8155,10	20
319	7,75	6,66	42,40	21,53	7,06	26,14	-	-	49,22	8155,10	20
322	7,72	6,57	42,32	22,53	-	-	-	-	46,78	8155,10	20

Tabela A.1.5: Resultados obtidos durante a operação do RBS_{INOC1}.

Dia de operação	[N-NH ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NH ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _e ⁻ (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _s ⁻ (mg.L ⁻¹)	η (%)	TRH (h)
1	48,33	29,02	-	-	39,96	24
2	42,59	26,24	-	-	38,40	24
3	38,86	27,06	-	-	30,38	24
4	35,12	24,88	-	-	29,15	24
7	32,78	25,20	-	-	23,11	24
8	36,87	22,77	-	-	38,23	24
9	38,54	27,84	-	-	27,75	24
10	35,44	27,66	-	-	21,94	24
11	41,15	19,21	-	-	53,32	24
12	39,27	19,49	-	-	50,37	24
14	45,84	20,30	1,60	24,96	55,72	24
15	45,37	17,58	0,62	26,93	61,26	24
16	40,50	18,28	2,11	25,13	54,87	24
17	39,44	18,30	-	-	53,62	24
18	39,42	19,66	-	-	50,14	24
30	41,29	18,02	3,83	27,61	56,37	24
31	39,52	14,28	0,10	27,11	63,87	24
32	35,13	14,35	0,51	27,11	59,15	24
35	36,98	15,33	-	-	58,55	24
36	36,86	13,45	0,53	29,27	63,50	24
37	35,22	16,40	-	-	53,42	24
38	37,86	18,73	0,54	22,95	50,53	24
39	36,42	14,78	-	-	59,42	24
42	37,62	13,34	-	-	64,53	24
45	35,40	9,43	-	-	73,37	48
49	34,40	10,21	-	-	70,31	48
51	39,67	11,69	0,61	36,12	70,55	48
53	39,44	9,38	0,47	37,49	76,23	48
56	38,28	5,38	-	-	85,95	48

Tabela A.1.6: Resultados obtidos durante a operação do RBS_{INOC2}.

Dia de operação	pH _e	pH _s	[N-NH ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NH ₃] _s (mg.L ⁻¹)	η (%)
1	8,02	5,97	49,60	16,264	67,21
3	8,09	6,09	49,60	27,095	45,37
6	8,15	5,43	40,68	26,656	34,48
8	8,02	5,58	34,37	12,307	64,19
10	8,25	5,58	40,01	12,706	68,24
12	8,33	6,27	58,19	5,072	91,28
14	7,94	6,38	57,07	0,759	98,67
16	7,89	6,56	54,43	0,839	98,46
19	8,03	6,53	52,36	0,962	98,16
21	8,06	6,91	47,96	0,633	98,68
23	8,06	6,55	44,60	1,288	97,11
26	7,61	6,23	41,20	0,783	98,10
33	7,72	5,17	41,72	20,575	50,69
35	7,62	5,10	42,20	11,590	72,54
37	7,90	5,24	42,00	8,392	80,02
40	8,15	6,59	40,49	1,725	95,74

Tabela A.1.7: Resultados obtidos durante a operação do RBS_{COMP}.

