

REMOÇÃO BIOLÓGICA DE MATÉRIA ORGÂNICA E NITROGÊNIO DE UM
EFLUENTE INDUSTRIAL EM SISTEMA DE LEITO MÓVEL COM BIOFILME DE
DOIS ESTÁGIOS

Sandra Maria de Souza Cao

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

Orientador(es): Márcia Walquíria de Carvalho

Dezotti

João Paulo Bassin

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2014

REMOÇÃO BIOLÓGICA DE MATÉRIA ORGÂNICA E NITROGÊNIO DE UM
EFLUENTE INDUSTRIAL EM SISTEMA DE LEITO MÓVEL COM BIOFILME DE
DOIS ESTÁGIOS

Sandra Maria de Souza Cao

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

Examinada por:

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

Dr. João Paulo Bassin, D.Sc.

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

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

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2014

Cao, Sandra Maria de Souza

Remoção biológica de matéria orgânica e nitrogênio de um efluente industrial em sistema de leito móvel com biofilme de dois estágios/ Sandra Maria de Souza Cao. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XXII, 140 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti,
João Paulo Bassin

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p.123-140.

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

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível”.

Charles Chaplin

*Aos meus queridos pais, Lea e Santo, e minha irmã
Claudia pelo amor e apoio incondicional em
todos os momentos: Amo vocês!!!*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por todas as coisas que tens me permitido viver, obrigada Senhor pelo teu imenso amor, a Ti toda honra e toda glória.

Aos meus pais, pelo exemplo de amor, união e respeito, vocês são meu alicerce.

A minha família, tios, tias, primos e minhas avós pelo apoio, amor, carinho e ensinamentos de fé.

À querida Prof^a. Márcia, pelo apoio no desenvolvimento do trabalho, pelos conselhos e conhecimentos transmitidos. Obrigada pela confiança depositada em mim.

Ao querido Prof. João Paulo, que além da orientação e apoio irrestrito no decorrer do trabalho, me mostrou que tudo é possível com vontade e competência. Sinto-me muito orgulhosa por ser sua primeira aluna orientada de mestrado.

Aos funcionários e professores do PEQ/COPPE/UFRJ.

A todos os docentes que contribuíram para minha formação.

À minhas amigas de infância Bruna, Claudia, Luana e Juliana pelo carinho, amizade e companheirismo, e a minha amiga e comadre Eugênia.

Aos meus amigos e colegas da turma de 2007 da faculdade de Aracruz – FAACZ.

Aos meus queridos amigos e colegas da turma de mestrado 2012, Aiany, Ana Paola, Líniker, Rayany, Maria Clara, Paola, Rafael, Alana, Diogo, Gilliani, Javier, Thaissa, Virgílio, Luana, Amanda, Mirella, Guilherme, Lorena, pelos momentos inesquecíveis. Foi muito bom compartilhar esses dois anos com vocês. Peço a Deus que ilumine seus caminhos!

Às amigas Aiany, Ana Paola e Rayany, pela amizade e por dividirem o aluguel e inúmeros momentos de alegrias. E em especial a minha amada amiga Ligia, pelo companheirismo, amizade, amor, pela paciência por dividir o quarto e tantos outros momentos de alegrias, angustias e vitórias.

Aos meus vizinhos João Vitor, André, Elber, Vinicius, Alex e Leo pelos momentos de descontração.

Aos amigos e colegas do LabPol, Barbara, Doralice, Andressa, Isabelli, Eduardo, Bianca, Felipe, Rafael, Jéssica, Paula, André, Elisangela, Andressa, Antônio e Aline. Especialmente ao Antonio pela disponibilidade para coletar efluentes e pelos almoços, a Barbara pela ajuda nas análises de toxicidade e microscopia, e a Andressa pela ajuda com as análises físico-químicas.

Ao Irwin, pelo apoio, carinho e amor durante o decorrer do trabalho.

A Bayer S/A por fornecer o efluente industrial. Em especial aos funcionários Geraldo Fontoura e Nelson.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram e me apoiaram para a realização deste trabalho. Meu muito obrigada!

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

REMOÇÃO BIOLÓGICA DE MATÉRIA ORGÂNICA E NITROGÊNIO DE UM
EFLUENTE INDUSTRIAL EM SISTEMA DE LEITO MÓVEL COM BIOFILME DE
DOIS ESTÁGIOS

Sandra Maria de Souza Cao

Fevereiro/2014

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho, um efluente proveniente de uma indústria química foi tratado por dois reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) em configuração de pré-desnitrificação. O sistema foi operado em três regimes distintos, nos quais se variou a razão de recirculação de nitrato em 200%, 300% e 400% em relação à vazão de alimentação. Apesar do efluente industrial ter apresentado grande variabilidade em suas características físico-químicas ao longo do tempo, a remoção de matéria orgânica, evidenciada por meio dos parâmetros DQO e COD, foi relativamente constante e acima de 90%. Após o período de partida, o sistema apresentou altos níveis de nitrificação, alcançando eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal superiores a 90%. O aumento gradativo da recirculação interna de nitrato proporcionou um aumento na eficiência de remoção de nitrogênio, que apresentou valores médios de 57%, 71% e 78% nos regimes 1, 2 e 3, respectivamente. Além de ter possibilitado boas condições para a remoção de matéria orgânica e nitrificação, o sistema de pré-desnitrificação, quando acoplada à microfiltração e à osmose inversa, possibilitou a obtenção de um efluente apto para o reúso.

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

BIOLOGICAL ORGANIC MATTER AND NITROGEN REMOVAL FROM AN
INDUSTRIAL WASTEWATER IN A TWO-STAGE MBBR SYSTEM

Sandra Maria de Souza Cao

February/2014

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
João Paulo Bassin

Department: Chemical Engineering

In this work, a wastewater coming from a chemical industry was treated by two moving-bed biofilm reactors (MBBR) operated in a pre-denitrification mode. The pre-denitrification system was operated with three different internal recycle ratios of nitrate (200%, 300%, and 400%). Although the physicochemical characteristics of the influent wastewater significantly varied over time, the organic matter removal, evidenced by COD and DOC remained relatively constant, and higher than 90%. After the start-up period, the system exhibited high nitrification performance, achieving more than 90% ammonium removal. The gradual increase of the internal recycle ratio of nitrate resulted in a correspondingly increase in nitrogen removal, which were in average 57%, 71% and 78% in runs 1, 2 and 3, respectively. Besides contributing to achieve high organic matter and nitrogen removal efficiencies, the pre-denitrification system, when coupled to microfiltration and reverse osmosis, allowed to obtain an effluent suitable for reuse purposes.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo Geral	4
2.2 Objetivos Específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Processos biológicos empregados no tratamento de efluentes e remoção biológica de matéria orgânica	5
3.2 Remoção Biológica de Nitrogênio	7
3.2.1 Nitrificação	9
3.2.1.1 Cinética de nitrificação.....	12
3.2.2 Desnitrificação.....	13
3.2.2.1 Cinética de desnitrificação	15
3.3 Principais processos de remoção biológica de nitrogênio.....	16
3.3.1 Sistema de pré-desnitrificação.....	17
3.3.2 Sistema de pós-desnitrificação	18
3.3.3 Sistema Bardenpho.....	19
3.3.4 Sistema UCT (University of Cape Town).....	20
3.3.5 Novos processos de Remoção Biológica de Nitrogênio.....	20
3.4 Sistemas Biológicos para Tratamento de Efluentes	24
3.4.1 MBBR – Reator de leito móvel com biofilme.....	27
3.5 Processos de separação por membranas (PSM)	31

3.5.1 Microfiltração (MF).....	35
3.5.2 Osmose Inversa (OI).....	37
3.6 Reúso Industrial.....	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1 Efluente Industrial	46
4.2 Unidade Experimental	46
4.2.1 MBBR ₁ anóxico	48
4.2.2 MBBR ₂ aeróbio	49
4.2.3 Parâmetros e Frequência de análises	50
4.2.4 Suporte.....	51
4.2.5 Inóculo.....	51
4.3 Teste de Nitrificação.....	52
4.4 Teste de Desnitrificação	52
4.5 Ensaio de Toxicidade por bioluminescência	53
4.6 Processos de Separação por Membranas (PSM)	54
4.6.1 Microfiltração (MF).....	54
4.6.2 SDI – Índice de Densidade de Sedimentos.....	56
4.6.3 Osmose Inversa (OI).....	57
4.6.3.1 Fluxo de permeado	59
4.6.3.2 Rejeição	59
4.7 Métodos Analíticos.....	60

4.7.1 Demanda Química de Oxigênio – DQO.....	60
4.7.2 Carbono Orgânico Dissolvido - COD	61
4.7.3 Nitrogênio Amoniacal (Amônio – NH_4^+ -N).....	61
4.7.4 Nitrato (NO_3^-) e Nitrito (NO_2^-)	62
4.7.5 Nitrogênio Total (NT)	62
4.7.6 Cloreto	62
4.7.7 Temperatura e pH.....	63
4.7.8 Condutividade.....	63
4.7.9 Caracterização Microscópica.....	64
4.7.10 Polissacarídeos (PS)	64
4.7.11 Proteínas (PT).....	64
4.7.12 Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	65
4.7.13 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
4.8 Procedimento de Cálculo.....	66
4.8.1 Eficiência de remoção de DQO, COD, amônio e nitrogênio	66
4.8.2 Balanço de Nitrogênio	67
4.8.3 Carga orgânica volumétrica (COV) e carga orgânica superficial (COS).....	67
4.8.4 Taxa específica de desprendimento (t_d).....	68
4.8.5 Tempo de retenção de células (θ)	68
4.8.6 Quantidade de biomassa (X).....	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69

5.1 Caracterização do Efluente Industrial.....	69
5.2 Tratamento Biológico	70
5.2.1 Remoção da matéria orgânica.....	71
5.2.2 Remoção do Carbono Orgânico Dissolvido (COD).....	75
5.2.3 Remoção de nitrogênio amoniacal (NH ₄ ⁺)	79
5.2.3.1 Teste de Nitrificação.....	84
5.2.4 Remoção de Nitrogênio Total (NT).....	87
5.2.5 Análise de nitrato e nitrito e Balanço de massa de nitrogênio.....	91
5.2.5.1 Teste de desnitrificação	92
5.2.6 Proteínas e Polissacarídeos do Biofilme.....	94
5.2.7 Sólidos aderidos ao suporte e em suspensão	98
5.2.8 Microscopia do biofilme aderido aos suportes	103
5.2.9 Toxicidade	105
5.3 Processos de Separação por Membranas (PSM)	107
5.3.1 Teste de SDI	107
5.3.2 Microfiltração (MF).....	109
5.3.3 Osmose Inversa (OI).....	109
5.3.3.1 Fluxo de Permeado	110
5.3.3.2 Rejeição ao carbono orgânico total, carbono inorgânico e nitrogênio	112
5.3.3.3 Rejeição Salina	115
5.3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	116

5.3.3.5 Avaliação do reúso da água produzida	118
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	120
6.1 Conclusões.....	120
6.2 Sugestões para trabalhos futuros	122
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Etapas de remoção biológica de nitrogênio em águas residuárias	7
Figura 3.2 – Equilíbrio do nitrogênio amoniacal em sua forma livre e ionizada. Fonte: METCALF e EDDY, 2003.....	8
Figura 3.3 – Representação esquemática do sistema de pré-desnitrificação.....	17
Figura 3.4 – Representação esquemática do sistema de pós-desnitrificação	18
Figura 3.5 – Representação esquemática do sistema Bardenpho de quatro estágios	19
Figura 3.6 – Representação esquemática do sistema UCT (<i>University of Cape Town</i>).	20
Figura 3.7 – Formação do biofilme em cinco estágios (Fonte: http://www.iwawaterwiki.org/xwiki/bin/view/Articles/Biofilm+Processes).....	26
Figura 3.8: Princípio de funcionamento do MBBR (adaptado RUSTEN <i>et al.</i> 2006)...	28
Figura 3.9 – Fotografia (da esquerda para a direita) dos suportes K1, K2 e K3.	29
Figura 3.10 – Representação esquemática dos PSM.....	31
Figura 3.11 – Morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membranas (Fonte: HABERT <i>et al.</i> , 2006).	33
Figura 3.12 – Representação esquemática da filtração transversal	34
Figura 3.13 – Representação esquemática da filtração tangencial	34
Figura 4.1– Representação esquemática do sistema de tratamento biológico: 1-Afluente, 2-Bomba peristáltica, 3-Reator Anóxico – MBBR ₁ (1 L), 4-Reator Aeróbio – MBBR ₂ (2 L), 5-Gás nitrogênio, 6-Reciclo, 7-Rotâmetro, 8-Ar comprimido, 9-Efluente tratado.	47
Figura 4.2 – Fotografia do sistema de pré-desnitrificação em escala de bancada.....	47
Figura 4.3 – Sistema MBBR ₁ mantido em condições anóxicas.	49

Figura 4.4 – Sistema MBBR ₂ mantido em condições aeróbias.....	50
Figura 4.5 – Suporte K1 utilizado nos reatores MBBR ₁ e MBBR ₂	51
Figura 4.6 – Representação esquemática do sistema de microfiltração em escala de bancada utilizado no teste de permeação e no tratamento do efluente proveniente do tratamento biológico.....	55
Figura 4.7 – Fotografia do sistema de microfiltração em escala de bancada	55
Figura 4.8 – Representação esquemática do sistema: 1 – tanque de alimentação, 2 – acumulador de pressão, 3 – célula de permeação, 4 – manômetro, 5 – válvula de controle de pressão, 6 – termômetro, 7 – rotâmetro (Fonte: Dias, 2010).....	57
Figura 4.9 – Fotografia do sistema de bancada de osmose inversa.....	58
Figura 5.1 – Afluente (▲), Efluente MBBR ₁ (▲), Efluente MBBR ₂ (Δ) e Eficiência de remoção de DQO (●).72	
Figura 5.2 – Contribuição do MBBR ₁ e MBBR ₂ para a remoção matéria orgânica, evidenciado por meio do balanço de massa para a DQO.	74
Figura 5.3 – Afluente (▲), Efluente MBBR ₁ (▲), Efluente MBBR ₂ (Δ) e Eficiência de remoção de COD (●).	76
Figura 5.4 – Relação DQO/COD do afluente ao longo dos regimes de operação.	77
Figura 5.5 – Contribuição do reator MBBR ₁ e MBBR ₂ para a remoção de COD.	78
Figura 5.6 – Afluente (▲), Efluente MBBR ₂ (Δ) e Eficiência de remoção de NH ₄ -N (●).	80
Figura 5.7 – Concentrações de TKN na entrada e de saída do sistema.....	84
Figura 5.8 – Variação das concentrações TKN e NH ₄ ⁺	84
Figura 5.9 – Consumo de nitrogênio amoniacal (NH ₄ ⁺) no regime 1, 2 e 3.....	85
Figura 5.10 – Afluente (entrada do MBBR ₁) (▲), Efluente (saída do MBBR ₂) (Δ) e Eficiência de remoção de NT (●).	87

Figura 5.11 – Eficiência de remoção de nitrogênio observada e máxima esperada.....	88
Figura 5.12 – Relação DQO/N do afluente (▲).....	90
Figura 5.13 – Composição do nitrogênio no afluente (entrada do MBBR ₁) ao longo da operação do sistema MBBR.	91
Figura 5.14 – Composição do nitrogênio no efluente (saída do MBBR ₂) ao longo da operação do sistema MBBR.	92
Figura 5.15 – Consumo de nitrato no regime 1.	93
Figura 5.16– Concentração de polissacarídeos (PS) e proteínas (PT) no MBBR ₁	95
Figura 5.17 – Concentração de polissacarídeos e proteínas no MBBR ₂	96
Figura 5.18 – Relação entre a concentração de biomassa aderida no suporte (SAV) e a concentração de polissacarídeos e proteínas no MBBR ₁	97
Figura 5.19 – Relação entre a concentração de biomassa aderida aos suportes (SAV) e a concentração de polissacarídeos e proteínas no MBBR ₂	98
Figura 5.20 – Suporte Kaldnes K1 colonizado pelo biofilme: (a) MBBR ₁ e (b) MBBR ₂	98
Figura 5.21 – Concentração de SAV da biomassa aderida aos suportes do MBBR ₁ e MBBR ₂	99
Figura 5.22 – Concentração de SSF e SSV da biomassa em suspensão do reator MBBR ₁	101
Figura 5.23 – Concentração de SSF e SSV da fase líquida do MBBR ₂	101
Figura 5.24 – Fotomicrografias do biofilme presente no reator MBBR ₁ , com seus respectivos aumentos, nos diferentes regimes de operação: (a) Protozoários livres nadantes não identificados (aumento de 100X), (b) Nematóide (aumento de 400X), (c) Rotífero <i>Bdelloidea</i> (aumento de 400X), (d) ciliados fixos (aumento de 1000 X).	104
Figura 5.25 – Fotomicrografias do biofilme presente no reator MBBR ₂ com seus respectivos aumentos, nos diferentes regimes de operação: (a) Ameba (aumento de	

400X), (b) protozoários ciliados fixos não caracterizados (aumento de 400X), (c) Rotífero (aumento de 400X), (d) protozoários pedunculares <i>Vorticella</i> (aumento de 400X).....	105
Figura 5.26 – SDI da saída do sistema biológico com e sem pré-tratamento.....	108
Figura 5.28 – Fluxo de permeado nas pressões de 15 bar, 20 bar e 25 bar.	110
Figura 5.29 – Teste de longa duração (100 h) para observação do fluxo de permeado na pressão de 30 bar.	111
Figura 5.30 – (a) Membrana nova, (b) membrana do teste de 15 bar, (c) membrana do teste de 20 bar, (d) membrana do teste de 25 bar, (e) membrana do teste de 30 bar....	112
Figura 5.31 – Rejeição do Carbono Orgânico Total do efluente microfiltrado.....	113
Figura 5.32 – Rejeição de Carbono Inorgânico do efluente microfiltrado.....	113
Figura 5.33 – Rejeição de Nitrogênio do efluente microfiltrado.....	113
Figura 5.34 – Rejeição salina do efluente microfiltrado	115
Figura 35– Imagens de MEV das membranas utilizadas nos testes de osmose inversa: (a) e (b) aumento de 5.000x e 10.000x na pressão de 15 bar, (c) e (d) aumento de 5.000x e 10.000x na pressão de 20 bar, (e) e (f) aumento de 5.000x e 10.000x na pressão de 25 bar, (g) e (h) aumento de 5.000x e 10.000x na pressão de 30 bar.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Definição dos tipos de processos biológicos por função metabólica	6
Tabela 3.2: Equações simplificadas para as reações microbianas de transformação do nitrogênio (adaptado PAREDES <i>et al.</i> 2007).....	22
Tabela 3.3: Nomes de sistemas de 1 e 2 estágios para remoção de nitrogênio utilizando o processo Anammox	23
Tabela 3.4: Classificação dos reatores biológicos	24
Tabela 3.5: Principais vantagens e desvantagens do MBBR (Adaptado: BASSIN & DEZOTTI, 2011).....	28
Tabela 3.6: Principais características de alguns suportes AnoxKaldnes®.....	29
Tabela 3.7 : Trabalhos apresentados na literatura que utilizaram o reator MBBR	30
Tabela 3.8: Aplicações dos PSM (adaptado HABERT <i>et al.</i> , 2006).....	32
Tabela 3.9: Informações básicas sobre microfiltração e materiais utilizados na confecção das membranas.	36
Tabela 3.10: Tipos de incrustação e seus respectivos pré-tratamentos	40
Tabela 3.11: Valores recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento e caldeiras (Adaptado de CROOK, 1996 apud OENNING & PAWLOWSKY, 2007). 45	
Tabela 4.1: Características dos regimes de operação do sistema de pré-desnitrificação	48
Tabela 4.2: Principais parâmetros analisados e frequência de análise.	51
Tabela 4.3: Condições operacionais de trabalho da membrana FILMTEC BW30-254058	
Tabela 5.1: Caracterização do Efluente Industrial.....	70
Tabela 5.2: Resumo dos dados de desempenho de DQO para os regimes testados	75
Tabela 5.3: Resumo dos dados de desempenho de COD para os regimes testados	79

Tabela 5.4: Valores específicos da taxa de consumo de amônio	85
Tabela 5.5: Valores específicos da taxa de consumo de nitrato	93
Tabela 5.6: Médias de CE50 em ensaios de toxicidade aguda com <i>Vibrio fischeri</i> no afluente, saída do MBBR ₁ e saída do MBBR ₂	106
Tabela 5.7: Parâmetros do efluente com e sem pré-tratamento aplicando a MF.....	109
Tabela 5.8: Resultados obtidos durante trabalhos diferentes processos de tratamento (biológico, MF e OI).....	119

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

COD	Carbono orgânico dissolvido
COS	Carga orgânica superficial
COV	Carga orgânica volumétrica
DQO	Demanda química de oxigênio
DQO/N	Razão demanda química de oxigênio/nitrogênio
MBBR	Reator de leito móvel com biofilme
MBR	Biorreatores a membranas
MF	Microfiltração
N-NH ₄ ⁺	Nitrogênio amoniacal
N-NO ₂ ⁻	Nitrogênio-nitrito
N-NO ₃ ⁻	Nitrogênio-nitrato
N-Norg	Nitrogênio orgânico
NTK	Nitrogênio total Kjeldahl (Soma do nitrogênio orgânico com nitrogênio amoniacal)
OD	Oxigênio dissolvido
OI	Osiose Inversa
PS	Polissacarídeos
PS/PT	Razão polissacarídeos/proteínas

PSM	Processos de separação por membranas
PT	Proteínas
R1	Regime 1
R2	Regime 2
R3	Regime 3
SAT	Sólidos aderidos totais
SAV	Sólidos aderidos voláteis
SF	Sólidos fixos
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
t_d	Taxa específica de desprendimento
X	Quantidade de biomassa

1. INTRODUÇÃO

As duas principais fontes de poluição dos recursos hídricos provêm do esgoto doméstico e dos processos industriais. Desta forma, a grande produção desses efluentes configura-se como um problema. Caso essas águas residuárias sejam lançadas diretamente para o meio ambiente, sem tratamento prévio, a poluição dos corpos receptores pode vir a ter consequências irremediáveis.

Geralmente, os efluentes gerados pelas indústrias possuem níveis elevados de matéria orgânica, nutrientes, compostos tóxicos e até organismos patogênicos, podendo provocar sérios problemas ambientais e de saúde à vida humana.

Os nutrientes presentes nestes efluentes, principalmente o nitrogênio, quando despejados nas águas naturais, ocasionam um meio fértil, possibilitando o crescimento descontrolado das algas, causando a eutrofização. Este fenômeno é indesejável, pois causa morte dos seres aquáticos, e, como consequência, a poluição hídrica pela decomposição desses. Assim, devido a estas características, é de fundamental importância um tratamento adequado desses efluentes.

Uma forma de tratamento muito difundida é o tratamento biológico. Utilizado desde os primeiros anos do século XX, ainda constitui a base dos tratamentos de efluentes em todo mundo. A popularidade deste tratamento se deve às suas vantagens econômicas em detrimento às outras formas de tratamento de efluentes. O tratamento biológico consiste, basicamente, no confinamento de culturas de bactérias em concentrações elevadas em tanques reacionais promovendo a remoção de matéria orgânica e/ou nutrientes através do metabolismo microbiano.

Apesar do conceito de tratamento biológico ser simples, o controle do processo é muitas das vezes complexo, devido às diversas variáveis que podem afetá-los. A alimentação do biorreator (afluente) pode apresentar grandes variações de vazão, composição química, pH e temperatura. Caso esses afluentes sejam oriundos de processos industriais, o controle se torna mais difícil, devido à alta carga de produtos químicos recalcitrantes e de difícil biodegradação que podem inibir o funcionamento das bactérias.

Devido a essas dificuldades, os processos de tratamento biológico são constantemente investigados na literatura. Sistemas mais compactos e com maiores eficiências de remoção de matéria orgânica e nutrientes ganharam destaque nos últimos anos. Neste contexto, os processos com biomassa aderida a um meio de suporte (processos com biofilme) vêm sendo bastante empregados. Os processos com biomassa imobilizada distinguem-se dos processos com lodos ativados, pois possibilitam trabalhar com altas concentrações de biomassa, aumentando a eficiência de tratamento.

Uma das tecnologias bastante difundida atualmente é a dos reatores de leito móvel com biofilme (MBBR). Nesse tipo de reator a biomassa cresce aderida ao meio de suporte, o qual se movimenta dentro do reator por meio da própria aeração do sistema e/ou agitação mecânica (ØDEGAARD, 2006). Esta característica representa uma importante vantagem comparada com os sistemas convencionais, que muitas vezes sofrem de perda de biomassa ativa devido a perturbações do processo. O uso de suportes móveis também pode minimizar ou até mesmo dispensar o reciclo de lodo (ØDEGAARD, 2006). Quando comparado a outros reatores de biomassa fixa, os MBBR mostram baixa perda de carga e não apresentam problemas de colmatção do leito (RUSTEN *et al.*, 2006).

Quando se deseja obter remoção biológica convencional de matéria orgânica e nitrogênio, é necessário que se tenha no sistema biológico duas condições distintas: uma zona aeróbia, que tem por objetivo a oxidação do nitrogênio amoniacal em nitrato; e uma zona anóxica, que utiliza o nitrato advindo da zona aeróbia como aceptor de elétrons, para sua redução a nitrogênio gasoso. Desta forma, as porções nitrogenadas são removidas do sistema biológico concomitantemente a remoção de matéria orgânica.

Uma configuração capaz de prover a remoção biológica de matéria orgânica e nitrogênio é a de pré-desnitrificação. Essa configuração apresenta dois reatores em série, na seguinte ordem: o primeiro reator é responsável pela zona anóxica e o segundo reator é responsável pela zona aeróbia. Desta forma, para se conseguir remoções de nitrogênio é necessário que o nitrato, produzido no segundo reator, seja recirculado para o reator anóxico. Essa configuração é interessante, pois utiliza a matéria orgânica, presente no afluente, para promover a desnitrificação.

Nessa configuração, a razão de reciclo influencia diretamente na eficiência de remoção de nitrogênio do sistema, assim altas razões de reciclo proporcionam altas eficiências de remoção de nitrogênio, e por outro lado, significam maior gasto energético.

Além de um tratamento biológico adequado, as indústrias buscam tecnologias capazes de promover o reaproveitamento das águas utilizadas no processo produtivo, gerando menor custo de produção, além de reduzir o consumo excessivo de água potável.

Os processos de separação por membranas (PSM) têm grande potencial de aplicação para o tratamento de efluentes e quando integrados com o tratamento biológico podem conceder um efluente de alta qualidade para reúso. As membranas comumente utilizadas para o tratamento de águas residuárias são as de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). Dentre os PSM, a osmose inversa se destaca principalmente para o tratamento de águas, incluindo a dessalinização e reúso de efluentes líquidos (MADAENI *et al.*, 2010).

Os PSM são tecnologias relativamente novas, seguras e ambientalmente recomendadas e o bom resultado na filtração depende de fatores e condições associados à presença de material suspenso e coloidal na alimentação do sistema. Alguns dos problemas que podem ocorrer nos PSM são: polarização, incrustações e bioincrustações.

Para minimizá-los, pode-se determinar os índices de incrustação antes da operação e realizar pré-tratamentos com outros processos com membranas como, por exemplo, a utilização de microfiltração antes do processo de osmose inversa.

Diversos estudos da literatura relatam o uso da tecnologia dos processos de separação por membranas para o reúso, tanto industrial, como doméstico. Apesar disso, ainda são necessários estudos que contemplem melhor este tema, que é de fundamental importância para a sociedade.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de matéria orgânica, bem como a remoção de nitrogênio, por meio do sistema de pré-desnitrificação acoplado a tecnológica do MBBR, utilizando um efluente industrial. Desta forma, foi investigado o efeito da recirculação na eficiência de remoção de nitrogênio. Além disso, a possibilidade de reúso por meio da combinação do tratamento biológico a processos de separação por membranas também se insere entre os objetivos dessa pesquisa.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o processo MBBR na remoção de matéria orgânica de efluente industrial através dos parâmetros demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico dissolvido (COD);
- Avaliar a remoção biológica de nitrogênio do efluente industrial em um sistema de pré-desnitrificação;
- Testar diferentes razões de reciclo do reator aeróbio para o reator anóxico (200, 300 e 400%);
- Avaliar o efeito de choque de salinidade no desempenho do sistema;
- Avaliar a qualidade final do efluente após o processo biológico, microfiltração e osmose inversa;
- Verificar a possibilidade de reúso após cada etapa de tratamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processos biológicos empregados no tratamento de efluentes e remoção biológica de matéria orgânica

O tratamento biológico de efluentes merece destaque dentre os diversos processos de tratamento, pois possuem alta eficiência de remoção de matéria orgânica. Os processos biológicos fazem uso de micro-organismos para consumir e metabolizar os substratos biodegradáveis, transformando-os em produtos estáveis com baixo potencial poluidor.

Os processos biológicos reproduzem de alguma forma, os processos naturais que ocorrem em um corpo d'água após o lançamento de despejos. Neste processo, a matéria orgânica biodegradável é convertida em produtos mineralizados ou inertes, por mecanismos puramente naturais, conhecido como fenômeno de autodepuração (VON SPERLING, 1996). No entanto, como as condições de operação dos processos biológicos são controladas, as taxas de degradação são muito maiores que nos ambientes naturais.

De acordo com METCALF & EDDY (2003), os principais processos biológicos empregados no tratamento de águas residuais são: aeróbios, anóxicos, anaeróbios, facultativos e a combinação de processos aeróbios, anóxicos e anaeróbios. Os principais micro-organismos envolvidos nesses processos são as bactérias, os protozoários, os fungos e as algas. Em cada processo, há diferenças quanto ao crescimento biológico (suspenso ou aderido), quanto ao fluxo (contínuo ou intermitente) e quanto à hidráulica (mistura completa, fluxo de pistão ou fluxo disperso). Esses processos estão definidos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Definição dos tipos de processos biológicos por função metabólica

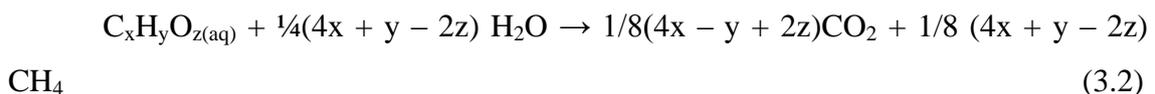
Função Metabólica	Definição
Aeróbio	Processo que utiliza o oxigênio molecular como principal acceptor de elétrons na oxidação de compostos orgânicos em compostos mais estáveis.
Anaeróbio	Processo que, na ausência de oxigênio molecular, promove a transformação de compostos complexos em produtos simples como metano e gás carbônico.
Anóxico	Processo, que na ausência de oxigênio molecular, utiliza o nitrato como principal acceptor de elétrons na remoção biológica de nitrogênio.
Facultativo	Processo biológico em que os micro-organismos podem funcionar na presença ou ausência de oxigênio molecular.
Combinado	Processo biológico de tratamento formado pela combinação dos processos aeróbios, anaeróbios ou anóxico agrupados em conjunto para atingir um objetivo de tratamento específico.

No caso particular da remoção de matéria orgânica, os micro-organismos convertem compostos orgânicos em CO₂. Uma reação global é apresentada pela Equação 3.1 que descreve a estequiometria do metabolismo aeróbio de compostos orgânicos.



É importante mencionar que essa equação é uma representação simplificada, uma vez que ocorrem outras etapas antes de chegar aos produtos finais.

No metabolismo anaeróbio, a degradação da matéria orgânica é realizada em diversas etapas e por diferentes grupos de bactérias. No entanto, a Equação 3.2 descreve simplificada a estequiometria do metabolismo microbiano anaeróbio para um composto orgânico.



Do início da degradação de matéria orgânica complexa até a obtenção de seus produtos finais, as reações ocorrem simultaneamente, e os produtos da degradação são substratos para as etapas seguintes, até a formação de produtos estáveis, tais como CO₂ e CH₄.

3.2 Remoção Biológica de Nitrogênio

O nitrogênio pode apresentar-se de diversas formas nos corpos receptores, seja como nitrogênio orgânico, amoniacal, nitrito e nitrato. O lançamento desse nutriente, em geral, origina-se de diversas fontes difusas e fontes pontuais residenciais e industriais. Essas fontes são compostas principalmente de nitrogênio orgânico (particulado e solúvel) e nitrogênio amoniacal.

Várias formas de remoção de nitrogênio têm sido investigadas, porém a remoção biológica é preferível em comparação com os processos físico-químicos, pois além de apresentar maiores eficiências de remoção, também é economicamente viável (AHN, 2006; ZHU *et al.*, 2007).

A remoção biológica de nitrogênio das águas residuárias ocorre pelas etapas de amonificação, assimilação, nitrificação e desnitrificação, como apresentado na Figura 3.1.

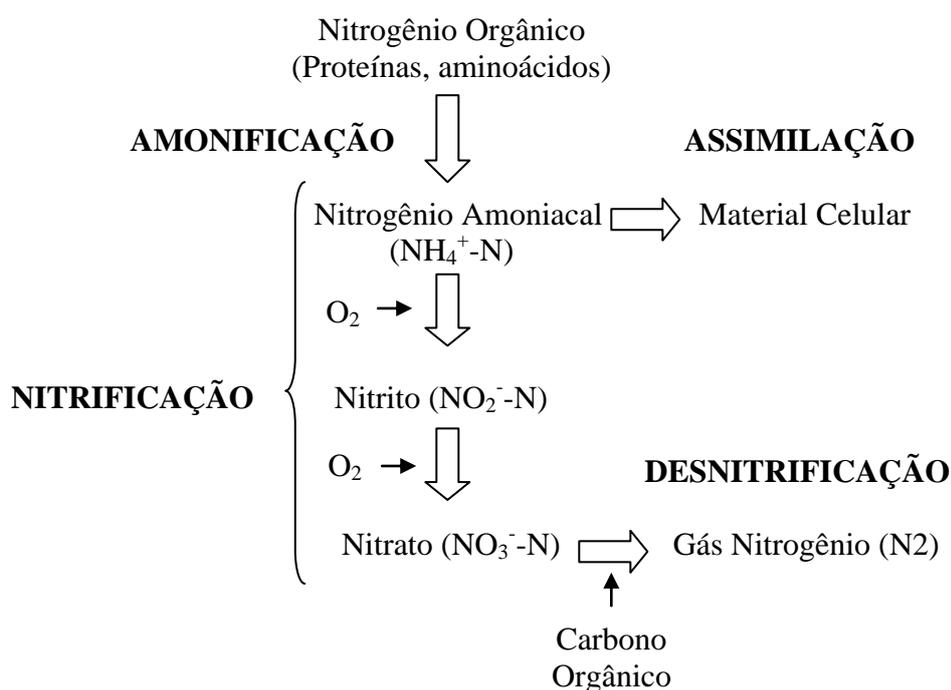


Figura 3.1 – Etapas de remoção biológica de nitrogênio em águas residuárias

O nitrogênio orgânico particulado é hidrolisado a nitrogênio orgânico solúvel e por sua vez, esta fração é hidrolisada a nitrogênio amoniacal no tratamento biológico

(SUN *et al.* 2010). Este processo é conhecido como amonificação. Esta reação pode ser simplificada pela Equação 3.3.



O nitrogênio amoniacal, dependendo do pH do meio, pode apresentar-se na forma de amônia livre ($\text{NH}_3\text{-N}$) ou íon amônio ($\text{NH}_4^+\text{-N}$). Em meios ácidos, há um deslocamento na reação, contribuindo para o aumento de H^+ , fazendo com que a reação ($\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}^+$) seja deslocada para a esquerda, havendo assim uma maior concentração do íon amônio. Já em meios alcalinos, há predominância de amônia livre ($\text{NH}_3\text{-N}$) no meio (METCALF e EDDY, 2003). A Figura 3.2 apresenta o equilíbrio entre a amônia ionizada e amônia livre em função do pH do meio.

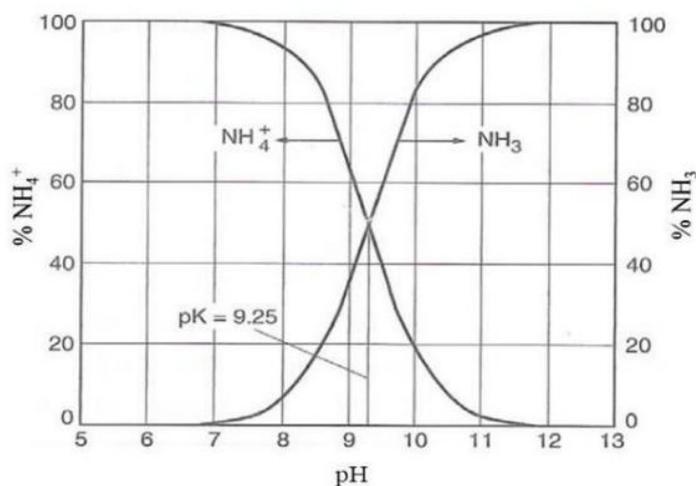


Figura 3.2 – Equilíbrio do nitrogênio amoniacal em sua forma livre e ionizada (Fonte: METCALF e EDDY, 2003).

Em sistemas biológicos, onde o pH é mantido em torno de 7 e a temperatura entre 25 a 35°C, praticamente todo nitrogênio amoniacal encontra-se como íon amônio ($\text{NH}_4^+\text{-N}$).

Parte do nitrogênio amoniacal é assimilada na síntese celular. Estima-se que para cada 1 g de células ($\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$) formadas, 0,12 g de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ é assimilada (METCALF & EDDY, 2003). Porém, sua participação na remoção biológica de nitrogênio é pequena. Assim, os fenômenos mais relevantes para a remoção biológica de nitrogênio são a nitrificação e desnitrificação.

3.2.1 Nitrificação

A conversão biológica do nitrogênio amoniacal para nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) é denominada de nitrificação. Esta reação é mediada por um conjunto de microorganismos, principalmente bactérias autotróficas, e ocorre em dois estágios sequenciais. No primeiro, as bactérias oxidadoras de amônia (tais como as do gênero *Nitrosomonas*) oxidam o nitrogênio amoniacal para nitrito em duas etapas: na primeira, o nitrogênio amoniacal é oxidado a hidroxilamina (NH_2OH) e na segunda, a NH_2OH é oxidada a NO_2^- , sendo essa última etapa denominada de nitritação (COLLIVER & STEPHENSON, 2000). No segundo estágio, as bactérias oxidadoras de nitrito (tais como as do gênero *Nitrobacter*) oxidam o nitrito a nitrato, etapa conhecida como nitratação.

Os gêneros de bactérias comumente conhecidos nos processos de oxidação da amônia são *Nitrosomonas*, embora bactérias dos gêneros *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosovibrio* e *Nitrosolobus* também podem realizar nitritação. No estágio de nitratação, vários gêneros como *Nitrospira*, *Nitrospina*, *Nitrococcus* e *Nitrocystis* s podem estar envolvidos, embora o gênero mais conhecido seja *Nitrobacter* (AHN, 2006).

As reações simplificadas de nitrificação estão descritas nas Equações 3.4 a 3.6 (COLLIVER & STEPHENSON, 2000, AHN, 2006).

Nitritação



Nitratação



Reação Global

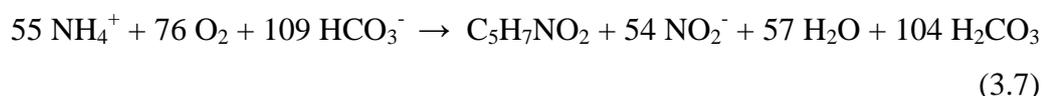


De acordo com as reações apresentadas, a nitrificação é um processo oxidativo no qual o oxigênio é utilizado como aceptor final de elétrons. A energia liberada pela reação de nitritação situa-se entre 58 e 84 kcal/mol de íon amônio. Já na reação de

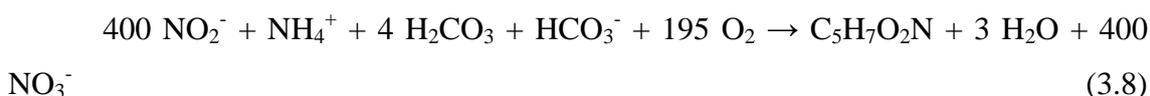
nitratção, esta energia é menor, situando-se entre 15,4 e 20,9 kcal/mol (METCALF e EDDY, 2003). Como observado, a reação de nitritação gera cerca de 3 a 3,8 vezes mais energia que a nitritação (WIESMANN *et al.*, 2007). Pela estequiometria, pode-se inferir que 3,16 g de O₂ são consumidos para a oxidação de 1 g de NH₄⁺-N e 1,11 g de O₂ são consumidos para a oxidação de 1g de NO₂-N.

As reações de nitrificação também podem ser escritas em termos da síntese celular para oxidação completa de amônio a nitrato. Estas reações estão descritas nas Equações 3.7, 3.8 e 3.9 (RITTMANN & McCARTY, 2001).

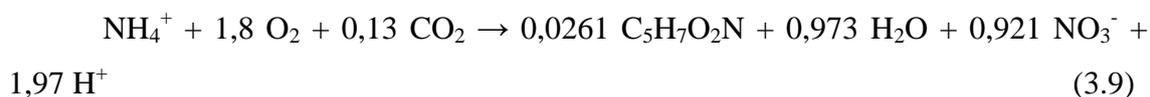
Nitritação



Nitratação



Reação Global



A partir da reação, descrita na Equação 3.7, pode-se inferir que são gerados 113 g de células (C₅H₇NO₂), pela conversão de 1129,8 gNH₄⁺, ocasionando um fator de conversão de substrato de 0,10 g SSV/gNH₄⁺-N (BASSIN & DEZOTTI, 2008). Este fator é baixo quando comparado ao de outras reações biológicas, como por exemplo, das bactérias heterotróficas, resultando num crescimento lento (WIESMANN *et al.*, 2007). Assim, condições favoráveis para o máximo crescimento dessas bactérias devem ser mantidas.

Todas as bactérias que participam da nitrificação são quimiolitotóxicas, utilizam compostos inorgânicos (amônia e nitrito) para obtenção de energia, e usam carbono inorgânico (CO₂) como fonte de carbono na síntese celular. Estas bactérias

também são aeróbias, utilizando o oxigênio como aceptor de elétrons (WIESMANN *et al.*, 2007).

Para que haja nitrificação, é necessário garantir condições favoráveis para o desenvolvimento celular. Alguns fatores que afetam a síntese celular e, portanto a nitrificação, são a alcalinidade do meio, temperatura, oxigênio dissolvido, relação carbono orgânico/nitrogênio (C/N) e presença de compostos inibidores.

Para obter uma nitrificação satisfatória, os valores de pH devem ser mantidos entre 6,5 e 8,0 (MAYER *et al.*, 2009). A etapa de nitrificação gera H^+ , ou seja, consome a alcalinidade do meio na proporção de $7,07 \text{ mgCaCO}_3/\text{mgNH}_4^+-\text{N}$ (AHN, 2006). Assim, a tendência é que ocorra a diminuição do pH do meio. Valores de pH inferiores a 5,5 e superiores a 9,0 ocasionam uma drástica queda de nitrificação (WIESMANN *et al.*, 2007). A alcalinidade pode ser reposta ao meio através de fontes externas ou da combinação com outros processos biológicos, como por exemplo, a desnitrificação, que devolve ao meio $3,57 \text{ mgCaCO}_3/\text{mgNH}_4^+-\text{N}$.

As bactérias nitrificantes são sensíveis à temperatura do sistema. A temperatura ótima para nitrificação varia entre 30 a 35°C (HENZE *et al.*, 1997; METCALF e EDDY 2003), porém pode-se observar a reação nitrificante em temperaturas menores. Embora a nitrificação seja favorecida em altas temperaturas, típicas de países de clima tropical, temperaturas muito altas (acima de 45 °C) são desfavoráveis para o sistema nitrificante, uma vez a atividade microbiana é pequena (MAYER *et al.*, 2009; SHORE *et al.*, 2012).

Baixos níveis de oxigênio dissolvido (OD) afetam a velocidade de nitrificação, Assim, valores superiores a $2,0 \text{ mgO}_2/\text{L}$ são recomendados para que se obtenha taxa máxima de nitrificação. Em contrapartida, em concentrações inferiores a $0,5 \text{ mgO}_2/\text{L}$, a nitrificação pode ser interrompida (HENZE *et al.*, 1997; SURAMPALLI *et al.*, 1997)

Um dos parâmetros mais críticos do processo de nitrificação é a relação carbono orgânico/nitrogênio (C/N), pois influencia diretamente a competição por oxigênio dissolvido entre populações de micro-organismos autotróficos nitrificantes e heterotróficos (HANAKI *et al.*, 1990). Uma relação C/N baixa é requerida para evitar a competição microbiana, e assim favorecer o crescimento das bactérias nitrificantes.

Uma notável característica das bactérias nitrificantes é a sua vulnerabilidade a compostos tóxicos (JÖNSSON *et al.* 2000; GOH *et al.*, 2009). Portanto, se as bactérias nitrificantes são expostas a compostos tóxicos, podem facilmente perder sua capacidade de oxidar amônio. Existe uma diversa gama de compostos tóxicos, os quais abrangem compostos orgânicos, inorgânicos e metais pesados. Caso as bactérias sejam colocadas em contato com tais compostos inibidores, um tempo considerável de recuperação é requerido em comparação com aquele requerido pelas bactérias heterotróficas (JULIASTUTI *et al.*, 2003).

Diversos estudos têm relatado que o sal tem efeitos negativos sobre o desempenho dos processos de remoção biológica de nutrientes, e mais especificamente sobre a nitrificação (DALMACIJA *et al.*, 1996; CAMPOS *et al.* 2002; UYGUR, 2006; MOUSSA *et al.* 2006; BASSIN *et al.*, 2009), o que resulta na inibição de várias enzimas, perda de atividade celular, e, em alguns casos, plasmólise. Além do impacto direto sobre a biomassa, o sal também pode afetar as propriedades das águas residuárias, como a sua densidade e a quantidade de oxigênio dissolvido, comprometendo indiretamente o desempenho da remoção biológica de nitrogênio (ZHAO *et al.*, 2013).

Os diversos fatores citados influenciam de forma direta a nitrificação. Desta forma é importante conhecer a cinética de consumo de amônio que descreva o processo e a influência desses fatores na nitrificação.

3.2.1.1 Cinética de nitrificação

A taxa de oxidação biológica inerente ao amônio pode ser descrita pela Equação de Monod (Equação 3.10).

$$v = -\frac{dC}{dt} = KmX \frac{C}{K+C} \quad (3.10)$$

Onde, dC/dt é a taxa de oxidação de amônio ($\text{mg NH}_4^+\text{-N/L.h}$) na concentração C ; Km é a taxa específica máxima de oxidação de substrato ($\text{mgNH}_4^+\text{-N/gSSV.h}$); K é a constante de meia saturação ($\text{mgNH}_4^+\text{-N/L}$) e X é a concentração de biomassa (mgSSV/L).

Além disso, a velocidade de reação química pode ser expressa de uma forma geral, pela Equação 3.11:

$$v = - \frac{dC}{dt} = kC^n \quad (3.11)$$

Onde, k é a constante de velocidade, e n é a ordem da reação.

Para simplificar os cálculos, uma reação de primeira ordem é considerada ($v = kC$, $n = 1$) para analisar a cinética de nitrificação. Vários trabalhos na literatura relatam esta simplificação. HEM *et al.* (1994) observaram que a cinética de nitrificação que ocorria no MBBR podia ser representado por uma reação de primeira ordem.

3.2.2 Desnitrificação

A desnitrificação heterotrófica é o segundo passo da remoção de nitrogênio, na qual as formas oxidadas de nitrogênio (nitrito e nitrato) são reduzidas a nitrogênio molecular. O nitrogênio livre é o componente principal do ar e sua liberação não causa qualquer preocupação ambiental (BHUVANESH *et al.*, 2013).

Este processo é conduzido por bactérias heterotróficas facultativas, e utiliza o nitrato como aceptor final de elétrons na presença de um doador de elétrons como fonte de carbono e energia. A desnitrificação também é designada por redução dissimilatória de nitrato. Este processo é caracterizado por duas etapas principais: na primeira, o nitrato é reduzido a nitrito, enquanto na segunda etapa o nitrito é reduzido a produtos gasosos como nitrogênio molecular ou óxido nitroso. O processo de desnitrificação é demonstrado na Equação 3.12 (METCALF & EDDY, 1991).



Quatro enzimas diferentes, a saber, nitrato redutase, nitrito redutase, óxido nítrico redutase e óxido nitroso redutase, estão envolvidos no processo de desnitrificação. Como intermediário, o N_2O pode acumular, sob certas condições, e ser subsequentemente liberado para a atmosfera (PAN *et al.*, 2012). As equações de 3.13 a 3.16 exemplificam as reações catalisadas por essas quatro enzimas, respectivamente.





A redução de nitrato a nitrogênio gasoso pode ser realizada por vários gêneros de bactérias. Incluem-se nesta lista *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas* e *Spirillum* (METCALF & EDDY, 2003; KOREN *et al.*, 2000). A maioria das bactérias desnitrificantes são heterotróficas, requerendo compostos orgânicos como fonte de energia (LEE *et al.*, 1997).

O processo de desnitrificação pode ser afetado por diversas variáveis, sendo as principais: concentração de nitrito e de nitrato, quantidade de matéria orgânica (relação C/N), presença de oxigênio, temperatura e pH.

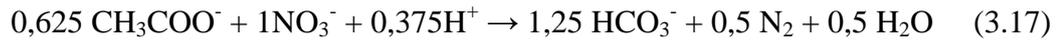
A alta concentração de nitrato no sistema pode causar inibição à desnitrificação. Alguns autores têm sugerido que a inibição ao substrato nitrato é, na verdade, devido à toxicidade causada pelo acúmulo de nitrito, especificamente a das espécies não ionizadas, como ácido nitroso (BECCARI *et al.*, 1983; CHEN *et al.*, 1991).

Para uma completa desnitrificação no sistema, estudos apontam que é necessário uma proporção de 4 a 15 gDQO/gN (CHRISTENSSON *et al.*, 1994; HALLIN *et al.*, 1996; ISAACS *et al.*, 1994; BOLZONELLA *et al.*, 2001; ZHEN *et al.*, 2007; GE *et al.*, 2012), dependendo da natureza do doador de elétrons. Se a proporção de matéria orgânica do afluente não for suficiente, uma fonte externa de carbono orgânico facilmente degradável é indispensável.