Dia de operação	pH _e	pH _s	[N-NH ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NH ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂] _s (mg.L ⁻¹)	η (%)	Regime
0	7,61	7,54	39,85	18,45	-	-	-	-	53,70	1
7	7,61	6,29	40,96	12,53	-	-	-	-	69,41	1
11	7,67	5,72	44,92	14,76	-	-	-	-	67,15	2
15	8,37	6,04	41,40	6,06	-	-	-	-	85,36	2
18	7,98	6,62	42,25	2,07	-	-	-	-	95,11	3
22	8,37	6,20	41,65	13,21	-	28,94	-	-	68,28	3
25	7,71	6,16	37,05	7,33	-	28,90	-	-	80,22	3
27	7,67	5,23	36,73	8,35	-	30,49	-	-	77,28	3
32	7,69	5,77	37,92	12,75	-	29,91	-	-	66,38	4
34	7,61	6,04	41,16	12,88	-	30,30	-	-	68,70	4
36	7,87	5,47	38,86	7,54	-	30,37	-	-	80,61	4
39	7,82	5,31	40,04	5,76	-	30,45	-	-	85,61	4
41	8,00	7,43	39,39	2,29	-	47,70	1,15	0,28	94,18	5
43	7,99	7,51	39,66	2,41	-	44,05	-	-	93,93	5
46	8,18	7,36	44,96	3,86	-	42,21	-	-	91,43	5
48	8,02	7,34	47,63	1,53	-	41,45	-	-	96,78	5
50	7,98	7,56	49,73	3,93	-	42,62	-	-	92,10	5
53	7,56	6,99	47,66	2,30	-	44,61	-	-	95,17	5
55	7,88	7,20	44,28	0,30	-	-	-	-	99,32	5
57	8,00	7,77	47,08	13,68	-	-	-	-	70,95	6
60	7,81	7,69	45,32	13,57	-	-	-	-	70,05	6
62	8,15	7,39	43,16	13,17	-	31,89	-	-	69,48	7
64	8,18	7,99	43,88	15,32	-	-	-	-	65,08	7
67	7,99	7,43	42,12	13,46	-	-	-	-	68,04	7
69	7,82	7,59	42,04	10,68	-	-	-	-	74,60	7
71	7,84	6,76	41,48	6,99	-	-	-	-	83,16	7
74	7,57	6,67	41,08	9,66	-	-	-	-	76,50	8
76	7,78	6,53	41,16	5,96	-	37,03	1,65	0,30	85,52	8
78	7,10	6,75	40,84	5,15	-	-	-	-	87,40	8
81	7,65	6,82	42,28	2,78	-	-	-	-	93,42	8
83	7,45	7,15	37,09	3,85	-	38,98	-	-	89,62	8
85	7,28	6,86	36,65	3,77	-	-	-	-	89,71	9
88	7,75	6,82	35,97	7,54	-	-	-	-	79,02	9
90	7,28	6,94	41,96	5,98	-	39,22	-	-	85,75	9
92	7,75	7,33	42,36	2,36	-	-	-	-	94,42	9
95	7,69	5,44	53,28	8,98	-	-	-	-	83,14	9
97	7,85	6,07	41,16	7,42	-	32,39	-	-	81,98	9
99	8,55	5,96	41,12	6,72	-	-	-	-	83,66	10
102	7,84	5,72	40,92	7,80	-	-	-	-	80,94	10
104	8,13	5,63	40,52	7,90	-	32,05	1,37	0,21	80,51	10
106	7,62	6,08	39,97	10,23	-	-	-	-	74,40	10
109	8,35	5,62	39,65	7,56	-	-	-	-	80,93	10
111	7,74	5,72	40,09	4,84	-	29,03	1,65	0,57	87,92	10
113	7,79	5,62	39,97	8,87	-	-	-	-	77,80	11
116	7,85	5,84	39,13	14,44	-	-	-	-	63,11	11
118	7,42	6,95	39,01	21,52	-	22,35	1,65	0,11	44,83	11
123	7,85	7,40	44,72	21,31	-	-	-	-	52,35	11
125	7,81	7,51	39,73	16,15	-	25,87	8,66	1,31	59,36	11
127	7,64	7,01	37,65	10,50	-	-	-	-	72,10	11
129	7,91	7,12	39,21	4,86	-	-	-	-	87,61	11
131	7,77	6,79	40,68	2,60	-	36,34	-	-	93,60	11
133	7,81	6,89	41,60	15,23	-	-	-	-	63,38	12

Tabela A.1.7 (continuação)

Dia de operação	pH _e	pH _s	[N-NH ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NH ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₃] _s (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂] _s (mg.L ⁻¹)	η (%)	Regime
136	7,89	6,51	39,45	5,79	-	-	-	-	85,33	12
138	7,90	6,95	39,09	7,27	-	35,93	-	-	81,39	12
140	7,75	7,23	40,84	8,97	-	-	-	-	78,04	12
143	8,08	6,75	40,96	3,21	-	-	-	-	92,16	12
145	7,89	7,38	37,85	2,03	-	34,34	-	-	94,64	13
147	7,93	7,48	37,85	2,65	-	-	-	-	92,99	13
150	7,88	6,72	38,13	1,93	-	38,87	-	-	94,93	13
152	8,05	8,01	42,56	26,87	-	21,48	17,79	0,34	36,86	13
154	7,79	7,23	42,60	31,91	-	-	-	-	25,10	13
157	7,85	7,75	41,12	39,55	-	-	-	-	3,83	13
159	7,72	7,64	41,24	33,28	-	8,61	-	-	19,30	13
161	7,98	7,21	43,92	6,14	-	-	-	-	86,03	13
164	7,67	6,05	47,04	11,77	-	-	-	-	74,99	13
166	7,75	6,55	45,60	5,47	-	34,38	-	-	88,01	13
168	7,78	6,28	43,84	13,00	-	-	-	-	70,36	13
171	8,03	6,56	43,88	8,42	-	34,08	-	-	80,80	13
180	7,64	6,41	40,21	8,60	-	33,45	12,76	0,45	78,61	13
182	7,79	6,58	40,29	4,14	-	-	-	-	89,72	13
185	7,82	6,42	39,65	3,27	-	-	-	-	91,76	13
187	7,79	6,35	39,65	3,92	-	38,52	-	-	90,12	13
189	7,91	6,26	40,25	3,68	-	-	-	-	90,85	13

Tabela A.1.8: Resultados obtidos durante a operação do RBS_{COMPL}.

Dia de operação	pH _e	pH _s	[N-NH ₃] _e (mg.L ⁻¹)	[N-NH ₃] _s (mg.L ⁻¹)	η (%)
1	7,78	8,30	106,23	67,78	36,20
3	8,08	7,80	108,15	49,63	54,11
5	8,17	6,36	105,67	39,40	62,71
7	8,08	5,52	99,12	38,28	61,38
10	7,89	5,65	100,16	37,24	62,81
12	7,75	5,50	96,72	36,84	61,91
14	7,72	5,57	100,71	35,09	65,16
16	8,07	5,72	96,72	36,84	61,91
20	7,95	7,14	96,64	22,43	76,79
22	7,67	5,19	95,68	16,83	82,41
26	7,65	5,30	91,44	17,60	80,75
29	7,95	7,83	96,24	11,45	88,11
36	7,50	5,49	101,03	7,91	92,17
38	7,88	6,09	96,80	0,59	99,39
40	7,72	5,63	96,72	57,23	40,83
43	7,62	5,97	103,19	45,88	55,54
45	7,68	6,06	108,07	62,99	41,72
47	7,65	5,97	105,75	66,66	36,96
50	7,49	5,06	100,79	80,25	20,38
52	7,65	5,17	106,79	77,42	27,51
54	7,63	5,07	105,99	62,51	41,02
57	7,56	5,10	101,59	75,86	25,33
59	7,81	5,07	104,63	61,79	40,95
62	7,78	6,23	104,55	57,27	45,22
69	7,65	5,84	98,56	69,74	29,24
71	7,60	5,67	95,76	68,22	28,75
79	7,60	5,89	78,01	55,03	29,45
81	7,72	5,54	76,73	44,92	41,46
82	7,68	5,23	78,17	47,68	39,01
85	7,66	5,26	76,97	46,40	39,72
87	7,74	6,02	77,45	50,92	34,26
89	7,76	6,27	77,93	50,04	35,79

ANEXO 2

RESULTADOS REFERENTES AOS PRÉ-TRATAMENTOS DO EFLUENTE INDUSTRIAL

Tabela A.2.1: Resultados do pré-tratamento do efluente industrial com carvão ativado granulado (CAG) – Variação da concentração de CAG

Concentração CAG (g.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	COD (mg.L ⁻¹)	TC (mg.L ⁻¹)	IC (mg.L ⁻¹)
0	242,95	14,3	187,45	173,15
0,5	242,10	13,3	184,50	171,2
2	226,70	15,85	183,25	167,4
5	216,43	11,15	179,75	168,6
7	220,71	16,45	174,70	161,1
10	201,03	11,5	167,75	156,25

Tabela A.2.2: Resultados do pré-tratamento do efluente industrial com carvão ativado em pó (CAP) – Variação da concentração de CAP

Concentração CAG (g.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	COD (mg.L ⁻¹)	TC (mg.L ⁻¹)	IC (mg.L ⁻¹)
0	254,07	12,75	182,50	169,75
0,5	219,00	0,35	159,05	158,70
2	177,94	0	156,25	167,95
5	179,65	0	166,55	174,60
7	177,08	0	164,05	173,75
10	159,97	0	172,90	175,30

ANEXO 2

Tabela A.2.3: Resultados do pré-tratamento do efluente industrial com carvão ativado em pó (CAP) – Variação do tempo de tratamento com concentração constante de CAP.