A desnitrificação biológica ocorre quando a concentração de oxigênio dissolvido é inferior a 0,5 mgO₂/L, e de preferência menor que 0,2 mgO₂/L (VAN HAANDEL & VAN DER LUBBE, 2007). Valores superiores interferem na taxa de desnitrificação. Quando há oxigênio dissolvido no sistema de nitrificação, as bactérias preferem usá-lo preferencialmente ao nitrato, pois a liberação de energia com a utilização do oxigênio é superior à energia liberada com nitrato, sendo uma reação mais espontânea.

A temperatura afeta a taxa de crescimento microbiano, e, conseqüentemente, a taxa de redução nitrato. Uma ampla faixa de temperatura (0 a 50°C) pode ser usada no processo de desnitrificação, porém a temperatura ótima fica em torno de 35°C.

A Equação 3.17 mostra a estequiometria simplificada para a reação de desnitrificação, usando acetato como doador de elétrons, evidenciando o efeito desse processo sobre o pH (GLASS & SILVERSTEIN, 1998).



Nesta reação, podemos observar que 0,375 moles equivalentes de acidez são consumidos para cada mol de nitrato reduzido, de modo que, num sistema adequadamente tamponado, o pH irá aumentar durante a desnitrificação. O pH ótimo para a maioria das bactérias desnitrificantes relatada na literatura é em torno de 7 a 8 (WANG *et al.*, 1995; GLASS & SILVERSTEIN, 1998). Porém, a reação se processa em uma larga faixa de pH que varia de 3,5 a 11.

3.2.2.1 Cinética de desnitrificação

A cinética de desnitrificação é utilizada para a quantificação do consumo de nitrato e nitrito do sistema. Um modelo cinético simplificado é apresentado na Equação 3.18 (GLASS & SILVERSTEIN, 1998).



Embora outros produtos sejam relatados na literatura, a desnitrificação é afetada especialmente pela redução de nitrato e nitrito, justificando o foco nessas duas espécies. HENZE *et al.* (1997) descreveram a cinética de desnitrificação utilizando o modelo de Monod. Em ambiente anóxico, a reação de redução do nitrato pode ser de ordem zero, caso não haja limitação da fonte de carbono. A Equação 3.19 descreve a taxa de consumo de nitrato assumida como uma reação de ordem zero:

$$-r_{\text{NO}_3} = k_1 \quad (3.19)$$

Onde $-r_{NO_3}$ é a velocidade de consumo de nitrato (mg/(L. h)) e k_1 é o coeficiente da reação de ordem zero de redução do nitrato. Da mesma forma, a Equação 3.20 descreve a taxa de consumo de nitrito:

$$-r_{NO_2} = k_2 \quad (3.20)$$

Onde $-r_{NO_2}$ é a velocidade de consumo de nitrato (mg/(L. h)) e k_2 é o coeficiente da reação de ordem zero de redução do nitrito. A taxa específica de desnitrificação para nitrito ou nitrato é dada pela Equação 3.21:

$$-\frac{r_i}{X} = \frac{k_i}{X} \quad (3.21)$$

Onde r_i é a taxa de redução do nitrato ou nitrito (mg/(L.h)) e X é concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) dentro do reator (mg/L).

A taxa relativa de redução de nitrato a nitrito pode ser dada pela Equação 3.22 (DHAMOLE *et al.*, 2007).

$$RR = \frac{k_1}{k_2} \quad (3.22)$$

O mecanismo de controle pode ser explicado como:

$k_2 \geq k_1$, $RR \leq 1$, a reação é controlada pela redução de nitrato e não se observa acúmulo de nitrito;

$k_1 > k_2$, $RR > 1$, a reação é controlada pela redução de nitrito e acúmulo de nitrito é observado.

3.3 Principais processos de remoção biológica de nitrogênio

Nos tratamentos convencionais de efluentes, tal como no processo de lodos ativados, uma pequena quantidade de nitrogênio é removida por meio da produção e perda de biomassa no sistema (remoção de lodo de excesso). Entretanto, altos níveis de remoção de nitrogênio requerem a aplicação de configurações particulares.

Existem inúmeras configurações de sistemas para promover a nitrificação e desnitrificação. As principais configurações clássicas para remoção de nitrogênio são a pré-desnitrificação, pós-desnitrificação, Sistema Bardenpho e sistema da Universidade da cidade do Cabo (UCT – *University of Cape Town*).

3.3.1 Sistema de pré-desnitrificação

A primeira configuração congregando a nitrificação/desnitrificação de efluentes foi o processo proposto por Ludzack e Ettinger e é conhecida como sistema de pré-desnitrificação ou sistema Ludzack-Ettinger modificado.

Este sistema está representado na Figura 3.3, no qual a alimentação ocorre no reator anóxico, responsável pela desnitrificação. Em sequência, o sistema apresenta uma zona aeróbia, responsável pela oxidação do amônio a nitrato. O nitrato é direcionado para a zona anóxica por meio de uma recirculação interna. A eficiência de remoção de nitrogênio do sistema está diretamente relacionada com a quantidade de nitrato que é recirculado. Normalmente a recirculação interna é de 100% a 400% em relação à vazão de alimentação (VON SPERLING, 1996).

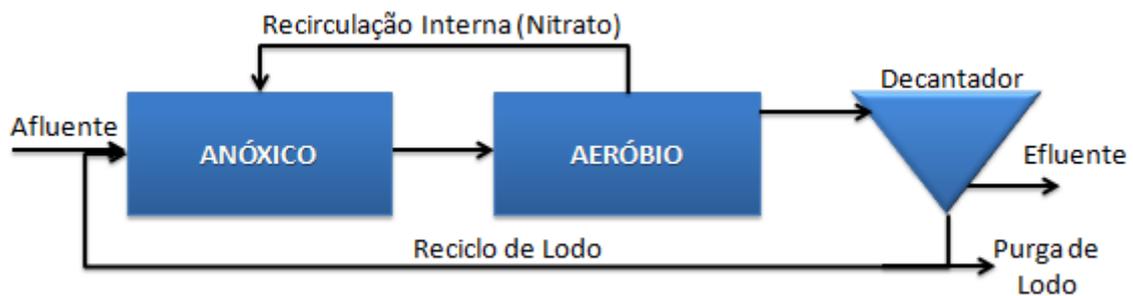


Figura 3.3 – Representação esquemática do sistema de pré-desnitrificação.

A taxa de desnitrificação nas zonas anóxicas dos sistemas de pré-desnitrificação são maiores em relação às dos sistemas de pós-desnitrificação, devido a maior concentração de matéria orgânica proveniente do afluente. A configuração de pós-desnitrificação muitas vezes necessita da adição de carbono orgânico externo para manter eficiências de desnitrificação apreciáveis, o que faz aumentar os custos de

operação. Outra vantagem da configuração de pré-desnitrificação, é o fato da matéria orgânica, em sua maioria, ser removida no primeiro reator, propiciando uma redução no consumo de oxigênio no reator aeróbio. Além disso, há possibilidade de redução do volume na zona aeróbia (VON SPERLING, 1996).

A desvantagem do sistema de pré-desnitrificação é que quando se deseja altas eficiências de remoções de nitrogênio, há necessidade de elevada recirculação interna do nitrato presente no tanque aeróbio para o anóxico, aumentando assim o custo energético. Por esta razão, a recirculação interna é limitada a 400% ou 500%. Além disso, devido às altas razões de recirculação, oxigênio dissolvido pode chegar à zona anóxica, interferindo na atividade desnitrificante e diminuindo a eficiência de remoção de nitrato.

3.3.2 Sistema de pós-desnitrificação

O sistema de pós-desnitrificação, conforme mostrado na Figura 3.4, compreende uma zona aeróbia seguida por uma zona anóxica, e opcionalmente, uma zona aeróbia no final. A oxidação do amônio a nitrato e remoção de carbono orgânico ocorre na zona aeróbia. O nitrato formado na zona aeróbia segue para a zona anóxica onde é reduzido a nitrogênio molecular. Assim, não há necessidade de recirculações internas (VON SPERLING, 1996).



Figura 3.4 – Representação esquemática do sistema de pós-desnitrificação

A principal desvantagem deste sistema é que a desnitrificação ocorre em condições endógenas, pois grande parte da matéria orgânica é consumida na zona

aeróbia. Assim, a taxa de desnitrificação nestes sistemas é mais lenta quando comparada a de outros sistemas (VON SPERLING, 1996).

Como brevemente comentado anteriormente, uma forma de contornar esta desvantagem é a adição de uma fonte externa de carbono orgânico como fonte de energia. Embora este recurso forneça elevadas taxas de desnitrificação, a adição contínua de um produto químico pode elevar os custos do tratamento, além de aumentar a complexidade do efluente. Outra opção é direcionar parte do afluente para a zona anóxica, através de um *by-pass* à zona aeróbia. Porém, apesar da matéria orgânica ser removida, uma quantidade de amônio não oxidado pode influenciar na qualidade final do efluente do sistema (VON SPERLING, 1996; METCALF & EDDY, 2003).

3.3.3 Sistema Bardenpho

Conforme ilustrado na Figura 3.5, a combinação do sistema de pré-desnitrificação e pós-desnitrificação corresponde ao sistema Bardenpho. A eficiência de remoção de nitrogênio nesse sistema é elevada, acima de 90%. O nitrito é removido no primeiro reator anóxico, e caso não seja removido, ainda há uma segunda chance de ser removido no segundo reator anóxico. A desvantagem deste sistema é a necessidade de reatores com volume final maior (VON SPERLING, 1996).

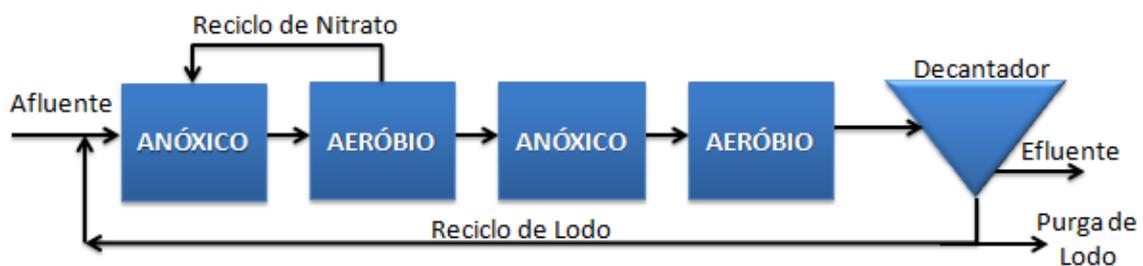


Figura 3.5 – Representação esquemática do sistema Bardenpho de quatro estágios

3.3.4 Sistema UCT (*University of Cape Town*)

A Figura 3.6 apresenta a configuração UCT, a qual conta com dois ciclos com objetivo de aumentar a eficiência de remoção de nitrogênio. Esse sistema foi desenvolvido com o intuito de promover, simultaneamente, a remoção de nitrogênio e de fósforo. Assim, para a remoção de fósforo, foi inserida uma zona anaeróbia. Esta configuração evita a introdução de nitrato na zona anaeróbia, que comprometeria a liberação de fosfato pelos organismos responsáveis pela remoção desse nutriente.

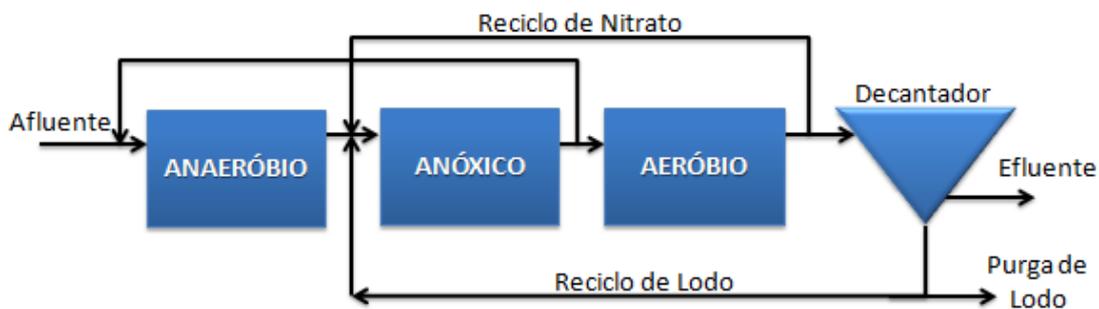


Figura 3.6 – Representação esquemática do sistema UCT (*University of Cape Town*)

Como observado na Figura 3.6, há um reciclo do efluente da zona aeróbia, responsável pela nitrificação, para a zona anóxica, responsável pela desnitrificação, e o outro, da zona anóxica para a zona anaeróbia. As razões de reciclo são elevadas, de duas a três vezes vazão de alimentação (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

3.3.5 Novos processos de Remoção Biológica de Nitrogênio

Os processos convencionais de remoção biológica de nitrogênio apresentam algumas desvantagens econômicas, como o excessivo consumo de oxigênio, requerimento de alta quantidade de matéria orgânica como acceptor de elétrons, e dificuldades de eliminação de altas concentrações de nitrogênio, elevando assim os custos de tratamento.

Novas rotas para remoção biológica de nitrogênio têm sido investigadas. Exemplos destes novos processos são: nitrificação/desnitrificação simultânea, oxidação

anaeróbia de amônio (ANAMMOX – *Anaerobic Ammonium Oxidation*), nitrificação/desnitrificação via nitrito, entre outros. A desnitrificação autotrófica também é possível adicionando-se uma fonte de enxofre como doador de elétrons (KUI & VERSTRAETE, 1999).

Todos os novos processos apresentam elevado potencial de remoção de nitrogênio. A compreensão de como os vários fatores ambientais e microbiológicos afetam esses processos é a chave para a melhoria dos processos e para sua aplicação em larga escala.

Os novos processos têm por objetivo a redução de custos, superando assim as limitações do processo convencional de remoção de nitrogênio. A maioria desses novos processos utiliza como rota biológica a remoção de nitrogênio via nitrito (remoção autotrófica de nitrogênio), e não via nitrato como ocorre no processo convencional (BASSIN, 2011).

Um exemplo é o processo de oxidação anaeróbia do amônio (ANAMMOX), na ausência de oxigênio, onde amônio é oxidado a nitrito, enquanto a oxidação de nitrito a nitrato é evitada, estimulando o crescimento das bactérias oxidadoras de amônia (AOB) e ao mesmo tempo inibindo as bactérias oxidantes de nitrito (NOB). O amônio remanescente e o nitrito formado são usados pelas bactérias Anammox, que os converte em N_2 . Uma rota alternativa é a redução do nitrito a nitrogênio molecular por bactérias heterotróficas sob condições anóxicas, conhecido como desnitrificação parcial. Nesse caso, todo o amônio deve ser convertido a nitrito (nitrificação parcial), e não somente metade (nitritação parcial), tal como requerido pelo processo Anammox. Uma diminuição significativa da quantidade de carbono externa é observada em comparação com o processo através do nitrato (JETTEN *et al.*, 1998). Uma visão geral das diferentes vias de remoção de nitrogênio é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Equações simplificadas para as reações microbianas de transformação do nitrogênio (adaptado PAREDES *et al.* 2007)

Processo	Conversão Bioquímica
Nitritação	$\text{NH}_4^+ + 1,5 \text{O}_2 + 2 \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2 \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Nitratação	$\text{NO}_2^- + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$
Nitrificação	$\text{NH}_4^+ + 2 \text{O}_2 + 2 \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{NO}_3^- + 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
Desnitratação	$2 \text{NO}_3^- + \text{C} \rightarrow 2 \text{NO}_2^- + \text{CO}_2$
Desnitratação	$4 \text{NO}_2^- + 3 \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{N}_2 + 4 \text{HCO}_3^-$
Desnitrificação	$4 \text{NO}_3^- + 5 \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + 4 \text{HCO}_3^- + \text{CO}_2$
Nitrificação Parcial (50% de conversão)	$\text{NH}_4^+ + 0,75 \text{O}_2 + \text{HCO}_3^- \rightarrow 0,5 \text{NO}_2^- + 0,5 \text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + 1,5 \text{H}_2\text{O}$
Anammox (sem síntese de células)	$\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Anammox (com síntese de células)	$\text{NH}_4^+ + 1,32 \text{NO}_2^- + 0,066 \text{HCO}_3^- \rightarrow 1,02 \text{N}_2 + 0,26 \text{NO}_3^- + 0,66 \text{CH}_2\text{O}_{0,5}\text{N}_{0,15} + 2,03 \text{H}_2\text{O}$
Tradicional	$\text{NH}_4^+ + 8 \text{O}_2 + 5 \text{C} + 4 \text{HCO}_3^- \rightarrow 2 \text{N}_2 + 9 \text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$
Nitrificação/Desnitrificação	
CANON	$\text{NH}_3 + 0,85 \text{O}_2 \rightarrow 0,11 \text{NO}_3^- + 0,44 \text{N}_2 + 0,14\text{H}^+ + 1,43 \text{H}_2\text{O}$
OLAND	$\text{NH}_4^+ + 0,75\text{O}_2 \rightarrow 0,5 \text{N}_2 + \text{H}^+ + 1,5 \text{H}_2\text{O}$

Vale ressaltar que a aplicação do processo Anammox não foi simples. O primeiro desafio encontrado em escala de laboratório e aplicação industrial foi o lento crescimento da comunidade microbiana anammox (JETTEN *et al.* 2009). Em laboratório, esse obstáculo foi superado utilizando sistemas de retenção de biomassa muito eficientes, como reatores em bateladas sequenciais (STROUS *et al.*, 1998).

O primeiro reator Anammox em grande escala foi instalado na Holanda em 2002 (VAN DER STAR *et al.*, 2007). Atualmente, a remoção autotrófica de nitrogênio é aplicada em cerca de 40 instalações de grande escala, para o tratamento de uma variedade de águas residuárias municipais e industriais, com grandes concentrações de amônio: indústrias de curtumes, processamento de alimentos, fermentação, destilaria, vinícola (HU *et al.*, 2013).

A aplicação industrial do processo anammox requer uma compreensão específica, em função da complexidade dos diferentes tipos de águas residuárias. Características como pH, salinidade, temperatura, DQO, nitrito, amônio, metais pesados e antibióticos podem afetar a estabilidade do processo (LOTTI *et al.* 2012; JIN *et al.* 2012).

A fim de fornecer aos organismos anammox o nitrito (aceptor de elétrons para oxidação do amônio), duas estratégias diferentes são usadas. O nitrito pode ser tanto produzido por um reator aerado separado e, posteriormente, ser ligado a um reator anóxico Anammox (por exemplo, SHARON-Anammox, VAN DONGEN *et al.* 2001) ou produzidos por uma sistema com biofilme limitado de oxigênio em um único estágio (por exemplo, CANON, THIRD *et al.* 2001). Muitos nomes diferentes são usados para se referir a essas duas configurações diferentes, além dos diferentes tipos de biomassa utilizados. A Tabela 3.3 adaptada de HU *et al.* (2013) mostra os nomes e tipo de lodo aplicado em sistemas de remoção de nitrogênio que envolve o processo Anammox.

Tabela 3.3: Nomes de sistemas de 1 e 2 estágios para remoção de nitrogênio utilizando o processo Anammox

Tipo de Biomassa	Número de reatores	Nomes	Taxa de remoção de Nitrogênio (kg/m³d)⁹
Suspensa	1	<i>Single Suspended-Growth</i> SBR	0,5*
	2	NAS ¹	0,26
Granular	1	CANON ²	1,2*
	2	SHARON ³ – Anammox	0,6 ¹⁰ *
Híbrido	1	DEMON ⁴	0,6*
Biofilme	1	ANITA – Mox ⁵	1,1
	1	DeAmmon ⁶	0,3-0,4*
	1	OLAND ⁷	0,05*
	1	Desamonificação Aeróbia	1,23
	1	SNAP ⁸	0,31-0,45

¹*New activated sludge*

²*Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite*

³*Stable high rate ammonium removal over nitrite*

⁴Desamonificação aeróbia/anóxica

⁵Nome comercial usado pela Veolia para nitrificação em 1 estágio – Reator Anammox de leito móvel com biofilme (MBBR)

⁶Nome comercial usado pela Purac para nitrificação em 1 estágio – Reator Anammox de leito móvel com biofilme (MBBR)

⁷*O₂-Limited Autotrophic Nitrification Denitrification*

⁸*Single-stage nitrogen removal using the anammox and partial nitrification*

⁹Os dados denotados por (*) são referentes a aplicação em larga escala

¹⁰Somente TRH aeróbio é incluído na cálculo da taxa

Os processos de um estágio tem custos de implementação relativamente mais baixos que os de dois estágios, pois não necessitam de um tanque adicional para

nitritação. Por outro lado, os tanques de dois estágios permitem maior flexibilidade e maior estabilidade do processo, uma vez que os processos de nitritação e anammox podem ser controlados e otimizados separadamente. A escolha destas configurações vai depender das características do efluente e do capital de investimento. No entanto, entre os 40 sistemas que operam de larga escala, apenas quatro foram implementados com esquema de dois estágios (HU *et al.* 2013).

3.4 Sistemas Biológicos para Tratamento de Efluentes

O tratamento biológico é o principal processo de tratamento de águas residuárias municipais e industriais, uma vez que se trata de uma das alternativas mais econômicas e eficientes para degradação da matéria orgânica. Nesse tratamento, a matéria orgânica é convertida, por meio de uma cultura microbiana, em produtos mineralizados inertes.

A remoção de matéria orgânica e nutrientes é conseguida em sistemas biológicos classificados em: sistemas com biomassa em suspensão e sistemas com biomassa fixa. A Tabela 3.4 apresenta a classificação de reatores biológicos.

Tabela 3.4: Classificação dos reatores biológicos

Tipo de Crescimento	Biomassa em suspensão	Biomassa Fixa	
		Suporte Fixo	Suporte Móvel
Suporte Usado	Sem suporte		
Exemplos	Lodos Ativados Lagoa Aerada Reator em Batelada Sequencial Biorreatores com Membranas	Leito Submerso Filtro de percolação	Leito Fluidizado Biodiscos Leito expandido

Os sistemas com biomassa em suspensão são aqueles em que os micro-organismos se encontram dispersos no meio. Um tipo de processo bastante difundido e utilizado é o de lodos ativados. Apesar de ser um processo muito eficaz na remoção de matéria orgânica e nutrientes, esse sistema pode apresentar algumas desvantagens, como por exemplo, a grande área requerida para sua implementação devido à necessidade de grandes dispositivos de decantação para promover a separação da biomassa em suspensão do efluente tratado (PASTORELLI *et al.* 1999).

Desta forma, os reatores com biomassa fixa vêm se destacando, por requererem uma área menor para sua implementação. Além disso, esses sistemas mantêm em seu interior uma elevada concentração de biomassa ativa, e por isso, permitem obter elevadas taxas de remoção de matéria orgânica e nitrogenada, com um tempo de retenção hidráulica (TRH) reduzido e boa estabilidade de operação. Os sistemas de biomassa fixa também são conhecidos como processos com biofilme (LAZAROVA & MANEM, 1999).

Os reatores com biofilme utilizam um meio de suporte para o crescimento microbiano e possuem elevadas áreas superficiais. O biofilme que cresce aderido ao suporte pode ser entendido como uma estrutura complexa constituída por água, micro-organismos, substâncias poliméricas extracelulares (EPS), partículas retidas, substâncias dissolvidas e adsorvidas.

A formação do biofilme ocorre quando micro-organismos flutuantes aderem a uma superfície através das interações fracas, tais como força de van der Waals, e depois fixam mais resistentemente por meio de moléculas de adesão celular. Uma vez que esta primeira camada está aderida à superfície, outras células são capazes de aderir devido a disponibilidade de locais de fixação. Este processo continua com a adição de outras células, muitas vezes de variedades de espécies de bactérias, fungos e protozoários que excretam quantidade significativa de EPS, que as ancoram na superfície, criando uma matriz de múltiplas camadas. O biofilme é, então, capaz de dispersar aglomerados de células, de modo que as bactérias se movam a jusante e se fixam em outra superfície, propagando assim o biofilme (BISHOP, 1997).

A formação do biofilme pode ser dividida em 5 fases: fixação inicial das células à superfície (1), fixação irreversível (produção de exopolímeros - EPS) (2), maturação (3), maturação continuada (4), e finalmente dispersão das células do biofilme (5). Esse processo de formação está ilustrado na Figura 3.7.

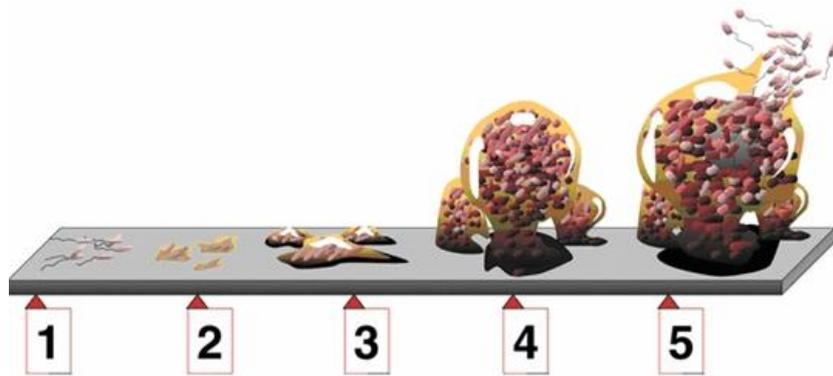


Figura 3.7 – Formação do biofilme em cinco estágios (Fonte: <http://www.iwawaterwiki.org/xwiki/bin/view/Articles/Biofilm+Processes>).

Existem inúmeras vantagens para uma célula bacteriana estar aderida a um material de suporte formando biofilmes, a mais relevante é a proteção contra agentes agressivos, como por exemplo, compostos tóxicos encontrados em diversos efluentes industriais. Além disso, o aglomerado microbiano pode se mostrar resistente à desidratação, devido à alta hidratação da matriz de exopolímeros (EPS) e resistente também a predadores, como protozoários (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

Existem vários tipos de reatores com biofilme e todos apresentam vantagens e desvantagens. Conforme RUSTEN *et al.* (2006), o reator de filtro de percolação não é eficaz na utilização do seu volume enquanto os reatores com discos biológicos rotativos apresentam falhas mecânicas. Os biofiltros com suporte granular tem que ser operados de forma descontínua, pois necessitam de retrolavagem e os reatores de leito fluidizado frequentemente apresentam problemas de instabilidade hidráulica.

Com o objetivo de contornar esses problemas, o reator de leito móvel com biofilme, com sua denominação em inglês, *Moving Bed Biofilm Reactor* (MBBR), foi desenvolvido no final da década de 80 na Noruega (Patente europeia nº 0,575,314 e patente dos Estados Unidos da América nº 5,458,779). O MBBR também pode ser classificado como um reator híbrido, pois nele há presença de biomassa fixa e em suspensão.

3.4.1 MBBR – Reator de leito móvel com biofilme

A criação do MBBR teve como principal objetivo reunir em um único reator as melhores características do sistema de lodo ativado com as melhores características do sistema com biofilme, deixando de lado as características indesejáveis de cada processo (RUSTEN *et al.* 2006).

Quando se relaciona o MBBR com outros sistemas com biomassa aderida, o fato da biomassa estar aderida a um meio de suporte móvel lhe confere a vantagem de não apresentar problemas de entupimento (colmatação) do leito, além de apresentar menor perda de carga (RUSTEN *et al.* 2006).

As dimensões requeridas para o reator MBBR são menores que as dos reatores convencionais de lodo ativado, pois não há necessidade de um tanque para sedimentação de lodo. Outra vantagem é que pode ser aplicado a estações de tratamento já existentes, sendo necessário somente adaptá-lo (SALVETTI *et al.*, 2006).

Apesar das inúmeras vantagens que se pode citar, o reator MBBR apresenta algumas desvantagens como o alto custo operacional, principalmente em termos de gasto energético. A necessidade de dispositivos adequados para a aeração e movimentação dos meios de suporte contribui para o aumento de custos (BASSIN & DEZOTTI, 2011).

Vários autores têm relatado as vantagens do reator MBBR, porém como todos os sistemas biológicos, o MBBR também apresenta algumas desvantagens. A Tabela 3.5 resume as principais vantagens e desvantagens desse reator.

Tabela 3.5: Principais vantagens e desvantagens do MBBR (Adaptado: BASSIN & DEZOTTI, 2011)

Vantagens	Desvantagens
Pode ser aplicado em estações de tratamento já existentes.	Alto gasto energético com aeração, responsável pela inserção de OD e movimentação dos suportes.
Não necessita de reciclo de lodo, visto que a biomassa cresce aderida ao meio suporte.	Problemas de natureza hidrodinâmica, como regiões estagnadas.
Não há colmatação o leito, dispensando ciclos de limpeza.	Alto investimento de implementação, devido as patentes dos suportes móveis.
Possibilidade de utilizar sistemas reduzidos e compactos.	
O biofilme formado possui maior resistência a choques de carga, pH e toxicidade.	

O reator MBBR mantém em seu interior, meios suportes plásticos em suspensão com densidade menor que a da água, onde ocorre o crescimento do biofilme (ØDEGAARD, 2006). Os meios de suporte apresentam alta mobilidade, ficando em contato com todo volume útil do reator. Como a biomassa dentro do reator está contida tanto nos meios de suporte, quanto em suspensão, a quantidade de biomassa dentro do reator é maior. Assim, uma maior carga orgânica pode ser aportada, implicando um consumo mais rápido de substrato e conseqüentemente um menor TRH. Uma representação do reator MBBR encontra-se nas Figuras 3.8a e 3.8b.

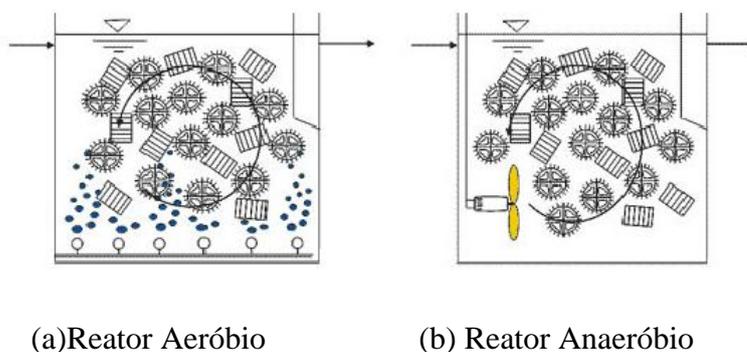


Figura 3.8: Princípio de funcionamento do MBBR (adaptado RUSTEN *et al.* 2006)

No reator aeróbico (Figura 3.8a), a agitação é proporcionada pela própria aeração do sistema. Assim, os aeradores desempenham duas funções, a de fornecer oxigênio dissolvido ao sistema e promover perfeita homogeneização do meio. Assim, uma maior quantidade de oxigênio é requerida, aumentando os custos de operação. Em sistemas

anáxicos/anaeróbios (Figura 3.8b) faz-se necessária agitação mecânica para proporcionar um meio homogêneo (BASSIN & DEZOTTI, 2011).

A empresa que vêm desenvolvendo a maioria dos suportes móveis do MBBR é a AnoxKaldnes®. Os suportes também são denominados de *biomedias*, e existem diversos tipos no mercado. Os suportes são produzidos de polietileno com densidade de 0,95 g/cm³. A Figura 3.9 apresenta três diferentes tipos de suporte e a Tabela 3.6 apresenta a área superficial efetiva para crescimento microbiano dos mesmos, sendo que a área total do suporte é significativamente maior que a sua área efetiva (RUSTEN *et al.* 2006).

Tabela 3.6: Principais características de alguns suportes AnoxKaldnes®.

	Tipo de suporte AnoxKaldnes®		
	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

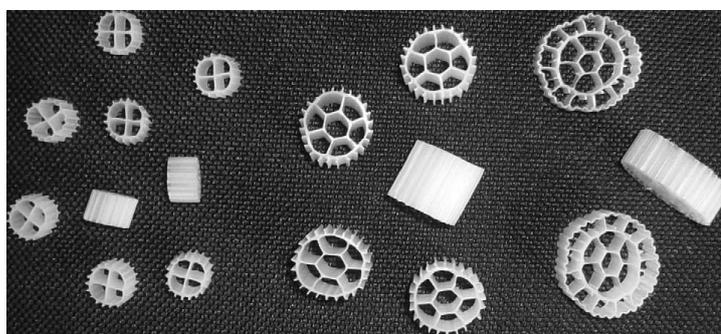


Figura 3.9 – Fotografia (da esquerda para a direita) dos suportes K1, K2 e K3.

A razão entre o volume ocupado pelo suporte e o volume total do reator (V_S/V_R) é denominado de fração de enchimento (%). Normalmente utiliza-se de 30 a 70% de fração de enchimento. Valores superiores a 70% podem causar problemas de natureza hidrodinâmica, como regiões estagnadas (RUSTEN *et al.* 2006; AYGUN, *et al.* 2008).

O reator de leito móvel com biofilme (MBBR) tem sido utilizado na remoção de matéria orgânica, nitrogênio (nitrificação/desnitrificação) e eventualmente fósforo. Vários trabalhos têm reportado a utilização do reator MBBR e alguns mais recentes estão apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 : Trabalhos apresentados na literatura que utilizaram o reator MBBR

Efluente/ Escala	Objetivo	Condições Operacionais			Eficiência de Remoção	Referências
		TRH (h)	Tipo de suporte	V _S /V _R		
Esgoto Doméstico/ Escala piloto	Remoção de DQO Remoção de Amônio	3,4/3,8/3,26	K1	60%	DQO – 63% ±4,7 NH ₄ ⁺ -87,2% ±8,4	TRAPANI <i>et al.</i> 2013
Sintético/ Escala de Bancada	Nitrificação a altas temperaturas	3,33	BioPortz™	50%	35-40°C – 90% <45°C – Não foi observado Nitrificação	SHORE <i>et al.</i> 2012
Industrial/ Escala de Bancada	Nitrificação de efluente salino	48	K3	40%	NH ₄ ⁺ - 90%	BASSIN <i>et al.</i> 2011
Industrial/ Grande Escala	Remoção de compostos de difícil degradabilidade	48-96	K3	30%	Cianeto – 75 a 90% Anilina – 85% DQO – 87%	DVOŘÁKA <i>et al.</i> 2013
Sintético/ Escala de Bancada	Remoção de DQO Remoção de Nutrientes	4-12	FLOCOR-RMP®	50%	DQO – 96% NT – 84,6% Fósforo – 95%	KERMANI <i>et al.</i> 2008
Sintético/ Escala de Bancada	Remoção de DQO	4-8	K1	50%	DQO – 95%	AYGUN <i>et al.</i> , 2008

3.5 Processos de separação por membranas (PSM)

Com o aumento do rigor dos padrões de lançamento e da demanda para reutilização de águas residuárias, vê-se a necessidade de utilizar tecnologias complementares para obtenção de um efluente de alta qualidade. Neste contexto, inserem-se os processos de separação por membranas (PSM), que são tecnologias relativamente novas, econômicas, seguras e ambientalmente recomendadas.

Os processos de separação por membranas (PSM) visam à utilização de uma membrana sintética para separação de vários componentes. A barreira criada pela membrana é seletiva, restringindo, parcial ou totalmente, a passagem de substâncias de uma fase para outra. Conforme apresentado na Figura 3.10, a alimentação do sistema é dividida em duas correntes distintas: o permeado (filtrado), que corresponde à porção que permeia a membrana, e o concentrado (retentado).

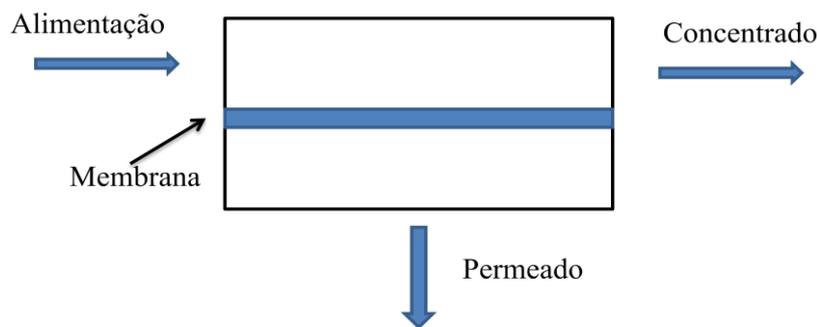


Figura 3.10 – Representação esquemática dos PSM.

As membranas comumente utilizadas para o tratamento de efluentes são as de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI). Essas membranas utilizam como força motriz o gradiente de pressão. Porém, outros processos podem utilizar como força motriz outros gradientes como o de concentração, potencial elétrico e pressão a vapor.

A força motriz é diretamente proporcional ao fluxo de permeado (J), ou seja, quando se tem um incremento na força motriz, o fluxo de permeado também será aumentado. Esta relação é descrita pela Equação 3.23:

$$J = -A \frac{dX}{dZ} \quad (3.23)$$

Onde A é o coeficiente fenomenológico, e dX/dZ refere-se a força motriz. O gradiente pode ser de temperatura, pressão, concentração e potencial elétrico, é expresso ao longo da coordenada Z , perpendicular à membrana.

Os coeficientes fenomenológicos são coeficientes de difusão (D , Lei de Fick), permeabilidade (L_p , Lei de Darcy), difusividade térmica (λ , Lei de Fourier), difusividade de quantidade de movimento (ν , Lei de Newton) e condutividade elétrica ($1/R$, Lei de Ohm).

Segundo WANG *et al.* (2005), as membranas que utilizam como força motriz o gradiente de pressão, removem substâncias nas seguintes faixas de tamanho:

- Microfiltração: 0,1 a 10 μm ;
- Ultrafiltração: 0,001 a 0,1 μm ;
- Nanofiltração: moléculas de massa molar entre 500 e 2000 Da;
- Osmose Inversa: Moléculas solúveis

A Tabela 3.8 apresenta um resumo dos PSM que utilizam como força motriz o gradiente de pressão, mostrando suas aplicações, além do tratamento de efluentes.

Tabela 3.8: Aplicações dos PSM (adaptado HABERT *et al.*, 2006)

Processo	Força Motriz (ΔP)	Material Retido	Aplicações
Microfiltração (MF)	0,5 – 2 bar	Material em suspensão, bactérias	Esterilização bacteriana, concentração de células
Ultrafiltração (UF)	1 – 7 bar	Coloides, macromoléculas	Fracionamento de proteínas, recuperação de pigmentos e óleos
Nanofiltração (NF)	5 – 25 bar	Sais bivalentes solúveis e em suspensão	Purificação de enzimas, recuperação de aminoácidos
Osmose Inversa (OI)	15 – 80 bar	Todo material solúvel e em suspensão	Dessalinização de águas, concentração de sucos, produção de água ultrapura

Como observado na Tabela 3.8, quanto menor o tamanho do poro da membrana, maior será a diferença de pressão aplicada para promover o transporte das espécies.

As membranas podem ser classificadas quanto à sua morfologia e materiais utilizados na sua fabricação. As membranas sólidas podem ser simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas), e podem ser classificadas em densas (poros < 2 nm) ou porosas (poros na faixa de 2nm a 10 μ m). Com o desenvolvimento das membranas assimétricas, que consiste em uma camada no topo e suportada por uma membrana porosa, houve um grande avanço para aplicação industrial dos PSM. A Figura 3.11 apresenta uma ilustração da morfologia de membranas.

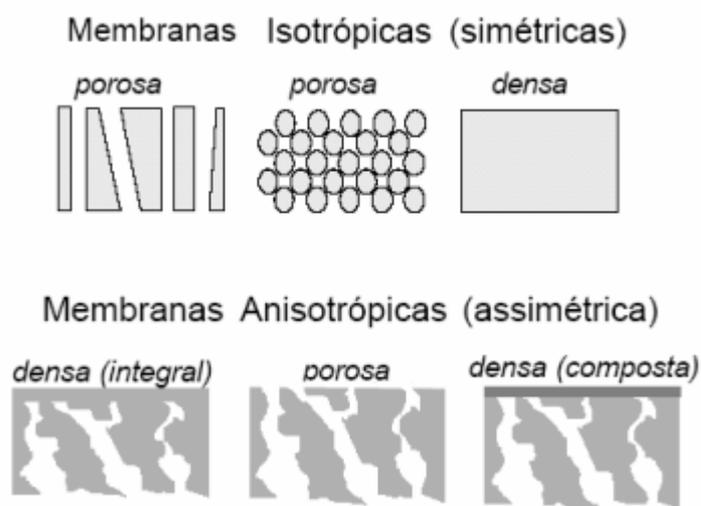


Figura 3.11 – Morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membranas (Fonte: HABERT *et al.*, 2006).

A separação em membranas porosas ocorre por exclusão de tamanho, na qual as partículas menores que os poros são permeadas e as maiores são retidas. Já as membranas densas não possuem poros e a separação ocorre pela diferença de afinidade entre os componentes das fases com o material da membrana.

As vantagens dos PSM quando comparados aos processos convencionais de separação é o seu baixo consumo de energia, uma vez que não ocorre mudança de fase para separação, característica de processos como destilação fracionada. Além disso, nos PSM a temperatura e pressão requeridas são menores.

Os PSM podem ser operados com filtração transversal ou tangencial. A filtração transversal ocorre perpendicularmente à membrana, como ilustrado na Figura 3.12.

Neste caso, há formação de uma torta na superfície da membrana, aumentando a resistência do meio filtrante e diminuindo o fluxo de permeado.

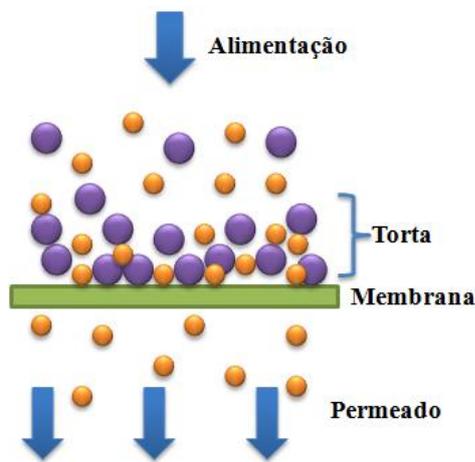


Figura 3.12 – Representação esquemática da filtração transversal

A Figura 3.13 ilustra a filtração tangencial, na qual a solução escoia paralelamente ao meio filtrante, enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. Este tipo de filtração é o mais utilizado nos PSM, pois diminui a formação da torta, podendo-se obter fluxos de permeado quase constantes por um longo período de tempo (RIPPEGER & ALTMANN, 2002).

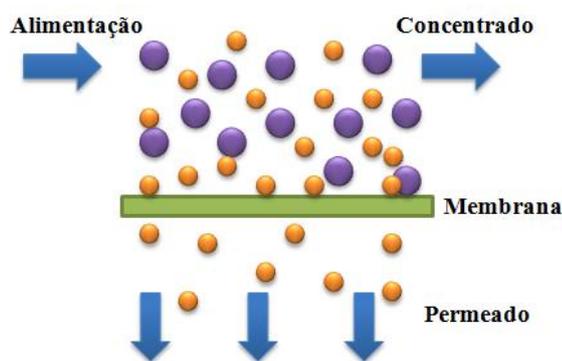


Figura 3.13 – Representação esquemática da filtração tangencial

Alguns fatores podem limitar os processos de separação por membranas, como por exemplo, a polarização de concentração e a incrustação (*fouling*). Estes fenômenos causam um declínio do fluxo de permeado ao longo do tempo.

A polarização de concentração é o fenômeno de aumento da concentração de soluto na região próxima à interface membrana- solução, decorrente do fluxo tangencial, e ocorre enquanto a membrana exibe diferente permeabilidade para os diversos componentes da solução ou suspensão.

A polarização por concentração não provoca só o decréscimo de permeado. Como a concentração de soluto à superfície da membrana aumenta, a probabilidade de uma partícula de soluto atravessar a membrana também aumenta. Por este motivo, o fenômeno de polarização de concentração também é responsável por uma menor seletividade da membrana (SONG & ELIMELECH, 1995, FRITZMANN *et al.*, 2007).

A incrustação da membrana é caracterizada, em geral, pela redução de fluxo de permeado através da membrana, como resultado do aumento da resistência de fluxo, do bloqueio dos poros, da polarização de concentração e da formação de torta. O efeito de cada um destes mecanismos de incrustação na diminuição do fluxo depende de fatores tais como o tamanho dos poros da membrana, carga de soluto, distribuição de tamanho de poros, material da membrana, condições de operação, entre outros (BAI & LEOW, 2002).

Enquanto o efeito imediato da incrustação é causar uma redução do fluxo de permeado, o efeito a longo prazo pode conduzir à incrustação irreversível, através da ação microbiana no material da membrana e a redução do tempo de vida útil da mesma. Para manter a viabilidade econômica dos PSM, a incrustação da membrana deve ser minimizada (LIM & BAI, 2003).

3.5.1 Microfiltração (MF)

O termo microfiltração (MF) originou-se inicialmente com o uso de membranas porosas para filtrar micróbios e bactérias da água e do ar. A MF é, de longe, o processo de membrana mais utilizado, e com total de vendas maior do que de todos os outros processos de membranas juntos. A MF é amplamente utilizada para separação de partículas suspensas, bactérias, células fragmentadas ou grandes coloides (BAKER, 2004).

A microfiltração refere-se ao processo de filtração que usa membranas porosas para separação de partículas em suspensão com diâmetros entre 0,1 e 10 μm . Assim, as membranas de microfiltração situam-se entre as membranas de ultrafiltração e a filtração convencional. A força motriz do processo é o gradiente de pressão, e a diferença de pressão aplicada dificilmente ultrapassa 3 bar. A primeira aplicação da MF foi na purificação de água potável, e ganhou grande visibilidade na segunda guerra mundial, como uma técnica rápida e eficiente para purificação (BAKER, 2004). A Tabela 3.9 apresenta algumas especificações das membranas de MF.

Tabela 3.9: Informações básicas sobre microfiltração e materiais utilizados na confecção das membranas.

ESPECIFICAÇÃO	DESCRIÇÃO
Tipo de Membrana	Em sua maioria porosa e simétrica, membranas assimétricas são utilizadas em alguns casos.
Espessura e tamanho de poro	10 – 150 μm ; Tamanho de poro: 0,1 -10 μm .
Diferença de Pressão	Menores que 3 bar.
Mecanismo de separação	Peneiramento ou exclusão de tamanho.
Material das membranas	Polímeros hidrofílicos ou parcialmente hidrofílicos – Acetato de celulose, policarbonato, poliamida, polipropileno, etc.

A microfiltração é largamente utilizada em vários setores da indústria. Na indústria farmacêutica é aplicada na concentração e esterilização de fármacos. Na indústria alimentícia é empregada para clarificação e esterilização a frio de sucos, vinhos e cerveja. Esse processo também é muito utilizado para purificação de água, tratamento de efluentes, fermentação contínua, separação de emulsões água e óleo, entre outros (MULDER, 1996).

Nos últimos anos, os sistemas de MF têm sido cada vez mais utilizados, acoplados aos biorreatores, no tratamento de águas residuárias, no intuito de conseguir efluentes de melhor qualidade, o que é muitas vezes difícil de ser efetivamente conseguido por processos de sedimentação convencional. O aumento da atratividade da MF em tratamento de águas residuárias é atribuído à melhoria de desempenho e redução de custos da membrana devido aos avanços tecnológicos no setor.

Nas unidades de microfiltração aplicadas ao tratamento convencional de águas residuárias, a incrustação biológica é um importante problema a se considerar. Este fenômeno é resultante da formação de biofilme nos poros ou na superfície da membrana (LIM & BAI, 2003). A bioincrustação é altamente prejudicial para a microfiltração, uma vez que destrói a integridade estrutural da membrana e leva à falha do processo, causando danos irreversíveis à membrana e aumentando os custos operacionais e de manutenção. Desta forma, várias pesquisas na literatura buscam alternativas para minimizar os efeitos causados pela bioincrustação.

Nos sistemas convencionais de lodos ativados, as membranas de MF são operadas com elevada concentração de biomassa. TAK & BAE (2005) concluíram que os sólidos suspensos dos tratamentos convencionais são responsáveis por 72-83% da incrustação da membrana. Uma alternativa para diminuir a incrustação da membrana é acoplar a tecnologia de PSM a reatores nos quais a biomassa se encontra majoritariamente fixada a suportes (reatores com biofilmes), a exemplo do reator de leito móvel com biofilme (MBBR-MF). Os MBBRs possuem uma concentração efluente de sólidos baixa e, portanto, a membrana será exposta a uma menor concentração de sólidos, o que conduz a uma redução potencial das incrustações (PERVISSIAN *et al.*, 2012).

Além da combinação com diferentes sistemas de tratamento biológico, a microfiltração pode ser utilizada como pré-tratamento para osmose inversa (OI). Essa combinação, MF-OI, está se tornando cada vez mais atraente como tecnologia de reúso de águas residuárias, por causa de sua eficiência e baixo custo (PINO & DURHAM, 1999).

3.5.2 Osmose Inversa (OI)

A osmose é um fenômeno que ocorre naturalmente na natureza, e caracteriza-se pelo transporte, através de uma membrana semipermeável, de um solvente de uma solução menos concentrada para uma solução de maior concentração de soluto. Esse movimento tem por objetivo equilibrar, por balanceamento, a concentração de soluto nos dois lados da membrana semipermeável. Caso seja aplicada no sistema uma pressão maior que a pressão osmótica natural ($\Delta P > \Delta \pi$), o sentido do fluxo será inverso ao

natural, deslocando o solvente da maior para menor concentração. Esse processo denomina-se osmose inversa.

As plantas de osmose inversa são comumente utilizadas para uma variedade de aplicações, incluindo processamento de alimentos, geração de energia, produtos farmacêuticos, dessalinização, biotecnologia, coprodução de água a partir da produção de petróleo e gás, tratamento de águas residuárias para reutilização em resfriamento de torres e caldeiras, entre outros (MALAEB & AYOUB, 2011).

A eficiência do processo OI depende dos parâmetros operacionais, propriedades da membrana e do efluente de alimentação. Os principais parâmetros avaliados nesse processo são rejeição, fluxo de permeado e recuperação. A Equação 3.24 apresenta a relação quanto ao fluxo de permeado:

$$J = L_p (\Delta p - \Delta \pi) \quad (3.24)$$

Onde J é o fluxo de permeado, L_p é a permeabilidade hidráulica, Δp é a diferença de pressão aplicada e $\Delta \pi$ é a diferença de pressão osmótica nos dois lados da membrana.

A rejeição ao soluto R (%) pode ser avaliada pela capacidade seletiva das membranas de osmose inversa, e é dada pela Equação 3.25:

$$R (\%) = \left(\frac{C_a - C_p}{C_a} \right) * 100 \quad (3.25)$$

Onde, C_a e C_p apresentam a concentração de soluto na alimentação e no permeado, respectivamente.

A razão entre a taxa de alimentação e vazão de permeado é definido como recuperação, que é expressa em percentagem (Equação 3.26). A recuperação é utilizada para descrever a eficiência de operação de um sistema e está relacionada ao potencial de formação de incrustações.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{Q_p}{Q_A} * 100 \quad (3.26)$$

Onde, Q_p é a vazão de permeado e Q_A é a vazão de alimentação.