Tempo de tratamento (h)	DQO (mg.L ⁻¹)	COD (mg.L ⁻¹)	TC (mg.L ⁻¹)	IC (mg.L ⁻¹)
0	252,36	6,6	174,55	167,95
0,5	-	0	169,25	179,50
1	-	0	168,55	170,35
2	-	0	163,20	168,45
3	-	0	153,15	167,25
4	-	0	152,00	164,45
5	-	0	156,70	168,70
6	-	0	148,75	163,20
7	188,20	0	147,55	164,05

Tabela A.2.4: Resultados do pré-tratamento do efluente industrial com ozônio – Variação do tempo de tratamento

Tempo de tratamento (min)	DQO (mg.L ⁻¹)	COD (mg.L ⁻¹)	TC (mg.L ⁻¹)	IC (mg.L ⁻¹)
0	246,54	16,45	181,65	165,20
10	236,37	16,85	173,75	156,90
20	203,33	16,80	173,70	156,90
40	199,09	14,35	168,45	154,10
60	195,70	13,00	166,70	153,70

ANEXO 3

RESULTADOS REFERENTES AO TESTE DE INIBIÇÃO COM EFLUENTE INDUSTRIAL

Tabela A.3.1: Concentrações médias de N-NH₃ medidas no teste de inibição com efluente industrial para os diferentes efluentes empregados – (0, 24 e 48 horas de experimento).

	[N-NH ₃] (mg.L ⁻¹)			η (%)		
	0	24h	48h	0	24h	48h
Efluente Industrial bruto	46,10	34,57	27,75	-	25,00	39,80
Efluente tratado com carvão	48,41	25,43	15,61	-	47,47	67,76
Efluente tratado com ozônio	47,89	34,56	28,42	-	27,84	40,65
Esgoto doméstico tratado	45,79	11,08	6,63	-	75,79	85,52

Tabela A.3.2: Valores de pH medidos no teste de inibição com efluente industrial para os diferentes efluentes empregados – (0, 24 e 48 horas de experimento).

	pH			
	0	24h	Ajustado após 24h	48h
Efluente Industrial bruto	7,65	7,71	7,71*	7,69
Efluente tratado com carvão	7,70	6,58	7,65	6,41
Efluente tratado com ozônio	7,63	7,55	7,55*	6,89
Esgoto doméstico tratado	7,69	6,24	7,67	6,32

(*) Valores não ajustados após 24 horas.

ANEXO 4

RESULTADOS REFERENTES AO TESTE DE INIBIÇÃO POR NITRITO

Tabela A.4.1: Concentrações médias de N-NH₃ e eficiências de remoção de N-NH₃ obtidas no teste de inibição por nitrito para as diferentes concentrações de nitrito – (0, 24 e 48 horas de experimento).

Concentração de nitrito (mg.L ⁻¹)	[N-NH ₃] (mg.L ⁻¹)			η (%)		
	0	24h	48h	0	24h	48h
25	45,40	15,31	5,48	-	66,28	87,94
50	45,40	15,37	5,40	-	66,15	88,11
75	45,40	16,19	5,79	-	64,34	87,25
100	45,40	16,97	5,71	-	62,63	87,42

Tabela A.4.2: Concentrações médias de N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻ obtidas no teste de inibição por nitrito para as diferentes concentrações de nitrito – (0, 24 e 48 horas de experimento).

Concentração de nitrito (mg.L ⁻¹)	[N-NO ₂ ⁻] (mg.L ⁻¹)			[N-NO ₃ ⁻] (mg.L ⁻¹)		
	0	24h	48h	0*	24h	48h
25	7,98	2,13	0,34	1,74	-	38,84
50	15,63	2,46	0,22	1,74	-	45,36
75	22,56	1,97	0,25	1,74	-	55,37
100	31,27	6,00	0,39	1,74	-	61,82

(*) As concentrações iniciais de N-NO₃ em todas as condições foram consideradas iguais.

Tabela A.4.3: Concentrações de ST e SSV obtidas no teste de inibição por nitrito para as diferentes concentrações de nitrito – (0, 24 e 48 horas de experimento).