O potencial de incrustação cresce com o aumento da recuperação, devido à maior concentração dos solutos rejeitados pela membrana na corrente de concentrado. Portanto, existe um limite de recuperação na planta de OI, desde que não haja possibilidade de modificar a solubilidade dos sais. Comercialmente, os processos de membranas são projetados com um valor de recuperação o mais elevado possível, desde que não prejudique o desempenho da membrana. Plantas pequenas de OI trabalham com baixa recuperação, em torno de 30%. As plantas de dessalinização trabalham com recuperações maiores de 50%, e com águas salobras, podem operar com valores de até 80% de recuperação (BYRNE, 2002).

A incrustação é o principal fator limitante do processo de osmose inversa. É causada pelo entupimento dos poros ou adsorção de solutos na superfície da membrana. A incrustação da membrana de osmose inversa pode ser devida ao crescimento microbiano, ao dimensionamento, às substâncias orgânicas dissolvidas ou às partículas em suspensão, que podem formar uma torta sobre a superfície da membrana (MALAEB & AYOUB, 2011).

Os parâmetros mais utilizados para estimar o potencial de incrustação em membranas de osmose inversa são a turbidez e o índice de densidade de sedimentos (SDI – *Silt Density Index*). O SDI mede o potencial de deposição de sólidos suspensos, coloides, algas e substâncias orgânicas na membrana de OI. Este método consiste na filtração padrão, a qual se determina o tempo necessário para que sejam recolhidos 100 mL do permeado (MOSSET *et al.* 2008). Empregando-se o mesmo filtro, o mesmo volume é coletado após um intervalo de tempo t .

Quanto menor o valor do SDI, menor será o potencial de incrustação. O SDI varia de zero, que significa que o efluente é limpo, até 20 ($t = 5$ min), 6,66 ($t = 15$ min) ou 4 ($t = 25$ min). Estes valores correspondem a um tempo de filtração infinito, indicando que o efluente não está apto ao processo de osmose inversa. Neste caso, o efluente tem um elevado potencial de incrustação, reduzindo a eficiência do processo e, assim, um pré-tratamento se faz necessário (MOSSET *et al.* 2008).

O pré-tratamento do efluente é necessário para prolongar a vida da membrana e impedir seu entupimento. O pré-tratamento, normalmente, consiste em coagulação química, dosagem de ácido para controle de pH, adição de biocidas e anti-incrustante,

filtração fina, ultrafiltração ou microfiltração. Assim, o pré-tratamento tem como objetivo aumentar o tempo de vida das membranas, minimizar a formação de incrustação e manter constante a recuperação e rejeição do sistema. A Tabela 3.10 apresenta alguns tipos de incrustação e seus respectivos pré-tratamentos.

Tabela 3.10: Tipos de incrustação e seus respectivos pré-tratamentos

Tipo de Incrustante	Pré-tratamento
Sólidos suspensos e particulados	-Microfiltração/ Ultrafiltração -Sedimentação
Coloides (sílica, hidróxidos, óxidos)	- Ultrafiltração e Microfiltração - Adição de hidróxidos de Fe(III), Al(III) e Si(IV)
Substâncias inorgânicas solúveis	-Troca Iônica -Adição de ácido -Adição de agentes quelantes – adição de base/filtração ou sedimentação
Substâncias orgânicas (ácidos húmicos e fúlvicos)	- Microfiltração/ Ultrafiltração
Bactérias, algas e fungos	- Microfiltração/ Ultrafiltração - Cloração - Biocidas

A microfiltração e a ultrafiltração podem ser utilizadas como pré-tratamento da unidade de OI. Esses sistemas têm demonstrado serem as opções mais modernas no pré-tratamento para sistemas de osmose inversa. Possuem alta eficiência na remoção de sólidos em suspensão e coloides além de ocuparem pouco espaço e permitirem a automação, diminuindo os custos de operação. Muitos estudos na literatura relatam o sucesso do uso destes processos de separação por membranas como pré-tratamento para sistema de osmose inversa.

JOO *et al.* (2013) fizeram um estudo de caso, no qual avaliaram uma planta piloto de tratamento de esgoto composta por um sistema de microfiltração (MF) pressurizado combinado com um sistema de osmose inversa (OI), com objetivo de obter água para reúso. O resultado do estudo indicou que a água recuperada atendeu aos padrões de reúso industrial. A taxa de recuperação na unidade de MF foi de 90%, enquanto que na unidade OI foi de 67% para atingir uma taxa global de recuperação de permeado do sistema de 60%.

CHON *et al.* (2013) investigaram um sistema municipal de recuperação de águas residuárias em escala piloto usando um sistema de coagulação combinado com filtração por discos (CC-FD), ultrafiltração (UF) e osmose inversa (OI) para investigar a remoção de contaminantes e mitigação da incrustação. O processo CC-FD foi capaz de remover os materiais particulados, diminuindo significativamente a incrustação da membrana de UF. O sistema foi eficaz de remover a maioria dos contaminantes, tornando a água de recuperação apta ao reúso.

ZHOU *et al.* (2012) investigaram a aplicação da ultrafiltração combinada com osmose inversa para tratamento avançado de águas residuárias. Foram feitos testes em escala real, nos quais o SDI₁₅ do efluente após a ultrafiltração foi de 1,8. No entanto, sua eficiência de remoção foi limitada pela incrustação da membrana. O sistema precisou ser lavado periodicamente para que fossem mantidas altas eficiências de remoção. Por fim, o efluente do sistema UF/OI pôde ser reutilizado como água de resfriamento para equipamento de caldeiras de baixa pressão.

WEI *et al.* (2012) avaliaram o potencial de incrustação, por meio do Índice de Densidade de Sedimentos (SDI_{15 min}) da água do mar em três condições diferentes: sem pré-tratamento, tratada por coagulação seguida de filtração de areia e coagulação seguida por microfiltração (MF). Os autores concluíram que o SDI pode ser usado de forma confiável para medir o potencial de incrustação da membrana e que o sistema que apresentou melhor desempenho foi a coagulação seguida por microfiltração. O sistema sem pré-tratamento apresentou pior desempenho.

HUANG *et al.* (2011) investigaram a eficácia do tratamento de efluente misto (esgoto e industrial) através da combinação de um tratamento biológico – *wetland* seguido de ultrafiltração e osmose inversa. Os resultados mostram que o tratamento biológico seguido pela ultrafiltração foi um pré-tratamento eficaz para o sistema de OI. Este pré-tratamento reduziu a carga sobre o sistema de OI e melhorou a qualidade da água. Após 61 dias de operação, apenas pequena incrustação foi encontrada na membrana OI, o que sugere que não há necessidade de limpeza química, e que a incrustação não afetará o funcionamento estável em longo prazo.

TAM *et al.* (2007) avaliaram o tratamento de águas contaminadas por MBR/OI e tratamento terciário por MF/OI para fins de reúso. Os desempenhos de ambos os

sistemas foram excelentes. Os sistemas de MBR e MF, por si só, não foram capazes de produzirem um efluente apto para reúso.

3.6 Reúso Industrial

A água é um bem de fundamental importância para a vida terrestre. A disponibilidade de água vem diminuindo, devido principalmente ao aumento de demanda e ao mau uso, pressionando os órgãos ambientais a impor normas mais severas que restrinjam seu uso. Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA), em 2010, as indústrias tiveram um uso consuntivo, ou seja, uso de água direto da fonte hídrica, de 17%, representando um consumo médio de 403,41 m³/s.

O consumo de água nas indústrias varia de acordo com o ramo de atividade industrial, capacidade produtiva, práticas operacionais, disponibilidade de água, etc. O ramo industrial define as atividades desenvolvidas pela empresa e determina o grau de qualidade da água a ser utilizada, podendo-se utilizar no processo produtivo vários tipos de água, com diferentes níveis de qualidade. Estes níveis de qualidade estão relacionados às características físicas, químicas e biológicas que a água apresenta.

Devido à alta demanda de água, é necessário aprimorar técnicas de tratamento baseadas no conceito de prevenção da poluição, além de adotar medidas que visem reduzir a captação. Assim, as indústrias impulsionadas pelo uso racional da água e ao constante aumento de competitividade do mercado mundial, buscam redução de custos de produção. Deste modo, o reúso de seus próprios efluentes, após um tratamento adequado, tem sido uma ótima alternativa do ponto de vista ambiental e econômico.

Devido à grande importância da água para sobrevivência e desenvolvimento da humanidade, o estabelecimento de normas se tornou necessário para utilização racional dos recursos hídricos pelos diversos segmentos da sociedade, especialmente pelo setor industrial. As leis sobre os recursos hídricos têm por objetivo diminuir os problemas de poluição ao meio ambiente, visando o bem estar da população e do meio ambiente.

A Lei nº 9.433, de 1997, conhecida como Lei das Águas, apresenta base legal para o uso racional de água e requisitos jurídicos para o reúso de água, como alternativa viável na preservação e conservação ambiental. A Lei tem como um de seus objetivos

“a utilização racional e integrada dos recursos hídricos, com vistas ao desenvolvimento sustentável”. Define também como conteúdo dos planos de recursos hídricos “as metas de racionalização de uso, aumento da quantidade e melhoria da qualidade dos recursos hídricos disponíveis” (ALMEIDA, 2011).

Além disso, a Lei das Águas cria mecanismos para cobrança pelo uso dos recursos hídricos, fazendo as indústrias tratarem o reúso como uma forma economicamente viável de utilização da água. A cobrança pelo uso do recurso hídrico visa reconhecer a água como um bem econômico e incentivar a sua racionalização, além de obter recursos financeiros para o financiamento dos programas e intervenções contempladas nos planos de recursos hídricos.

Depois da instituição da Lei das Águas, a legislação hídrica do Brasil passou a ser considerada uma das mais modernas quanto ao planejamento dos recursos hídricos. Além disso, abriu caminhos para a prática do reúso, como forma de utilização racional da água e preservação ambiental, que juntamente com uma aplicação específica, diminuiu o problema da escassez de água (ALMEIDA, 2011).

No Brasil, ainda não existe uma legislação para regulamentar e direcionar o reúso de águas residuárias. Porém, algumas leis incentivam, estabelecendo limites máximos de impureza para cada destino da água. Estes limites, chamados de padrões de qualidade, foram estabelecidos em 1986 pela Resolução nº20 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Apesar dos padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela Resolução, as regras não satisfazem os problemas que eventualmente possam aparecer no reúso de águas residuárias (MIERZWA, 2002; PASCHOLATO *et al.*, 2004).

A Resolução CONAMA nº430, de 2011, em seu artigo 27 estabelece: “As fontes potencial ou efetivamente poluidoras dos recursos hídricos deverão buscar práticas de gestão de efluentes com vistas ao uso eficiente da água, à aplicação de técnicas para redução da geração e melhoria da qualidade de efluentes gerados e, sempre que possível e adequado, proceder à reutilização”.

O reúso da água pode ser entendido como o processo pelo qual a água, tratada ou não, é reutilizada para os mesmos fins ou outros fins menos nobres. De acordo com a

Organização Mundial da Saúde (OMS), o reúso pode ocorrer de forma direta ou indireta, através de ações planejadas ou não planejadas, assim tem-se:

- Reúso Indireto: ocorre quando a água já usada, uma ou mais vezes para uso doméstico ou industrial, é descarregada nas águas superficiais ou subterrâneas e utilizada novamente a jusante, de forma diluída;
- Reúso direto: é o uso planejado e deliberado de efluentes tratados para certas finalidades como irrigação, uso industrial, recarga de aquífero e água potável;
- Reciclagem interna: é o reúso da água internamente em instalações industriais, tendo como objetivo a economia de água e o controle da poluição.

HESPANHOL (2008) avaliou os benefícios econômicos da prática do reúso pelas indústrias. Foi realizado um estudo envolvendo 2.311 indústrias paulistas levando-se em conta a cobrança pelo uso da água e pelo lançamento de efluentes, de acordo com a legislação paulista. O estudo demonstrou que 60% de reúso de efluente reduz substancialmente os custos associados à cobrança pelo uso da água. Este estudo comprova que além de ser uma prática ambientalmente correta, ela oferece vantagens econômicas, reduzindo os custos com produção.

LOBO (2004) listou as etapas que devem ser seguidas para implementação do projeto de reúso na indústria:

1. Definição dos principais usos de água na planta industrial e requisitos de qualidade;
2. Otimização das instalações existentes e a racionalização do uso de água;
3. Balanço de massa com a caracterização de todos os pontos de geração de efluentes de cada unidade do processo industrial;
4. Caracterização dos efluentes e avaliação da confiabilidade da estação de tratamento de efluentes;
5. Avaliação dos locais potenciais para reúso, ensaios de tratabilidade e legislação vigente;

6. Tratamentos adicionais necessários e estudo de modificações na ETE;

7. Análise da viabilidade técnica e econômica das rotas tecnológicas para reutilização e reciclagem de efluentes.

As formas potenciais de reúso de água na indústria são torres de resfriamento; caldeiras, lavagem de peças e equipamentos; irrigação de áreas verdes; lavagem de pisos e veículos; processo industrial, principalmente nas indústrias de papel, têxtil, plásticos, curtume, construção civil e petroquímica; lavagem de gases da chaminé; uso sanitário; proteção contra incêndios (MANCUSO *et al.* 2003).

As torres de resfriamento e caldeiras, geralmente, possuem consumo de água muito alto, desta forma, as indústrias que praticam o reúso procuram adequar seus efluentes para poder reaproveitá-los nesses equipamentos. A Tabela 3.11 descreve os parâmetros necessários para o aproveitamento da água em torres de resfriamento e caldeiras de alta pressão.

Tabela 3.11: Valores recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento e caldeiras (Adaptado de CROOK, 1996 apud OENNING & PAWLOWSKY, 2007).

Parâmetro	Água de resfriamento	Caldeiras		
		Baixa pressão (<10 bar)	Média pressão (10-50 bar)	Alta pressão (>50 bar)
Cloretos (mg/L)	500	200	200	-
SST (mg/L)	500	10	5	0,5
Dureza (mg/L)	100	350	1,0	0,07
Alcalinidade (mg/L)	350	350	100	40
pH	6,9 a 9,0	7-10	8,2-10	8,2-9,0
DQO (mg/L)	75	5	5	1
DBO (mg/L)	25	-	-	-
Turbidez (NTU)	50	-	-	-
Amônia (mg/L)	20	1	1	0,5

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem como objetivo descrever o efluente industrial utilizado na pesquisa, assim como o modo de operação dos reatores, detalhando todas as etapas e regimes de operação adotados. Os métodos analíticos para caracterização e monitoramento do sistema também estão descritos nesta seção. Além disso, esse capítulo apresenta a metodologia utilizada nos processos de separação por membranas.

4.1 Efluente Industrial

O efluente industrial utilizado neste estudo foi fornecido pela indústria química Bayer S/A, localizada no município de Belford Roxo, no estado do Rio de Janeiro. O efluente foi coletado no decantador primário da estação de tratamento da empresa, oriundo de todo processo fabril e sem nenhum tipo de tratamento secundário.

As amostras foram coletadas em bombonas de polietileno de 25 L. A frequência de coleta foi de 20 dias aproximadamente, sendo que em torno de 100 L de efluente eram coletados em cada remessa. O efluente coletado apresentou grande variabilidade de alguns parâmetros, devido às modificações sofridas pelo próprio processo industrial. As amostras foram acondicionadas e preservadas sob refrigeração a 4° C no Laboratório de Controle e Poluição das Águas - COPPE/UFRJ.

Antes de utilizar o efluente coletado, o efluente foi deixado decantar dentro das próprias bombonas, a fim de evitar a entrada de uma grande quantidade de sólidos no reator.

4.2 Unidade Experimental

Para o estudo de remoção de matéria orgânica e nitrogênio do efluente industrial empregado, foram utilizados dois reatores de leito móvel com biofilme (MBBR), dispostos em série, na configuração de pré-desnitrificação, exemplificada no item 3.3.1 (Revisão Bibliográfica).

A representação esquemática do sistema está apresentada na Figura 4.1.

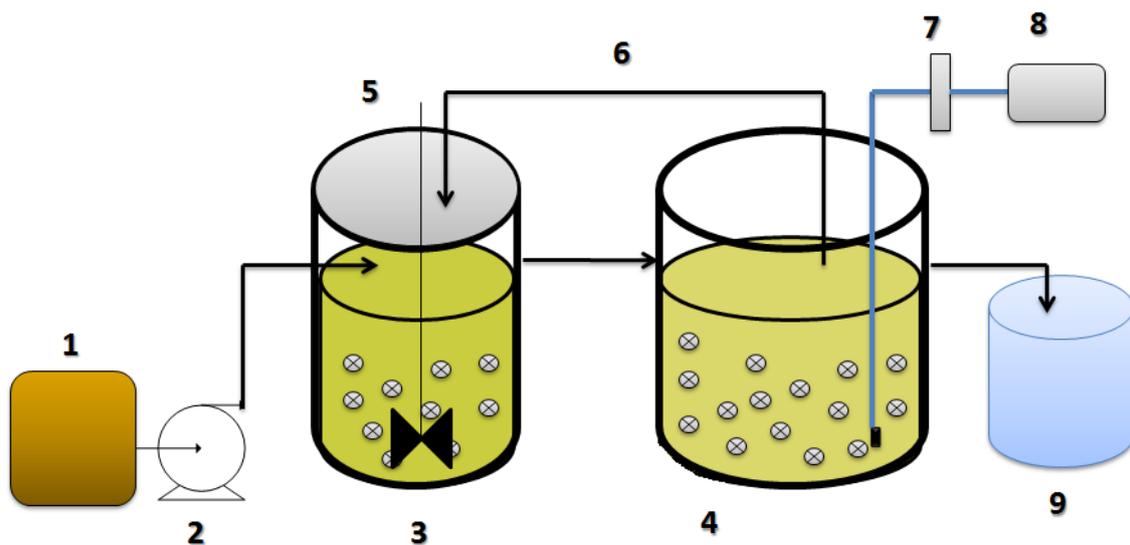


Figura 4.1– Representação esquemática do sistema de tratamento biológico: 1- Afluente, 2-Bomba peristáltica, 3-Reator Anóxico – MBBR₁(1 L), 4-Reator Aeróbio – MBBR₂ (2 L), 5-Gás nitrogênio, 6-Reciclo, 7-Rotâmetro, 8-Ar comprimido, 9-Efluente tratado.

Uma fotografia do sistema operacional está ilustrada na Figura 4.2.

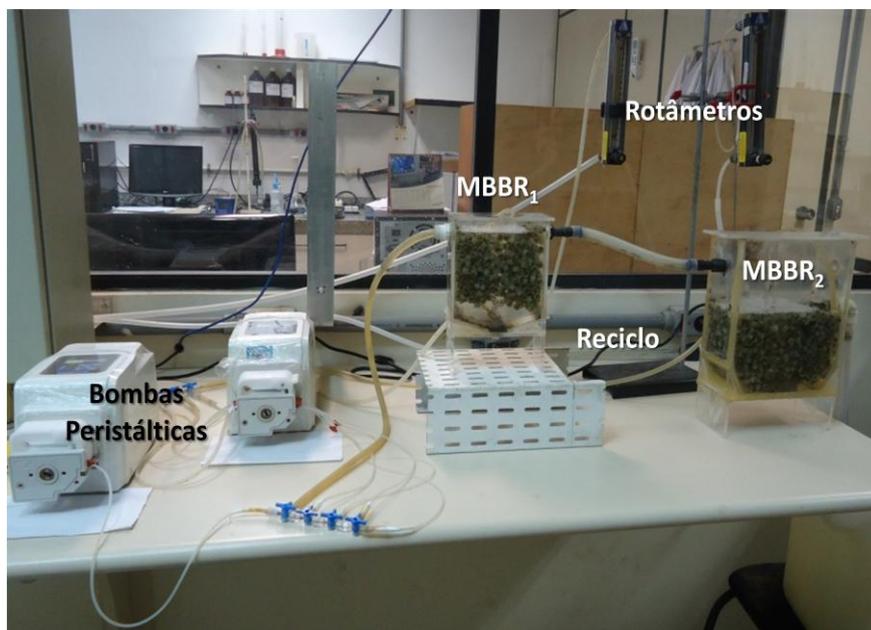


Figura 4.2 – Fotografia do sistema de pré-desnitrificação em escala de bancada.

A operação do sistema de pré-desnitrificação teve início em 27/11/2012 e funcionou continuamente por aproximadamente 410 dias. A razão de recirculação foi variada de acordo com a Tabela 4.1. Foram testadas 3 razões de recirculação distintas,

correspondentes aos regimes 1, 2 e 3. Além disso, essa tabela também apresenta as características dos regimes de operação, em função do aporte de carga orgânica volumétrica (COV), bem como a carga orgânica superficial (COS), calculada com base no volume reacional do reator MBBR1.

No início da operação do sistema, foi necessário um período para aclimação da comunidade microbiana ao efluente e colonização dos suportes pelos micro-organismos, sendo esse período denominado de *start-up*.

Tabela 4.1: Características dos regimes de operação do sistema de pré-desnitrificação

Regimes	Razão de Reciclo ¹	Tempo de op. (Dias)	COV (kg DQO/m ³ .dia) ²	COS (g DQO/m ² .dia) ²
1	200%	176	0,95±0,2	3,89±0,9
2	300%	91	0,95±0,3	3,20±0,9
3	400%	143	0,72±0,1	2,51±0,5

¹Relação percentual entre a vazão recirculara (do MBBR₂ para o MBBR₁) e vazão de alimentação do reator MBBR₁

²Cálculo realizado com base no volume reacional do reator MBBR₁

O sistema foi alimentado em regime contínuo utilizando uma bomba peristáltica de baixa vazão da marca LongerPump® modelo BT100-2J, com vazão constante em todos os regimes de operação, de aproximadamente 1,39 mL/min. O tempo de retenção hidráulica (TRH) global para o MBBR₁ foi de 12 horas e para o MBBR₂ foi de 24 horas.

A seguir, estão descritos com mais detalhes o funcionamento de cada biorreator.

4.2.1 MBBR₁ anóxico

O primeiro reator, denominado de MBBR₁ foi construído em acrílico em formato retangular, com dimensões de 17 cm de altura, 22 cm de largura e 5 cm de profundidade. O volume reacional do reator era de 1 L. A fração de enchimento de suportes dentro do biorreator foi de 50% em relação ao volume total do reator, com área disponível para o crescimento do biofilme de 250 m²/m³.

A agitação do reator anóxico foi feita pelo borbulhamento de um gás inerte (nitrogênio gasoso), a fim de promover a completa homogeneização do biorreator, além de garantir que a concentração de oxigênio dentro do reator fosse praticamente nula. Esse mecanismo de agitação foi necessário devido a difícil adaptação de um agitador em reator com dimensões reduzidas. Em sistemas em grande escala, convém o uso de agitadores para proporcionar condições anóxicas.

Para o borbulhamento de N_2 foi utilizado um difusor poroso tubular com diâmetro de 1,6 cm e comprimento de 3,2 cm, colocado na base do reator, sendo a vazão ajustada com auxílio de um rotâmetro. A vazão de nitrogênio foi de 1,5 L/min. A Figura 4.3 ilustra o reator anóxico (MBBR₁) durante o seu funcionamento.

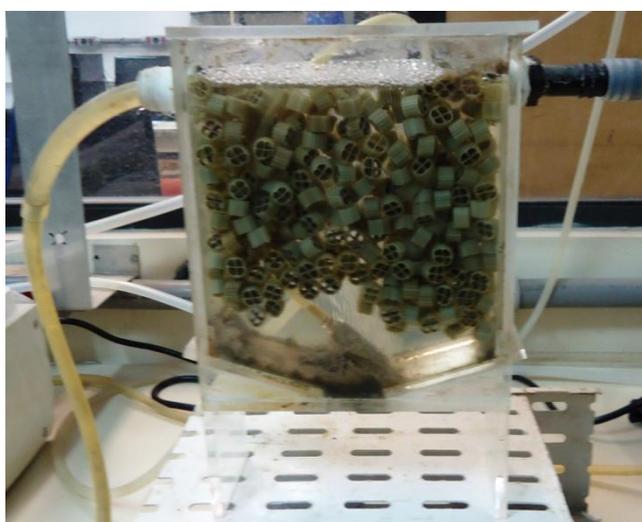


Figura 4.3 – Sistema MBBR₁ mantido em condições anóxicas.

4.2.2 MBBR₂ aeróbio

O segundo reator, denominado de MBBR₂, foi construído do mesmo modo que o MBBR₁, porém com dimensões maiores: 25,5 cm de altura, 21 cm de largura e 9,3 cm de profundidade. O volume total do reator era de 3 litros, embora o volume reacional empregado tenha sido de 2 litros. A fração de enchimento de suportes também foi similar à utilizada no primeiro reator, cerca de 50% em relação ao volume total do reator.

A homogeneização e agitação do reator foram feitas pela injeção de ar comprimido, por meio de um difusor poroso tubular de dimensões de 8,9 cm de

comprimento e 2,1 cm diâmetro. A vazão de ar comprimido foi controlada por um rotômetro e mantida em aproximadamente 4L/min. A Figura 4.4 mostra em detalhes uma fotografia do MBBR₂ durante a sua operação.



Figura 4.4 – Sistema MBBR₂ mantido em condições aeróbias.

Levando-se em consideração a área da seção transversal dos reatores, perpendicular à direção do fluxo de gás e a vazão de gás em cada reator, a velocidade ascensional de N₂ no MBBR₁ foi estimada em 8,17 m/h, enquanto a velocidade ascensional de ar no MBBR₂ foi estimada em 18,14 m/h.

4.2.3 Parâmetros e Frequência de análises

O acompanhamento dos parâmetros de entrada e saída do primeiro reator – MBBR₁ e do segundo reator MBBR₂, foi de grande importância para entender o funcionamento do sistema. Para tanto, foram utilizadas as principais análises de qualidade do efluente, como demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico dissolvido (COD), nitrogênio total, amônio, nitrito, nitrato e cloreto. A Tabela 4.2 descreve a frequência que estes parâmetros foram analisados ao longo da operação do sistema.

Tabela 4.2: Principais parâmetros analisados e frequência de análise.

Análise	Frequência
DQO	3 vezes por semana
COD	3 vezes por semana
Amônio	3 vezes por semana
Nitrato/Nitrito	3 vezes por semana
SST	2 vezes por mês
SSV	2 vezes por mês
Polissacarídeos Totais	2 vezes por mês
Proteínas Totais	2 vezes por mês
pH	Diária
Temperatura	Diária
Condutividade	Diária

4.2.4 Suporte

O suporte utilizado nesta pesquisa foi o Kaldnes K1, desenvolvido pela AnoxKaldnes®, o qual apresenta densidade de $0,95 \text{ g/cm}^3$. O diâmetro e o comprimento nominal são de 9,1 mm e 7,2 mm, respectivamente. A área específica superficial de adesão do biofilme (parte interna) é de $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$. A Figura 4.5 ilustra o suporte utilizado no MBBR₁ e no MBBR₂.



Figura 4.5 – Suporte K1 utilizado nos reatores MBBR₁ e MBBR₂

4.2.5 Inóculo

O inóculo usado para o período de partida (*start-up*) do sistema foi oriundo do sistema de lodos ativados da Estação de Tratamento de Esgoto Alegria, localizada no bairro do Caju, no município do Rio de Janeiro – RJ.

Para inoculação do sistema, foram utilizados cerca de 20 mL do lodo ativado concentrado. Assim, durante o período de aclimatação, ocorreu a colonização dos suportes pelos micro-organismos, formando o biofilme.

Em paralelo com a operação do sistema MBBR, foi cultivada uma cultura de micro-organismos nitrificantes em uma bombona de 50 L. Esta cultura foi alimentada com meio sintético contendo amônio como fonte de nitrogênio, sem adição de matéria orgânica, com o objetivo de obter um inóculo rico em bactérias nitrificantes. Conforme será mencionado no item Resultados e Discussão, esta cultura foi muito importante para o estudo, pois permitiu acelerar o processo de recuperação do sistema após problemas relacionados à sua capacidade nitrificante.

4.3 Teste de Nitrificação

O teste de nitrificação foi realizado para determinar a taxa de consumo de amônio (NH_4^+) ao longo do tempo no reator mantido sob aeração (MBBR₂).

Para a realização do teste, o MBBR₂ foi aerado por aproximadamente 1 hora sem alimentação para garantir que todo nitrogênio orgânico remanescente fosse hidrolisado a amônio. Caso a hidrólise ocorresse durante o teste, poderia influenciar nos cálculos da taxa de nitrificação, uma vez que amônio seria gerado continuamente no sistema. Este período de aeração sem alimentação também foi realizado para garantir que a concentração de amônio dentro do reator fosse próxima de zero.

Um pulso de 10 mL de uma solução com concentração de 29,44 g/L de cloreto de amônio (NH_4Cl) foi introduzido no reator com objetivo de se manter no reator uma concentração inicial próxima de 50 mgN- NH_4^+ /L. As amostras foram coletadas no instante zero e depois em intervalos pré-definidos, sendo filtradas em membrana de 0,45 µm. A concentração de amônio foi determinada ao longo do tempo para se obter a taxa volumétrica de consumo desse substrato. Foi utilizada a concentração de SSV do MBBR₂ obtida na semana de realização do teste para calcular a taxa específica de consumo de amônio. O teste foi repetido para todos os três regimes operacionais.

4.4 Teste de Desnitrificação

O teste de desnitrificação teve como objetivo a obtenção da taxa de consumo (redução) de nitrato (NO_3^-). Para este teste, foi introduzido um pulso de 10 mL de uma

solução com concentração de 6,85 g/L de nitrato de sódio (NaNO_3) no reator anóxico (MBBR_1) para que fosse obtida uma concentração inicial de aproximadamente 50 mgN/L. Subsequentemente, foram coletadas amostras no instante zero (inicial) e depois em intervalos de tempo pré-definidos. A duração do teste foi de 5 horas. Todas as amostras retiradas do reator anóxico foram filtradas em membrana de 0,45 μm . A fonte de carbono necessária para a desnitrificação foi suprida introduzindo-se no reator cerca de 500 mL de efluente bruto, de modo que a razão C/N inicial fosse de no mínimo 3 mg-DQO/mg-N, podendo variar conforme o regime analisado. As concentrações de nitrito e nitrato foram determinadas ao longo do tempo. Para o cálculo da taxa específica de desnitrificação, levou-se em consideração a concentração de SSV do MBBR_1 obtida na semana do teste. O teste de desnitrificação foi realizado nos três regimes testados, porém, por causa de um problema no cromatógrafo de íons não foi possível fazer as análises dos regimes 2 e 3.

4.5 Ensaio de Toxicidade por bioluminescência

Este procedimento utiliza a bactéria marinha *Vibrio Fischeri* como organismo teste. O procedimento consiste em expor as bactérias a uma escala de concentração da amostra. A amostra foi colocada em contato com as bactérias, e se mediu a redução da intensidade da luz emitida pelas bactérias comparadas ao padrão. A mudança na emissão da luz e a concentração da amostra produzem uma relação dose/resposta. Os resultados foram normalizados e o CE50 (concentração que produz uma redução de 50% na emissão de luz) foi calculado.

Foram feitas diluições das amostras equivalentes a 45%, 22,5%, 11,25% e 5,63%. Em seguida, adicionou-se as bactérias às amostras com diferentes diluições, permanecendo em contato por 15 minutos. Depois foi comparada a diferença de luz emitida pelas amostras e pelo branco. Para leitura da luminescência foi usado um espectrofotômetro da marca Microtox® M500. As análises foram realizadas em duplicata.

Os dados foram registrados e processados por um programa de computador MicrotoxOmni, que se baseia numa curva de regressão linear a partir do efeito gama

(razão entre a luz perdida e a luz remanescente) das concentrações de amostras analisadas.

Os resultados foram expressos como CE50 (Concentração Efetiva Mediana), que representa a concentração do agente tóxico que causa efeito agudo, neste caso perda de luminescência a 50% dos organismos-teste num determinado período de exposição. A CE50 é inversamente proporcional a unidade tóxica (UT).

4.6 Processos de Separação por Membranas (PSM)

Os processos de separação por membranas foram aplicados para avaliar a qualidade final do efluente. O efluente utilizado nos testes foi o da saída do sistema biológico.

4.6.1 Microfiltração (MF)

O sistema de microfiltração foi utilizado como pré-tratamento para o módulo de osmose inversa.

O sistema de microfiltração de bancada compreendeu um tanque de alimentação, medidor de vazão, medidor de pressão e o módulo de membrana. O esquema do sistema de microfiltração está apresentado na Figura 4.6, e uma fotografia do sistema de bancada está apresentada na Figura 4.7. O sistema opera em bateladas, e a corrente de concentrado retorna ao tanque de alimentação.

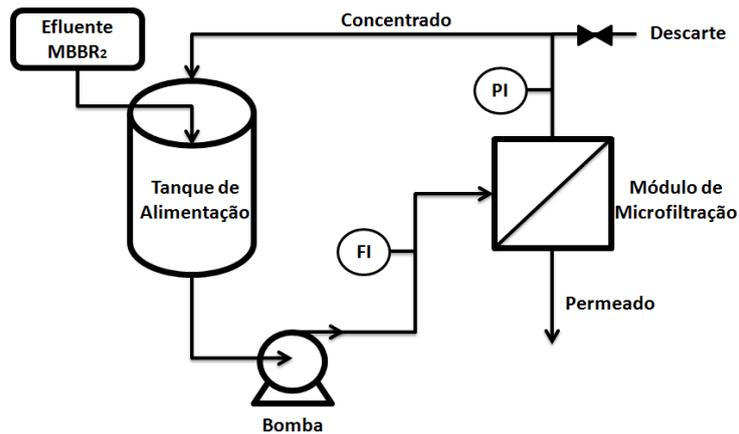


Figura 4.6 – Representação esquemática do sistema de microfiltração em escala de bancada utilizado no teste de permeação e no tratamento do efluente proveniente do tratamento biológico.

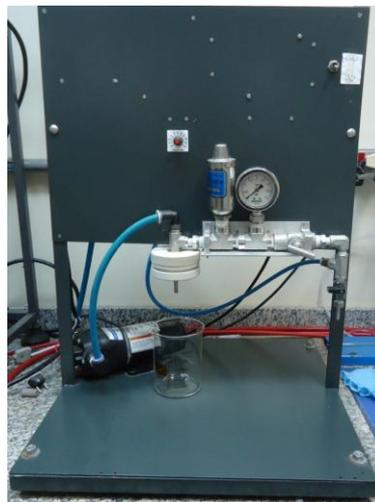


Figura 4.7 – Fotografia do sistema de microfiltração em escala de bancada.

Na célula de permeação foi utilizada uma membrana comercial polimérica de nitrato de celulose com porosidade de 0,45 μm e diâmetro de 47 mm. O teste foi feito com efluente proveniente do tratamento biológico.

Após a microfiltração, foram analisados os parâmetros de condutividade, SST, SSV, DQO, turbidez e cor, com o objetivo de se obter a qualidade do efluente antes e após a microfiltração.

4.6.2 SDI – Índice de Densidade de Sedimentos

O ensaio para determinação do SDI é padronizado e descrito pela norma ASTM D 4189-82 (2002) e tem como objetivo avaliar o potencial de incrustação da membrana de osmose inversa, permitindo identificar a necessidade de um pré-tratamento antes do módulo de osmose inversa. Assim, foram determinados o SDI do efluente da saída do sistema biológico e o efluente após a microfiltração.

A unidade é a mesma utilizada para os testes de microfiltração apresentada nas Figuras 4.6 e 4.7. O ensaio consiste na determinação de tempo necessário para filtração de um volume fixo (100 mL) de efluente, em membrana comercial de 0,45 µm de diâmetro de poro.

Três intervalos de tempo são anotados: o primeiro intervalo (t_i) é o tempo necessário para a coleta dos primeiros 100 mL de permeado, o segundo intervalo de tempo (T) é um intervalo pré-estabelecido na literatura (5, 10 ou 15 minutos). O terceiro intervalo (t_f) é o tempo necessário para a coleta dos últimos 100 mL de permeado. O tempo (T) padronizado e utilizado foi de 15 minutos. Desta forma, o SDI pode ser determinado, conforme a Equação 4.1:

$$SDI = \frac{100 \times \left(1 - \frac{t_i}{t_f}\right)}{T} \quad (4.1)$$

Onde:

t_i – Tempo inicial requerido para coletar um determinado volume;

t_f – Tempo final requerido para coletar um determinado volume;

T – Intervalo de tempo até a medição de t_f (SDI_{15})

O procedimento consiste, primeiramente, em fazer a compactação da membrana utilizando água destilada, a fim de evitar que o adensamento ocorra durante o teste e também para retirar impurezas do sistema. O sistema foi alimentado com 750 mL de amostra, e a pressão foi regulada para 2,1 bar. No tempo inicial de operação ($t = 0$), cronometrou-se o tempo necessário para se permear 100 mL de amostra, e após 15 minutos, mantendo o sistema nas mesmas condições de operação, cronometrou-se o

tempo requerido para permear os mesmos 100 mL. A corrente de concentrado, assim como a de permeado, foi recirculada para o tanque de alimentação durante o experimento.

4.6.3 Osmose Inversa (OI)

Realizaram-se os testes de osmose inversa com o objetivo de investigar a qualidade do efluente requerido para torná-lo apto ao reúso, avaliando a rejeição a sais de baixa massa molar. O efluente utilizado nesta etapa foi aquele submetido à microfiltração.

O sistema de osmose inversa de bancada, utilizado para os testes está representado nas Figuras 4.8 e 4.9, nas quais estão ilustradas a representação esquemática do sistema e a foto do sistema de bancada, respectivamente.

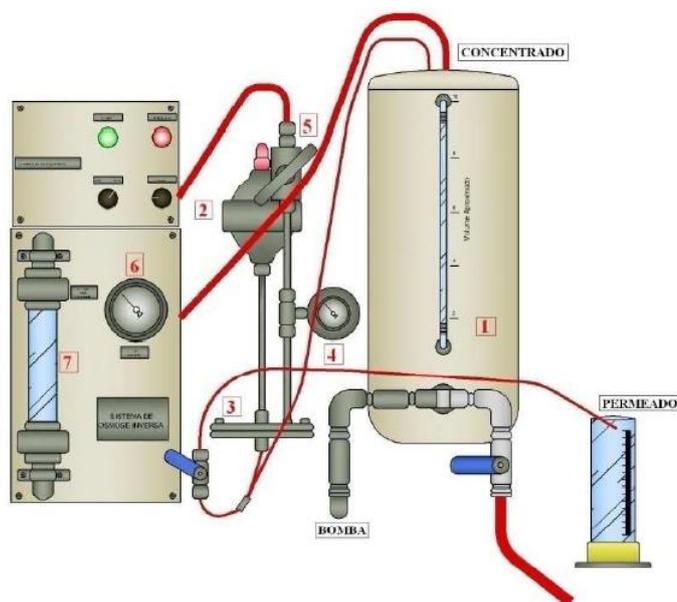


Figura 4.8 – Representação esquemática do sistema: 1 – tanque de alimentação, 2 – acumulador de pressão, 3 – célula de permeação, 4 – manômetro, 5 – válvula de controle de pressão, 6 – termômetro, 7 – rotâmetro (Fonte: Dias, 2010).



Figura 4.9 – Fotografia do sistema de bancada de osmose inversa.

A alimentação do sistema ocorreu a partir de um tanque de polipropileno com 10 litros de capacidade. O efluente foi bombeado para o sistema por meio de uma bomba diafragma de alta pressão da Hydra-cell. Um acumulador de pressão da marca ES metal, modelo HY-AV-A1-21N, foi utilizado após a bomba para evitar oscilações. A pressão foi controlada por um manômetro.

Os testes foram realizados utilizando-se a membrana comercial de osmose inversa FILMTEC BW30-2540, fabricada pela *Dow Chemical Company*, a qual, segundo o fabricante, apresenta uma camada seletiva de poliamida. As condições operacionais de trabalho estão descritas na Tabela 4.4, fornecida pelo fabricante.

Tabela 1.3: Condições operacionais de trabalho da membrana FILMTEC BW30-2540

Parâmetros	Limite operacional
Temperatura máxima de operação (T_{\max})	45 ° C
Pressão máxima de operação (P_{\max})	41 bar
pH	2 – 11
SDI ₁₅ máximo	5
Tolerância ao cloro livre	< 0,1 mg/L
Rejeição Salina	99,5%

No processo de Osmose Inversa avaliaram-se as correntes de alimentação e permeado, em termos de turbidez, condutividade, carbono orgânico total (COT), carbono inorgânico (CI) e nitrogênio total (NT).

4.6.3.1 Fluxo de permeado

Foram realizados quatro testes de fluxo de permeado variando-se a pressão para cada teste. O fluxo foi acompanhado durante um período de 25 horas para as pressões de 15 bar, 20 bar e 25 bar. Na pressão de 30 bar, a queda do fluxo de permeado foi acompanhada por 100 horas, sendo denominado de teste de longa duração.

O teste de permeação de longa duração teve como objetivo avaliar o efeito da formação de biofilme (bioincrustação) na membrana de osmose inversa, no qual é observada a variação do fluxo ao longo do tempo e, principalmente, se mesmo com um longo período de operação, o fluxo se estabilizaria.

A formação do biofilme também foi investigada para os testes de 25 horas. Para observar a formação do biofilme, procedeu-se à microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas membranas dos testes.

Nestes testes, 4 litros de efluente proveniente da etapa de microfiltração foram usados. O fluxo de permeado foi monitorado por 25 horas de operação nas pressões de 15 bar, 20 bar e 25 bar e 100 horas de operação na pressão de 30 bar.

4.6.3.2 Rejeição

Nos testes realizados, avaliou-se a rejeição da membrana de osmose inversa ao carbono orgânico total, ao carbono inorgânico, ao nitrogênio e aos sais nas diferentes condições de operação investigadas. Este teste teve como objetivo, avaliar a diferença da rejeição da membrana em função da pressão aplicada. A rejeição foi calculada a partir da Equação 4.2:

$$R (\%) = \frac{C_a - C_p}{C_a} \times 100 \quad (4.2)$$

Onde: R é a rejeição (em percentagem), C_a é a concentração de alimentação (mg/L) e C_p é a concentração de permeado (mg/L).

4.7 Métodos Analíticos

Para quantificar os parâmetros de qualidade do afluente e efluente do sistema MBBR foram utilizadas diferentes metodologias e equipamentos, os quais estão descritos a seguir.

4.7.1 Demanda Química de Oxigênio – DQO

Este parâmetro mede a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica, biodegradável ou não, por um agente químico oxidante forte como o Dicromato de Potássio, em meio ácido (H_2SO_4).

Procedeu-se a determinação da DQO solúvel (filtrada) e total (filtrada + particulada), posteriormente, verificou-se que, devido ao fato do conteúdo de sólidos no sistema ser pequeno, por conta da pré-sedimentação do efluente bruto, não havia diferença significativa entre a DQO solúvel e total, desta forma procedeu-se somente à análise de DQO total.

Para determinação da DQO, utilizou-se o método colorimétrico 5220 do *Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater* (APHA, 2005). O método consiste no uso de 2 mL de amostra, adicionado em tubos DQO-Hach, com 1,2 mL de solução de dicromato de potássio, sulfato de mercúrio e ácido sulfúrico, denominada de solução digestora, e 2,8 mL de solução de composta por sulfato de prata e ácido sulfúrico, denominada de solução catalítica. Os tubos foram colocados em digestores de DQO, cuja temperatura de reação foi de 150°C, durante 2 horas. Após a reação, os tubos foram resfriados à temperatura ambiente para posterior leitura da absorbância em espectrofotômetro da HACH, modelo DR/2800, a 420 nm.

A absorbância foi convertida em DQO (mgO_2/L) por meio de uma curva de calibração, preparada com padrão de biftalato de potássio. Esta análise foi realizada em triplicata.

4.7.2 Carbono Orgânico Dissolvido - COD

A medida do Carbono Orgânico Total (COT) é uma forma direta de mensurar a quantidade de carbono orgânico da amostra, diferentemente da DQO que analisa de forma indireta a matéria orgânica. Neste estudo, foi utilizado para análise, o efluente microfiltrado em membrana porosa de nitrato de celulose com diâmetro de poro de 0,45 µm e diâmetro de 47 mm. Sendo assim, o que efetivamente foi determinado foi o Carbono Orgânico Dissolvido (COD). Esta análise possui grande importância devido à sua rapidez e ao seu alto grau de precisão e confiabilidade.

O equipamento analisa o carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI), e, pela diferença, obtém-se o carbono orgânico total. O carbono total é determinado via oxidação catalítica à temperatura de 680°C, na qual os componentes da amostra são convertidos a dióxido de carbono, e posteriormente detectados pelo equipamento. A medida do carbono inorgânico (CI) consiste na detecção do carbono originado de carbonatos, hidrogenocarbonatos, e dióxido de carbono dissolvido. Com a acidificação das amostras para valores de pH menores do que 3, todos carbonatos são convertidos a dióxido de carbono (CO₂), sendo volatilizados por arraste de ar e então detectados.

4.7.3 Nitrogênio Amoniacal (Amônio – NH₄⁺-N)

A concentração de nitrogênio amoniacal foi quantificada a partir do método colorimétrico de Nessler. Este método de ensaio é padronizado pela NBR 10560 – Águas: Determinação de Nitrogênio Amoniacal Métodos de Nesslerização, Fenato e Titulométrico (1988) da ABNT.

Para este método, utiliza-se 5 mL de amostra em tubos HACH, e adiciona-se 0,1 mL do reagente de Nessler. Este reagente é preparado dissolvendo-se 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 de 160 g de NaOH em 700 mL de água destilada e avolumando para 1L. Deixa-se decantar o precipitado por alguns dias antes de utilizar o reagente. A leitura da absorbância é feita em um espectrofotômetro HACH, modelo DR/2800, a 425 nm.

A amostra foi previamente filtrada em membrana de nitrato de celulose com diâmetro de poro de 0,45 µm, e as análises foram feitas em triplicata.

4.7.4 Nitrato (NO_3^-) e Nitrito (NO_2^-)

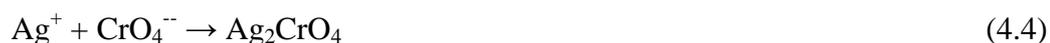
A quantificação de nitrato (NO_3^-) nas amostras foi feita por meio de um Cromatógrafo de íons da marca Dionex modelo ICS90. Um volume de 200 µL de amostra foi injetado manualmente, através de seringas. Os tempos de retenção do nitrato e do nitrito na coluna de troca iônica foram de 8,5 e 10 min, respectivamente. A aquisição de dados foi obtida por meio do software *Chromeleon* (Dionex). As análises foram feitas em duplicata.

4.7.5 Nitrogênio Total (NT)

A quantidade de nitrogênio total das amostras foi medida pelo analisador de TNM – 1, da marca Shimadzu, acoplado ao analisador de Carbono Orgânico Total, modelo TOC- V_{CPN} que é controlado por computador compatível e software em ambiente Windows da Shimadzu. São determinados simultaneamente CT, CI e NT. O funcionamento do equipamento se baseia no método quimiluminescente (APHA, 2005), no qual a amostra é injetada em um forno onde sofre combustão catalítica a 720°C. A pirólise oxidativa causa a conversão de nitrogênio em óxido nítrico e o sinal é detectado pelo analisador de quimiluminescência.

4.7.6 Cloreto

O método utilizado para quantificação dos íons cloreto foi o de Mohr, no qual foi feita uma titulação utilizando uma solução com íons cloreto com uma solução padrão de nitrato de prata, empregando como indicador o cromato de potássio. Quando a precipitação do cloreto for completa, o primeiro excesso de íons de prata reage com íons de cromato, conforme as reações, descritas pelas Equações (4.3) e (4.4), formando um precipitado de cromato de prata, cuja cor é avermelhada.



Assim, 50 mL de amostra foram adicionados em um erlenmeyer de 250 mL, acrescentando 1 mL do indicador K_2CrO_4 e titulou-se com o nitrato de prata 0,0141 N, até o ponto de viragem. O volume gasto foi anotado. Para o cálculo da concentração de cloreto utilizou-se a Equação 4.5.

$$\text{Cl}^- = \frac{(A-B).N.35450}{\text{mL (amostra)}} \quad (4.5)$$

A = volume (mL) de solução de AgNO_3 gasto na amostra

B = volume (mL) de solução de AgNO_3 gasto no branco

N = Normalidade de AgNO_3

4.7.7 Temperatura e pH

Para determinação do pH foi utilizado o método potenciométrico, usando-se um aparelho da marca Digimed, modelo DM-23, previamente calibrado com os padrões de pH 4,01 e 6,86. Este método baseia-se na formação de um potencial elétrico através da parede do eletrodo de vidro seletivo ao íon hidrogênio. Assim, o eletrodo mede a diferença de potencial (DDP) oriunda de um potencial de difusão do íon hidrogênio. A diferença de concentração hidrogeniônica entre o interior do eletrodo e a amostra gera o potencial de difusão.

A temperatura foi medida no mesmo aparelho, sendo expressa em graus Celsius (°C).

4.7.8 Condutividade

A condutividade do efluente foi medida utilizando-se um condutivímetro da marca Digimed, modelo DM32, com faixa de detecção de 0 a 20 mS/cm, conforme o método 2510 (APHA 2005).

4.7.9 Caracterização Microscópica

A biomassa aderida ao suporte foi observada através do microscópio óptico da marca Boeco Germany modelo BM – 800, acoplado a câmera HDCE – X5, e com o auxílio do software *Image Driving* foi possível transferir as imagens diretamente para o computador.

A biomassa foi retirada manualmente do suporte com o auxílio de um pinça, e foi transferida para uma lâmina para observação ao microscópio.

4.7.10 Polissacarídeos (PS)

A concentração de polissacarídeos totais aderidos ao biofilme foi determinada por meio do método colorimétrico fenol-ácido sulfúrico, proposto por DUBOIS *et al.* 1956. A mudança da cor da solução é medida na região do visível e é proporcional à quantidade de polissacarídeos presentes na amostra. A concentração de polissacarídeos totais foi determinada por espectrofotometria em comprimento de onda de 490 nm, utilizando-se uma curva padrão de glicose.

Os polissacarídeos totais da biomassa aderida ao suporte foram mensurados a partir da retirada completa das células presentes nos suportes. Foram utilizados dois suportes de cada reator, colocados em tubo falcon de 15 mL. Foram adicionados 5 mL de NaOH 1N e então colocou-se o tubo em banho-maria a 100°C por aproximadamente 5 minutos. As amostras foram centrifugadas e filtradas em membranas de nitrato de celulose, com diâmetro de poro de 0,45 µm. A análise foi feita em triplicata. A concentração de polissacarídeos totais foi determinada levando-se em consideração o número total de suportes no reator e o seu volume.