Concentração de nitrito (mg.L ⁻¹)	Concentração de ST (mg.L ⁻¹)		Concentração de SSV (mg.L ⁻¹)	
	0*	48h	0*	48h
25	1,310	1,430	0,650	0,760
50	1,310	1,580	0,650	0,810
75	1,310	1,540	0,650	0,910
100	1,310	1,590	0,650	0,850

(*) As concentrações iniciais de SST e SSV em todas as condições foram consideradas iguais.

ANEXO 4

Tabela A.4.4: Valores de pH medidos e ajustados em todos os frascos no teste de inibição por nitrito.

Concentração de nitrito (mg.L ⁻¹)	Frasco	pH			
		0	24h	Ajustado	48h
25	1	7,71	5,05	7,88	5,53
	2	7,69	5,14	7,98	5,22
	3	7,8	5,12	7,73	5,29
50	4	7,68	5,16	7,99	5,22
	5	7,75	5,1	7,97	5,17
	6	7,71	5,13	7,7	5,12
75	7	7,76	5,19	7,68	5,06
	8	7,82	5,17	7,64	5,02
	9	7,64	5,22	7,58	5,16
100	10	7,66	5,34	7,62	5,09
	11	7,81	5,35	7,61	5,06
	12	7,74	5,34	7,81	5,1

ANEXO 5

CURVAS DE CALIBRAÇÃO TÍPICAS PARA AS ANÁLISES REALIZADAS

Curvas típicas para análise de amônia:

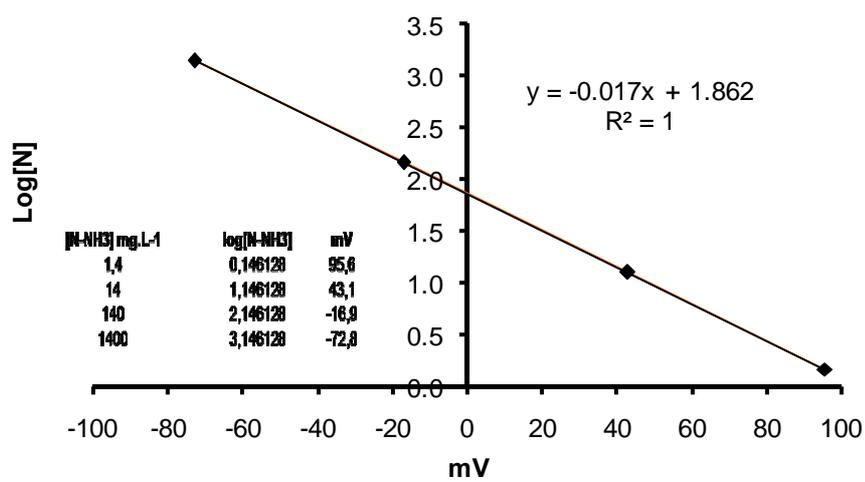


Figura A.5.1: Curva típica para análise de amônia pelo eletrodo de íon seletivo.

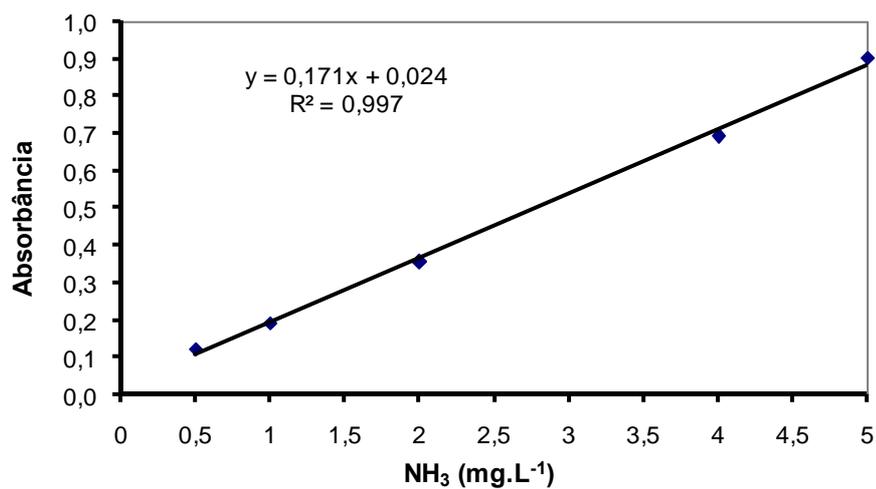


Figura A.5.2: Curva típica para análise de amônia pelo método do reagente de Nessler.