4.7.11 Proteínas (PT)

A determinação das proteínas foi feita pelo método de BRADFORD (1976), e se baseia na interação entre o reagente “*Coomassie Brilliant Blue*” BG-250 e

macromoléculas de proteínas. A reação absorve luz fortemente em 595 nm, na qual é feita a leitura de absorbância. O padrão utilizado foi a albumina de soro bovino.

O procedimento de lise da biomassa contida no suporte foi igual ao usado para análise de polissacarídeos. A leitura da absorbância foi feita em espectrofotômetro HACH, modelo DR2800. As análises foram realizadas em triplicata. A concentração de proteínas foi determinada levando-se em consideração o número total de suportes no reator e o seu volume.

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

Os sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) da biomassa não aderida aos suportes foram determinados de acordo com os métodos 2540 D e 2540 E (APHA, 2005).

Os sólidos aderidos totais (SAT) e sólidos aderidos voláteis (SAV) referentes à biomassa aderida ao suporte foram determinados da seguinte forma: foram retirados 3 suportes de cada reator e a biomassa foi removida com o auxílio de 10 mL uma solução de NaOH 1N, aquecido a 100°C por 5 minutos. A amostra foi seca na estufa a 105°C por 24 horas, sendo possível se obter o peso seco da amostra, isto é, o SAT mais os sólidos referentes ao NaOH utilizado. Após a pesagem, a amostra foi incinerada a 560°C, e após o resfriamento no dessecador, pesou-se novamente o material, para o posterior cálculo de SAV. As Equações 4.6 e 4.7 descrevem os cálculos para obtenção de SAT e SAV por suporte.

$$SAT = \frac{P_{estufa} - P_{NaOH}}{n} \quad (4.6)$$

$$SAV = \left(\frac{P_{Mufla} - P_{NaOH}}{n} \right) - \left(\frac{P_{estufa} - P_{NaOH}}{n} \right) \quad (4.7)$$

Onde,

P_{estufa} = Massa líquida da amostra após a estufa

P_{mufla} = Massa líquida da amostra após a mufla

P_{NaOH} = Massa líquida da alíquota de solução de NaOH utilizada na análise

n = Número de suportes utilizados na análise

Para obtenção da concentração de SAT e SAV nos reatores, foi feita uma extrapolação com base na quantidade total de suportes presentes em cada reator, levando-se em consideração o volume do respectivo reator. Esta análise foi realizada em duplicata.

4.7.13 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para observar o biofilme aderido a membranas de osmose inversa foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI Company Quanta 200 com detector ETD e corrente na faixa de 90 - 100 μ A, sob alto vácuo. Na etapa de preparação das amostras para visualização por MEV, as amostras do biofilme foram desidratadas com a imersão em soluções de etanol absoluto, com concentrações crescentes até 100% (10, 25, 40, 50, 70, 80, 90 e 100%), sendo em seguida secas e metalizadas (banho de ouro). Finalmente, a sua superfície foi visualizada através por meio do MEV.

4.8 Procedimento de Cálculo

4.8.1 Eficiência de remoção de DQO, COD, amônio e nitrogênio

A eficiência de remoção (η) de DQO, COD, amônio e nitrogênio do sistema de pré-desnitrificação, obtida no MBBR₁ e no MBBR₂ foi calculada conforme a Equação 4.8.

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (4.8)$$

Onde C_i é a concentração dos parâmetros de entrada do reator (MBBR₁ ou MBBR₂) e C_f é a concentração dos parâmetros de saída do reator (MBBR₁ e MBBR₂).

4.8.2 Balanço de Nitrogênio

O balanço de nitrogênio foi realizado a partir das espécies nitrogenadas analisadas: nitrogênio total (N), amônio ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), nitrito ($\text{NO}_2\text{-N}$), nitrato ($\text{NO}_3\text{-N}$). A partir destas espécies, foi possível estimar a quantidade de nitrogênio orgânico (N_{org}) presente em cada etapa do processo (Equação 4.9).

$$[\text{N}_{\text{org}}] = [\text{N}] - [\text{NH}_4^+\text{-N}] - [\text{NO}_2\text{-N}] - [\text{NO}_3\text{-N}] \quad (4.9)$$

A fração contendo amônio e nitrogênio orgânico corresponde ao NKT (Equação 4.10), que é teoricamente é fração que pode ser oxidada a nitrato pela nitrificação.

$$\text{NTK} = [\text{NH}_4^+\text{-N}] + [\text{N}_{\text{org}}] \quad (4.10)$$

4.8.3 Carga orgânica volumétrica (COV) e carga orgânica superficial (COS)

O dimensionamento de um reator pode ser dado por carga orgânica volumétrica COV. Este parâmetro é calculado conforma a Equação 4.11:

$$\text{COS} = \frac{Qa \cdot Sa}{V} \quad (4.11)$$

Onde, Q é a vazão de afluente (m^3/dia), Sa é a concentração de substrato no afluente ($\text{kg DQO}/\text{m}^3$) e V é o volume total do reator. Porém em sistemas com biofilme, como o MBBR, é comum se utilizar o conceito de carga orgânica superficial (COS) para dimensionamento de reatores. Esse parâmetro é expresso pela Equação 4.12:

$$\text{COS} = \frac{Qa \cdot Sa}{A} \quad (4.12)$$

Onde Q é a vazão de afluente (m^3/dia), S é a concentração de substrato no afluente ($\text{g DQO}/\text{m}^3$) e A é a área superficial para crescimento do biofilme, que é calculada multiplicando-se a área superficial especifica para crescimento do biofilme (m^2/m^3), fornecida pelo fabricante do suporte, pelo volume do reator (m^3). Esse parâmetro normalmente é expresso em $\text{g DQO}/\text{m}^2.\text{dia}$.

4.8.4 Taxa específica de desprendimento (t_d)

A taxa específica de desprendimento do biofilme foi calculada de acordo com a Equação 4.14, a qual leva em consideração a concentração de biomassa aderida ao biofilme a e concentração de biomassa em suspensão.

$$t_d = \frac{Q_a \cdot SSV}{V \cdot (SAV + SSV)} \quad (4.14)$$

4.8.5 Tempo de retenção de células (θ)

O tempo de retenção celular ou idade do lodo foi calculado a partir da Equação 4.15.

$$\theta = \frac{V \cdot (SAV + SSV)}{Q_a \cdot SSV} \quad (4.15)$$

Onde, V é o volume do reator (L) e Q é a vazão (L/dia).

4.8.6 Quantidade de biomassa (X)

A quantidade de biomassa no reator foi calculada empregando-se a Equação 4.16.

$$X = \frac{SAV}{V \cdot a} \quad (4.16)$$

Onde, a é a área superficial específica do suporte (m^2/m^3).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização do efluente industrial empregado nos experimentos, da operação dos reatores biológicos (MBBR) e dos testes referentes aos processos de separação por membranas – Microfiltração (MF) e Osmose Inversa (OI).

5.1 Caracterização do Efluente Industrial

A identificação e caracterização do efluente são de fundamental importância para a compreensão do tratamento proposto, bem como para avaliar a possibilidade de reúso do mesmo. Os principais parâmetros de qualidade do efluente adotados foram: Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH, Turbidez, Condutividade, Amônio (Nitrogênio amoniacal), Nitrogênio Total, Cloreto, Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV).

Durante todo período de operação do sistema biológico foram realizadas coletas mensais de quatro bombonas de 20 litros. As caracterizações do efluente foram realizadas regularmente, uma vez que sua composição pode variar ao longo do tempo. Todas as caracterizações foram realizadas nas dependências do Laboratório de Controle de Poluição das Águas – LabPol.

A Tabela 5.1 apresenta a faixa de valores referentes aos parâmetros analisados durante a pesquisa.

Tabela 5.1: Caracterização do Efluente Industrial

Parâmetro	Unidade	Valor
COD	mg/L	83 – 252
DQO	mg O ₂ /L	240 – 728
pH	-	7,6 – 9,12
Turbidez	NTU	9,2 - 25,3
Condutividade	mS/cm	17 - 25
Nitrogênio Total	mg/L	10 – 247
Cloreto	mg/L	3729 – 6593
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	193 – 875
Sólidos Suspensos Voláteis	mg/L	55 – 751
Amônio	mg/L	13 – 46

Como pode ser observado, o efluente industrial apresentou concentração salina, expressa em termos de cloreto, relativamente elevada. A salinidade é considerada um dos maiores fatores de estresse nas plantas de tratamento de efluente, pois afeta adversamente a atividade microbiana. Além disso, durante todo o período operação, as diferentes remessas de efluente coletadas apresentaram grande variação em sua composição, indicada pela significativa faixa de variação dos parâmetros indicados na Tabela 5.1.

5.2 Tratamento Biológico

O tratamento biológico foi realizado em um sistema cuja configuração foi a de pré-desnitrificação, a qual foi composta de um reator mantido em condições anóxicas (MBBR₁) e outro em condições aeróbias (MBBR₂). O MBBR₁ era responsável pela desnitrificação combinada com estabilização anóxica da matéria orgânica, enquanto o

MBBR₂ foi responsável pela nitrificação e estabilização aeróbia da matéria orgânica remanescente do primeiro reator.

A operação do sistema foi dividida em três regimes distintos, para os quais a razão de reciclo apresentou valores de 200% (Regime 1), 300% (Regime 2) e 400% (Regime 3) em relação à vazão de alimentação. Os primeiros dias de operação do reator (em torno de 40 dias) foram caracterizados pelo crescimento da biomassa nos meios de suporte (período de partida ou *start-up*).

Em todos os regimes, o sistema foi mantido a temperatura ambiente 25 °C ± 4 °C. Além disso, quando o efluente industrial apresentava valores de pH de 7,5 a 8, não se fez necessário a correção de pH na bombona de alimentação, pois a nitrificação tende a diminuir o pH, e o pH resultante se manteve em valores dentro dos recomendados pela literatura (METCALF & EDDY, 1991, WIESMANN *et al.*, 2007). Quando necessário, o pH era corrigido com solução ácida de HCl 1M ou solução básica de NaOH 1M.

Para evitar a presença de oxigênio dissolvido (OD) e manter condições anóxicas no MBBR₁, foi utilizado nitrogênio gasoso (N₂), o qual foi borbulhado continuamente para promover agitação e homogeneização do sistema. O oxigênio dissolvido advindo do reator aeróbio pode afetar a remoção de nitrogênio do sistema de pré-desnitrificação, desta forma procedeu-se a sua medida regularmente, a qual foi mantida em valores próximos de zero.

A vazão de ar utilizada no MBBR₂ foi suficientemente capaz de promover boa agitação dos suportes no reator. A concentração de oxigênio dissolvido (OD) dentro de reator foi sempre próximo a 6,0 mgO₂/L, fazendo com que o OD não fosse limitante no processo de nitrificação. Além disso, a alta intensidade de aeração propiciou a manutenção de um fino biofilme, ideal para evitar limitações de difusão de substrato para o interior do biofilme, além de evitar entupimento do suporte.

5.2.1 Remoção da matéria orgânica

No início de operação do sistema, período compreendido entre os 40 primeiros dias, foi observada a formação do biofilme. Nesse período, a eficiência de remoção de

matéria orgânica, evidenciada pela DQO, foi aumentando gradativamente, até atingir eficiência de remoção superior a 80%. Apesar da grande variabilidade na DQO Total e dissolvida do afluente, durante o decorrer de operação do sistema a concentração efluente de DQO (total e dissolvida) apresentou-se quase que invariável, em baixos valores.

Nessas condições, pode-se supor que os micro-organismos que colonizaram o biofilme estavam bem adaptados às variações da carga orgânica oriundas da composição variável do efluente industrial. A Figura 5.1 apresenta a DQO de entrada e saída ao longo do período de operação, bem como a sua eficiência de remoção. A maior eficiência de remoção de DQO foi em torno de 97% para os 3 regimes operados.

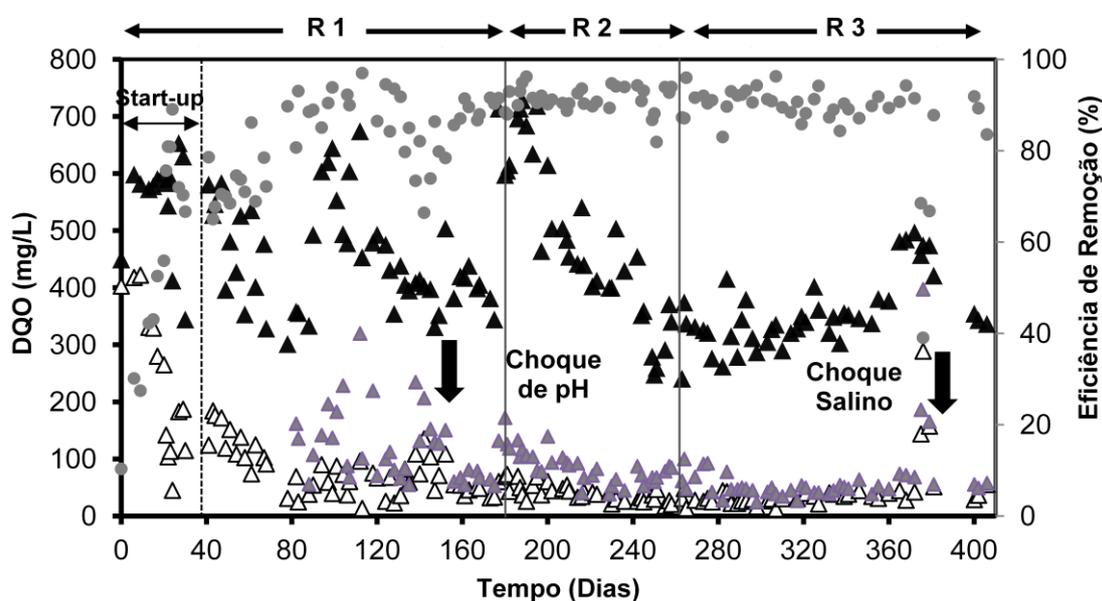


Figura 5.1 – Afluente (▲), Efluente MBBR₁ (▼), Efluente MBBR₂ (△) e Eficiência de remoção de DQO (●).

No dia 140 de operação, ocorreu um choque acidental que pH, conforme indicado na Figura 5.1. O pH do afluente foi reduzido para 2, bem abaixo dos valores recomendados pela literatura para os processos biológicos. Como observado, houve uma queda significativa na eficiência de remoção de DQO, que chegou a 66%. Apesar disso, o sistema rapidamente recuperou seu desempenho anterior, sendo obtida eficiência de remoção de 86,3% após 7 dias. No dia 372 de operação, o sistema foi

submetido a um aumento da concentração salina, procurando avaliar a resposta a um possível choque de salinidade na planta industrial de tratamento, factível de ocorrer no processo industrial. A concentração de sal (NaCl) foi aumentada para 75 gNaCl/L (em torno de 45 gCl/L), sendo essa condição mantida durante 3 dias. O impacto desse choque de sal na remoção de matéria orgânica foi significativo, sendo observada drástica queda de eficiência de remoção de DQO de índices superiores a 90% para 40%.

É importante mencionar que o nível de salinidade do efluente industrial (3,7 – 6,6 gCl/L) não apresentou inibição sobre o processo biológico. Geralmente, a remoção biológica de matéria orgânica em ambientes de elevada salinidade pode ser realizado sem dificuldades, devido a capacidade de certos micro-organismos de se adaptarem a essas condições. SHARRER *et al.* (2007) relataram uma remoção de DBO de 99,8 % na salinidade testada de 0, 8, 16, 32 g-NaCl/L, após aclimação. Em outro trabalho realizado por ARTIGAS *et al.* (2008), foi observada remoção de DQO de 92 % após aclimação do lodo a alta salinidade em um sistema MBR híbrido para o tratamento de água residuária salina.

Por meio de um balanço de massa para a DQO, observou-se que durante o período de aclimação do sistema (fase de *start-up*), a maior parte da DQO foi removida no reator aeróbio (MBBR₂). No entanto, após esse período de formação de biofilme, a maior parcela da DQO passou a ser removida no taque anóxico (MBBR₁). A Figura 5.2 mostra a contribuição do MBBR₁ e do MBBR₂ para a remoção de DQO ao longo dos três regimes operacionais. Ressalta-se que o período de partida do sistema (primeiros 40 dias de operação) não foi incluído nos cálculos. Como se pode observar, ocorreu um aumento do percentual de remoção de DQO no MBBR₁ ao longo dos regimes. Levando-se em consideração toda a DQO removida, o MBBR₁ contribuiu para a remoção de 63,7%, 67,0% e 82,9% da DQO nos regimes 1, 2, e 3 respectivamente. Por sua vez, o MBBR₂ contribuiu para a remoção de 36,3%, 33% e 17,1% da DQO nos regimes 1, 2, e 3 respectivamente.

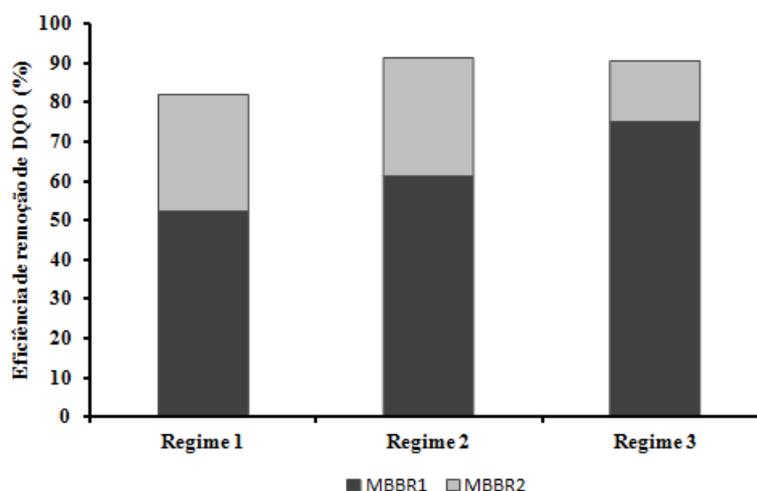


Figura 5.2 – Contribuição do MBBR₁ e MBBR₂ para a remoção matéria orgânica, evidenciado por meio do balanço de massa para a DQO.

O consumo de matéria orgânica no primeiro reator foi devido à ação das bactérias heterotróficas desnitrificantes, as quais utilizam a matéria orgânica afluyente como doador de elétrons para a redução de nitrato, o qual provém do reciclo do MBBR₂. O aumento gradual da razão de reciclo do regime 1 (200%) para o regime 3 (400%) favoreceu a oxidação da matéria orgânica pelas bactérias desnitrificantes. Tendo em vista que a cada 1 g NO₃ recirculado para o reator anóxico são utilizados 2,86 g DQO, quanto maior a quantidade de nitrato recirculada para o MBBR₁, maior quantidade de matéria orgânica metabolizada em condições anóxicas. A maior remoção de matéria orgânica no MBBR₁ possibilitou que a concentração de matéria orgânica na entrada do MBBR₂ fosse diminuída, contribuindo para o aumento da eficiência e da taxa de nitrificação.

Muitos trabalhos na literatura reportam a eficiência de sistemas MBBR na remoção de matéria orgânica. LI *et al.*, (2011) estudaram um reator MBBR em escala laboratorial para avaliar a biodegradação de efluente proveniente de gaseificação de carvão. Foi utilizada fração de enchimento de 50%. Os autores observaram remoção máxima de DQO de 81% quando o TRH foi de 48 horas.

HASSANI *et al.* (2014) avaliaram a remoção do composto orgânico etilenoglicol presente em abundância num efluente industrial através da medida de DQO. O MBBR apresentou remoção mínima e máxima de DQO de 60,7% e 95,1%, respectivamente, eliminado grande parte do composto tóxico.

RUSTEN *et al.* (1999) avaliaram o uso da tecnologia do MBBR para pré-tratamento de um efluente de indústria química. Foram testadas diferentes cargas orgânicas, foram obtidas eficiências de remoções máximas de DBO de 95% para menores cargas orgânicas.

A Tabela 5.2 sumariza o desempenho do reator por meio de valores médios de eficiência de remoção de DQO ao longo dos três regimes de operação adotados. Os resultados do período de *start-up* não foram levados em consideração. O menor percentual médio de remoção de DQO obtido no primeiro regime deve-se ao fato dos micro-organismos ainda estarem se adaptando ao efluente industrial. Em adição, deve-se lembrar que o choque de pH ocorrido durante tal regime influenciou negativamente a remoção de DQO, o que contribuiu para diminuir o valor médio de remoção desse parâmetro.

Tabela 5.2: Resumo dos dados de desempenho de DQO para os regimes testados

Regimes de operação	DQO entrada (mg/L)	DQO saída (mg/L)	η (%)
1	473±57	63±17	81,9
2	475±95	40±8	91,2
3	357±35	32±5	90,4

(η) Eficiência de remoção de DQO

5.2.2 Remoção do Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

A remoção de carbono orgânico dissolvido, assim como ocorrido na remoção de DQO, aumentou gradualmente durante os primeiros 30 dias de operação do reator. No final do período partida (*start-up*), o percentual de remoção de COD foi superior a 90%, tal como indicado na Figura 5.3.

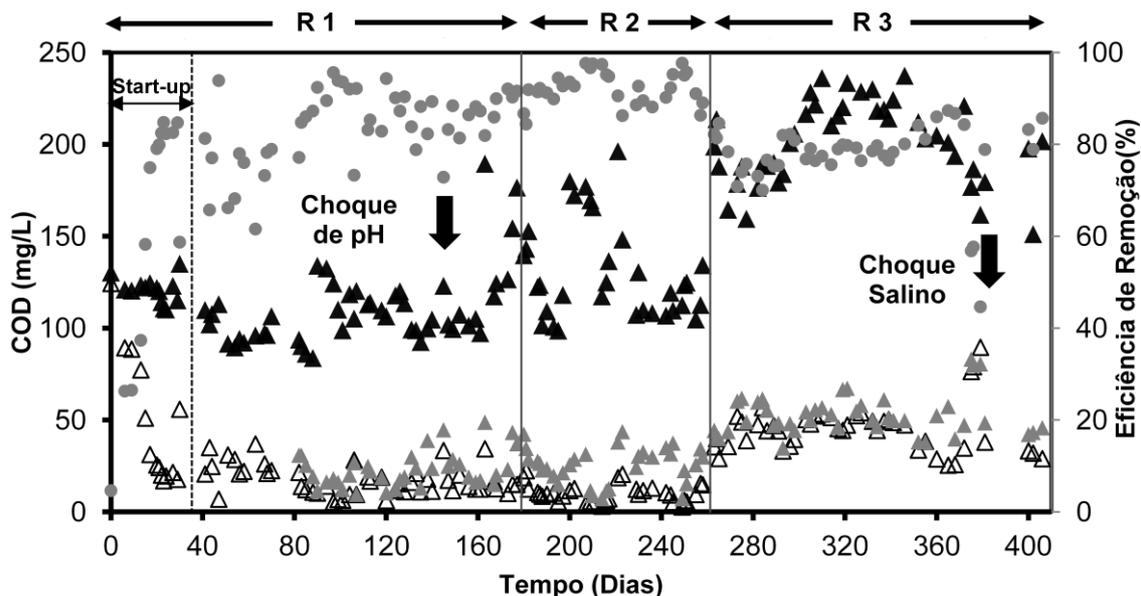


Figura 5.3 – Afluente (▲), Efluente MBBR₁ (▲), Efluente MBBR₂ (△) e Eficiência de remoção de COD (●).

A remoção de carbono orgânico dissolvido (COD), a exemplo da DQO, sofreu um decréscimo devido ao choque de pH. Nesse período, a remoção de COD atingiu o mínimo de 73% de remoção. No entanto, a capacidade de recuperação das bactérias heterotróficas foi notável, de modo que em menos de uma semana os índices de remoção obtidos antes do choque foram reestabelecidos.

O choque salino também afetou a remoção de carbono orgânico dissolvido, a qual foi diminuída de 79% a 45%. No entanto, o sistema recuperou-se rapidamente, reestabelecendo remoções de desempenho apresentado antes do choque após o período de 10 dias.

É interessante observar que durante os regimes 1 e 2, o afluente do sistema apresentou concentração média de COD de $121,1 \pm 26,8$ mg/L, inferior àquela apresentada pelo afluente a partir do terceiro regime de operação ($207,4 \pm 24$ mg/L). Na verdade, esse valor de COD é quase duas vezes maior do que aquele observado nos dois primeiros regimes. No entanto, a DQO afluente se manteve praticamente constante durante a passagem do regime 2 para o regime 3.

A Figura 5.4 apresenta o comportamento da relação DQO/COD ao longo dos regimes operacionais investigados. Em geral, a razão DQO/COD variou numa faixa

entre 2 e 7, compatível com as faixas encontradas com outros efluentes industriais (SANT'ANNA JR., 2013). Como pode ser observada, a razão DQO/COD diminuiu no início do terceiro regime, resultado do aumento da concentração de COD. A relação DQO/COD média obtida nos regimes 1, 2 e 3 foram de 4,3, 3,7 e 1,8, respectivamente.