ANEXO 5

Curvas de calibração típicas para análise de DQO:

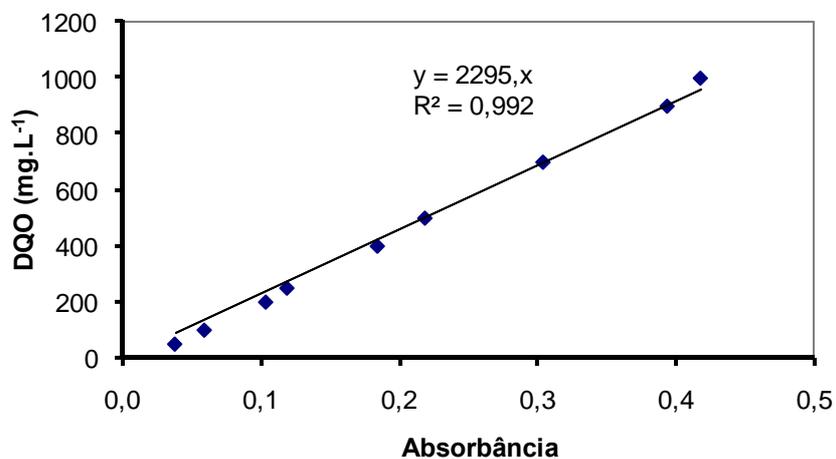


Figura A.5.3: Curva de calibração típica para análise de DQO usual.

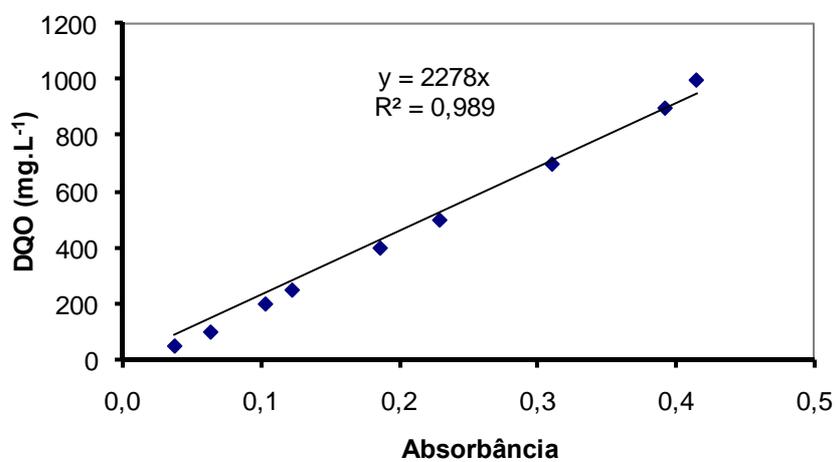


Figura A.5.4: Curva de calibração típica para análise de DQO de amostras contendo alta concentração de cloreto.

ANEXO 5

Curva típica para análise de polissacarídeos

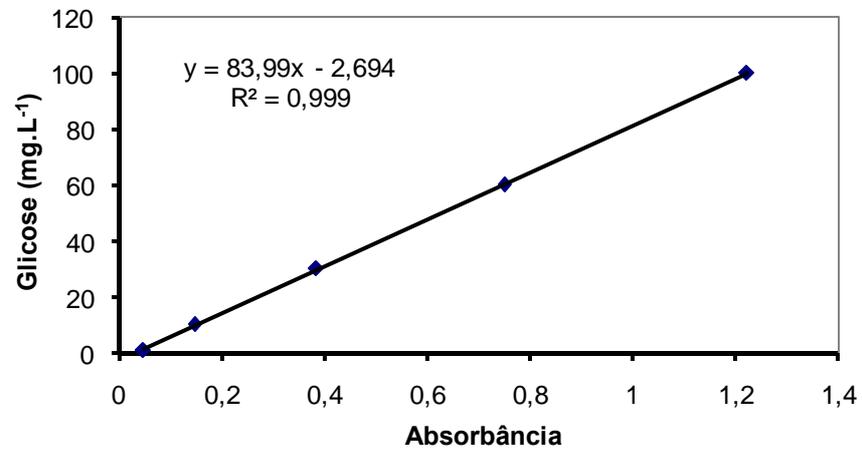


Figura A.5.5: Curva de calibração típica para análise de polissacarídeos.