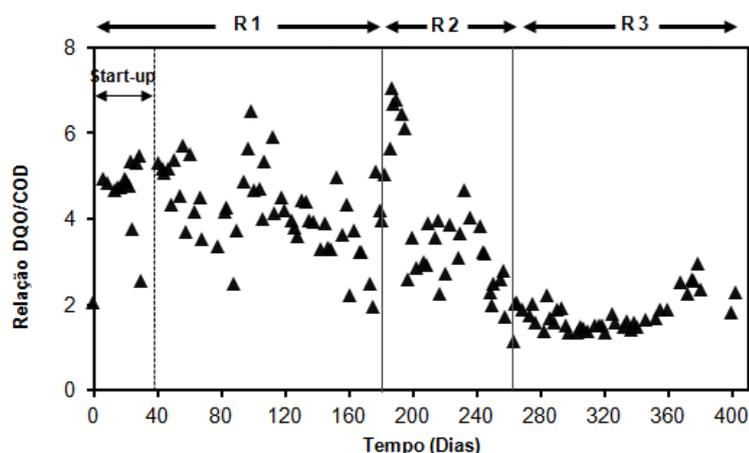


Figura 5.4 – Relação DQO/COD do afluente ao longo dos regimes de operação.

Essa variação da razão DQO/COD é resultado da variação da composição do efluente industrial, isto é, provavelmente ocorreu uma alteração nos compostos orgânicos presentes em sua matriz de modo que o teor de carbono aumentasse substancialmente.

A alta variabilidade dos efluentes, sobretudo dos provenientes de indústrias, dificulta encontrar uma correlação consistente entre a DQO e o COD. Desse modo, a informação obtida pela análise de DQO não pode ser substituída pela informação obtida com a determinação do COD. Pelo contrário, essa última determinação apenas fornece informação adicional sobre a composição do efluente em questão, permitindo, eventualmente, inferir a presença de certos compostos orgânicos.

Nessa pesquisa, em particular, o efluente foi coletado sempre na mesma indústria. No entanto, a coleta foi realizada em distintos períodos de tempo, durante os quais os processos industriais sofriam alteração, e, conseqüentemente, as características do efluente gerado pelo processo produtivo variaram ao longo do tempo. Dificuldades em relacionar o valor dos parâmetros DQO e COD, sobretudo para efluentes industriais,

também foram reportados por outros autores (VAN STEENDEREN, 1975; LOWRY *et al.*, 2003).

Alguns autores tentaram estabelecer relação entre a DQO e o carbono orgânico. HEIN (1991) estabeleceu que a relação média total DQO/COT de esgoto doméstico é de $3,98 \pm 0,67$. O valor descrito por HEIN (1991) está de acordo com ao descritos por RICKERT & HUNTER (1971), os quais observaram a relação DQO/COT de 4 para esgoto doméstico.

A mudança de composição do efluente refletida na diminuição da razão DQO/COD a partir do início do terceiro regime resultou num decréscimo na eficiência média de remoção de COD, a qual apresentou valor médio de $77,3 \pm 3\%$. Para efeito de comparação, nos regimes 1 e 2, a remoção média de COD foi de $91,3 \pm 4,3\%$ e $85 \pm 8,3\%$, respectivamente.

A Figura 5.5 mostra a contribuição do MBBR₁ e do MBBR₂ para a remoção de COD durante os três regimes de operação. Resultados semelhantes aos obtidos para DQO foram observados para o COD, isto é, a maior parcela de remoção do COD ocorreu no reator anóxico. Levando-se em consideração a totalidade do COD removido, o MBBR₁ contribuiu para a remoção de 66%, 57% e 67% do COD nos regimes 1, 2, e 3 respectivamente, enquanto MBBR₂ contribuiu para a remoção de 19%, 34% e 11% da DQO nos regimes 1, 2, e 3 respectivamente.

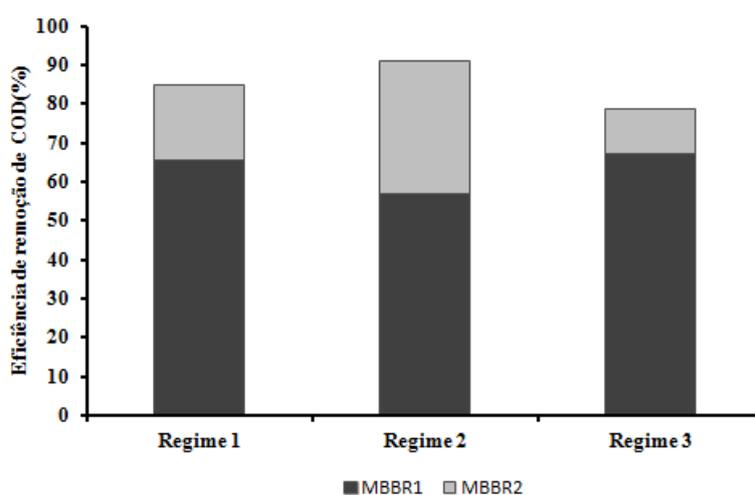


Figura 5.5 – Contribuição do reator MBBR₁ e MBBR₂ para a remoção de COD.

A Tabela 5.3 apresenta a compilação dos dados referentes a concentração de COD de entrada e saída global do sistema, assim como suas respectivas eficiências de remoção.

Alguns trabalhos reportam altas eficiências de remoção de COT em sistemas MBBR. CHEN *et al.* (2007) avaliaram o tratamento biológico de um efluente pré-tratado com Fenton. No tratamento biológico obtiveram remoções máximas de COT de 92%.

Tabela 5.3: Resumo dos dados de desempenho de COD para os regimes testados

Regimes de operação	COD entrada (mg/L)	COD saída (mg/L)	η (%)
1	111±17,1	18±9,3	85,0
2	137±32,2	12±8,4	91,3
3	207 ±24,0	45±13,3	77,3

(η) Eficiência de remoção de COD

5.2.3 Remoção de nitrogênio amoniacal (NH_4^+)

A concentração afluyente de amônio, ao longo do regime 1, apresentou pouca variação. No início do respectivo regime, a concentração apresentava valores de aproximadamente 25 mg N- NH_4^+ /L, sofrendo um aumento para 30 mg N- NH_4^+ /L em meados desse mesmo regime (Figura 5.6). No entanto, a partir do regime 2, houve uma variação significativa na concentração afluyente de amônio que se estendeu até o início do regime 3. Posteriormente, a concentração de amônio apresentou pouca variação, apresentando valor médio de 22 mg N- NH_4^+ /L. Ao longo de todo o período operacional, as variações na concentração de amônio na entrada do reator não interferiram no desempenho do reator, em reação à nitrificação. Em geral, a eficiência de remoção de amônio foi mantida acima 90%.

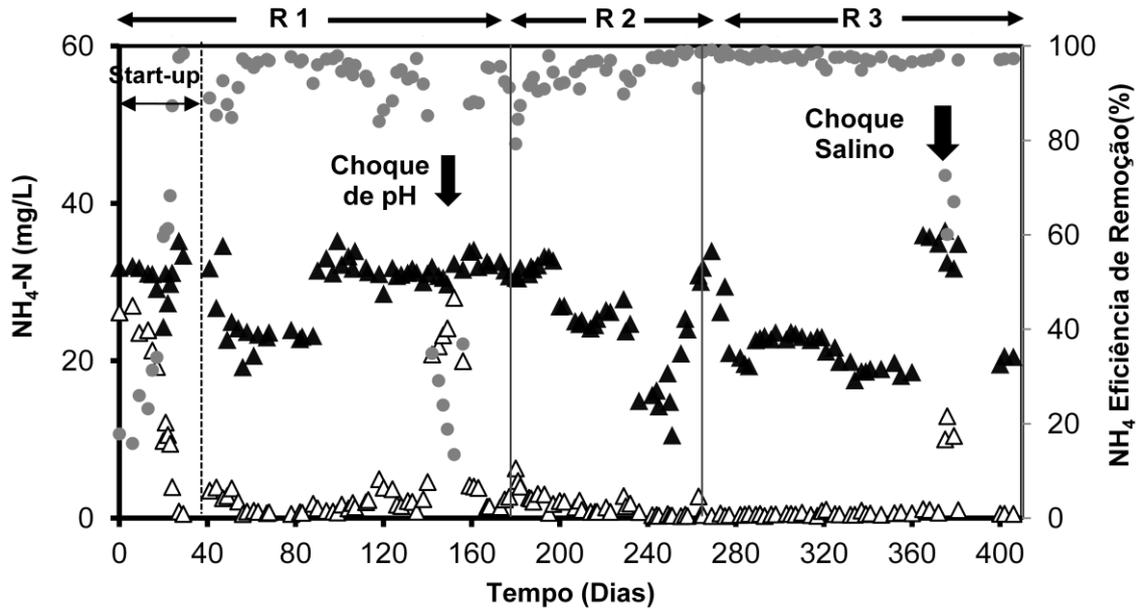


Figura 5.6 – Afluente (▲), Efluente MBBR₂ (Δ) e Eficiência de remoção de NH₄-N (●).

As eficiências médias de remoção de amônio nos regimes 1, 2 e 3 foram de $93,4 \pm 0,8\%$, $94,1 \pm 0,7\%$, $97,5 \pm 0,2\%$, respectivamente.

Os resultados demonstram que houve um incremento na eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal com a mudança de regime. O fato é que a maior parte da matéria orgânica presente no afluente foi removida no reator anóxico, e, dessa maneira, uma menor quantidade de DQO tornou-se disponível no reator aeróbio. A baixa relação DQO/N no reator aeróbio favoreceu o desenvolvimento das bactérias nitrificantes, e tornou possível atingir altas eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal, superiores a 90% em todos os regimes de operação. No regime 3, em particular, o percentual de remoção de DQO no MBBR₁ em relação ao total removido foi ainda maior em comparação com os outros regimes, o que pode ter contribuído para que a eficiência de remoção de amônio nesse último regime tenha sido a maior entre os três regimes.

Uma grande quantidade de carbono orgânico facilmente biodegradável favorece a atividade das bactérias heterotróficas e estabelece uma competição entre as bactérias nitrificantes autotróficas e heterotróficas por oxigênio, nutrientes e espaço dentro do biofilme, causando uma redução da taxa de nitrificação (OKABE *et al.* 1996, FDZ-POLANCO *et al.*, 2000) Desta forma, devido ao menor aporte de DQO no MBBR₂, esta

competição foi minimizada. No entanto, isso é apenas uma especulação, sendo que seria necessária uma investigação da dinâmica das populações microbianas ao longo do tempo, com o auxílio de técnicas moleculares, tais como FISH.

HU *et al.* (2009), estudaram os efeitos da relação C/N sobre o processo nitrificação em biofilmes. Os resultados mostram que a taxa de nitrificação diminuiu com o aumento da concentração de matéria orgânica. As análises mostraram que as populações dominantes mudaram de bactérias nitrificantes (*Nitrosomonas* e *Nitrobacter europaea* sp.) para bactérias desnitrificantes (*Pseudomonas* sp., *Acidovorax* sp. e *Comamonas* sp.) com o aumento da relação C/N. Desta forma, o aumento de matéria orgânica no sistema nitrificante diminuiu a eficiência de remoção de amônio.

Os valores de saída do sistema indicam que praticamente todo amônio alimentado ao sistema foi oxidado a nitrato, produto principal da nitrificação. Para o regime 1, 2 e 3, as concentrações médias de amônio na saída foram de $2,0 \pm 0,2$ mg N-NH₄⁺/L, $1,6 \pm 0,2$ mg N-NH₄⁺/L e $0,60 \pm 0,03$ mg N-NH₄⁺/L, respectivamente. Os resultados apresentados para o sistema de pré-desnitrificação mostram que a concentração média de amônio na saída do sistema MBBR em todos os regimes (com exceção dos períodos nos quais ocorreram choques de pH e salinidade), não ultrapassou 2 mg N-NH₄⁺/L, atendendo assim as exigências das resoluções do CONAMA n° 357/2005 e n° 430/2011 para lançamento de efluentes em corpos receptores.

Apesar do bom desempenho global em relação à remoção de amônio, a nitrificação foi severamente inibida em duas circunstâncias. A primeira ocorreu no regime 1, quando o sistema esteve sujeito à perturbação pelo choque de pH, período no qual a remoção de amônio foi reduzida drasticamente para 13,45%. As bactérias nitrificantes são muito suscetíveis à inibição por diversos perturbadores, e, em geral, exibem longos tempos de recuperação, o que se deve, em parte, às reduzidas taxas de crescimento desses organismos (SIEGRIST & GUJER, 1987, VILLAVARDE *et al.*, 1997). A fim de diminuir o tempo necessário para recuperar o desempenho de nitrificação, o reator MBBR₂ foi inoculado com uma cultura enriquecida em bactérias nitrificantes, cultivadas em um reator em batelada, mantido sob condições autotróficas durante um período de 3 meses. Com esse procedimento, foram necessários 15 dias para recuperação do sistema.

Outra perturbação no sistema que afetou a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal foi o choque salino, realizado no regime 3. A eficiência de remoção caiu de valores superiores a 98% para o valor mínimo de 60%. Após o choque com alta concentração salina durante o período de 3 dias, o sistema levou apenas 5 dias para voltar à sua máxima remoção. Nesse caso, o sistema não foi inoculado com biomassa nitrificante após o choque, como realizado após o choque de pH. No entanto, o tempo de recuperação foi três vezes menor. Os resultados apontam para uma inibição mais severa da nitrificação pelo pH do que por altas concentrações salinas, nas condições estudadas. Além disso, demonstram a boa capacidade do sistema em suportar concentrações relativamente elevadas de sal (em torno de 4 gNaCl/L).

Outros trabalhos reportaram maior dificuldade em manter a nitrificação nessas condições. CAMPOS *et al.* (2002) estudaram os efeitos inibitórios da concentração salina na nitrificação. Na concentração de 4 gNaCl/L, a nitrificação foi reduzida drasticamente. Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram que a adaptação da biomassa a elevadas concentrações salinas por um longo período diminuiu a sensibilidade dos micro-organismos.

BASSIN *et al.* (2011) também avaliaram a nitrificação de efluentes salinos. A concentração de 8000 mg/L de cloreto não afetou a remoção de amônio. Nesta concentração, atingiu-se percentuais de nitrificação maiores do que 90%. Segundo os autores, a adaptação da biomassa foi um fator chave para melhorar o desempenho da nitrificação.

No caso desse trabalho, o reator estava sendo operado com concentrações de 3-6 gCl/L por 372 dias, de modo que o consórcio microbiano estava adaptado a concentrações relativamente elevadas. Isso, de fato, pode ter facilitado a recuperação das bactérias nitrificantes.

PANSWAD & ANAN (1999) constataram que a salinidade produz uma maior inibição sobre os organismos nitrificantes não adaptados. Esses autores observaram que o aumento gradual de 0 a 18 g/L de cloreto causou perda de 55% para os micro-organismos nitrificantes não adaptados e 30% para os adaptados.

No entanto, é interessante observar que o impacto do choque de salinidade sobre as bactérias heterotróficas, responsáveis pela remoção da matéria orgânica, foi mais

pronunciado do que o efeito do pH sobre esse consórcio microbiano. Tal observação não condiz com a adaptação dos organismos ao sal por longo período de tempo. Além disso, os resultados mostraram que as bactérias heterotróficas presentes no MBBR₂ não foram capazes de remover a sobrecarga orgânica advinda do fraco desempenho do MBBR₁ em relação à remoção de matéria orgânica. Desse modo, pode-se inferir que tanto as bactérias heterotróficas presentes no reator anóxico como aquelas presentes no reator aeróbio sofreram o impacto do choque de salinidade.

É importante ressaltar que a concentração de amônio efetivamente oxidada a nitrato no sistema MBBR empregado nesse trabalho é superior à concentração afluente de amônio, uma vez que boa parte do nitrogênio afluente estava presente na forma de nitrogênio orgânico. Nessas condições, é plausível a ocorrência de hidrólise do nitrogênio orgânico, sendo então convertido em amônio. Essa última forma nitrogenada, por sua vez, pode ser oxidada a nitrato. Sendo assim, a percentagem de amônio nitrificado, e, por conseguinte, a eficiência de remoção de amônio, é superior àquela apresentada na Figura 5.6.

A análise também pode ser realizada em termos de TKN, que corresponde à soma da quantidade de amônio e de nitrogênio orgânico do efluente. A Figura 5.7 apresenta os valores de TKN na entrada e na saída do sistema. Percebe-se que ocorreu variação significativa da concentração de TKN quando se comparam os valores de entrada e de saída, mais notável que a variação observada para o amônio. A variação de TKN e a variação de NH_4^+ considerando os valores de entrada e de saída de cada parâmetro é melhor visualizada na Figura 5.8. Nota-se que a variação da concentração de amônio é em geral, igual a concentração afluente desse parâmetro (em torno de 30 mg/L), uma vez que ocorreu completa oxidação praticamente durante todo o período de operação. No entanto, a variação de TKN é igual ou superior à variação de amônio, de modo que essa diferença entre a variação de TKN e a variação de amônio corresponde a quantidade de nitrogênio orgânico hidrolisada a amônio. A análise das diferentes frações nitrogenadas está descrita em maiores detalhes no item 5.2.5.

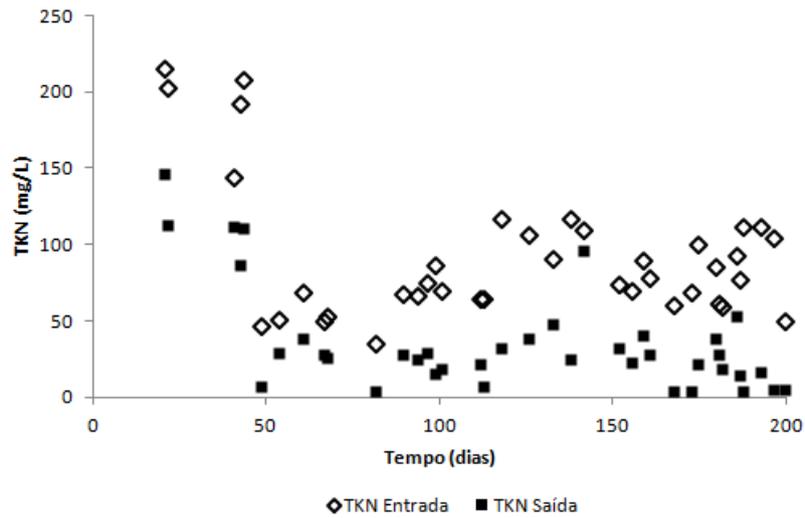


Figura 5.7 – Concentrações de TKN na entrada e de saída do sistema.

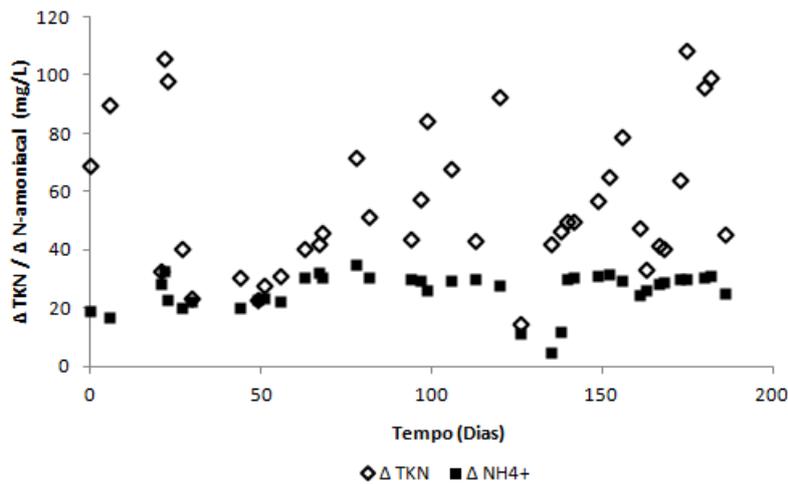


Figura 5.8 – Variação das concentrações TKN e NH_4^+ .

5.2.3.1 Teste de Nitrificação

Durante a operação do reator de modo contínuo, a determinação da taxa de consumo de amônio ao longo do tempo não pode ser obtida. Em geral, as concentrações de amônio no sistema são baixas e a máxima capacidade de nitrificação pode não ser obtida em virtude do amônio ser limitante. Assim, realizou-se um teste de nitrificação que teve por objetivo obter a máxima taxa de nitrificação para cada regime estudado. Conforme mencionado no item 4.3, este teste foi realizado sob condições ótimas de operação, com ajuste de pH sempre que necessário, excesso de oxigênio e baixa relação

C/N. Essa última condição é, na verdade, muito parecida com a situação real de operação do reator, uma vez que a concentração de matéria orgânica presente no MBBR₂ é sempre muito pequena. A Figura 5.9 mostra o consumo nitrogênio amoniacal ao longo do período de teste, para os regimes 1, 2 e 3.

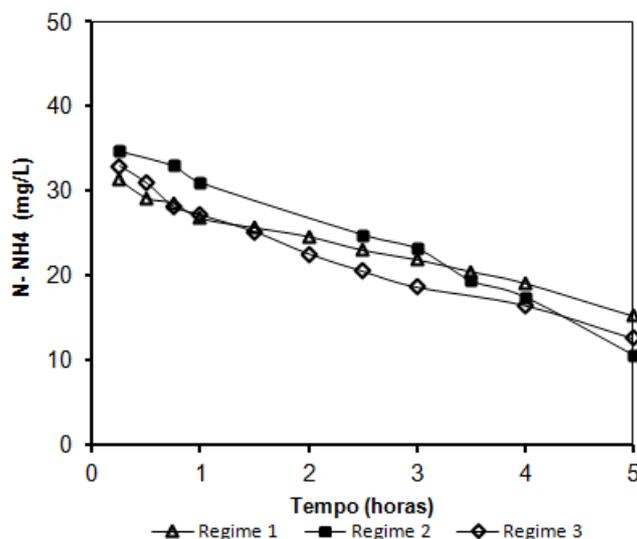


Figura 5.9 – Consumo de nitrogênio amoniacal (NH_4^+) no regime 1, 2 e 3.

Quando comparamos os perfis de consumo temos que o processo segue uma cinética de ordem zero, com $R^2 > 0,9$ para o primeiro e segundo regime e R^2 igual a 0,85 para o terceiro regime de operação.

Os valores da taxa máxima específica de oxidação de amônio obtidos no teste de nitrificação, bem como a taxa real calculada a partir da vazão e da concentração de amônio que entra e sai do MBBR₂ para os regimes 1, 2 e 3 estão descritos na Tabela 5.4. Conforme pode ser observado na Tabela 5.4, a taxa de remoção de amônio obtida nos testes de nitrificação aumenta progressivamente do primeiro para o segundo regime de operação, e do regime 2 para o regime 3

Tabela 5.4: Valores específicos da taxa específica de consumo de amônio.

Regimes de operação	Taxa específica q_{NH_4} ($\text{mgNH}_4/\text{gSAV.h}$)	
	Máxima	Real (em operação)
Regime 1	0,342	0,200
Regime 2	0,480	0,194
Regime 3	0,633	0,231

A taxa calculada com o auxílio dos dados reais do sistema é menor que a taxa máxima de remoção de amônio obtida no teste de nitrificação. Então, a partir destes valores, é possível inferir que o sistema está superdimensionado para a nitrificação, ou seja, a capacidade de remoção de amônio do sistema é superior à carga desse substrato aplicada ao sistema.

HEM *et al.* (1994) concluíram, em uma pesquisa empregando MBBR, que a taxa de nitrificação aumenta quando a carga orgânica diminui, para uma mesma concentração de oxigênio. Desta forma, o aumento da taxa de consumo de amônio no terceiro regime pode ser justificado pelo menor aporte de DQO ao MBBR₂ nesse período de operação. Esse aumento de taxa de nitrificação não pode ser percebido ao longo da operação do reator, uma vez que, conforme também evidenciado na literatura, o amônio limita a taxa de nitrificação. Como em condições reais de operação a concentração de amônio no meio líquido se encontra geralmente próxima a 1 - 2 mgNH₄⁺-N/L, é provável que a taxa de remoção desse substrato se encontre limitada pela sua baixa concentração.

Como no teste em batelada não houve limitação de amônio, foi possível observar claramente o aumento de taxa de nitrificação obtido com a biomassa aclimatada a menores concentrações matéria orgânica. É também provável que a população dos organismos nitrificantes em relação ao total de bactérias tenha sofrido um aumento em virtude do menor aporte de DQO no MBBR₂. No entanto, isso só poderá ser confirmado por meio de análises de FISH.

É válido ressaltar que a faixa de concentração de amônio presente no MBBR₂ (1 - 2 mgNH₄⁺-N) esteve sempre próxima ao coeficiente de meia velocidade (K_N) das bactérias nitrificantes (METCALF & EDDY, 2003), de modo que esses micro-organismos possivelmente não estavam crescendo em velocidade máxima. Nessas circunstâncias, a competição pelo substrato (amônio) com as bactérias heterotróficas se torna ainda mais acirrada. Os heterotróficos usam esse substrato como fonte de nitrogênio para o crescimento, e as nitrificantes, o utilizam como fonte de energia. Devido ao fato de que as bactérias heterotróficas crescem mais rapidamente do que os organismos autotróficos nitrificantes, os primeiros são favorecidos em detrimento dos nitrificantes, e, dessa forma, assimilam o amônio presente de forma escassa no meio líquido.

Alguns autores afirmam que em razões C/N abaixo de um determinado valor crítico, a população heterotrófica será limitada por carbono e assim o amônio residual estará disponível para a nitrificação. Em razões C/N acima de um valor crítico, tanto os heterotróficos quanto os autotróficos serão limitados por amônio (VERHAGEN & LAANBROEK, 1991). Nesse contexto, a diminuição da carga orgânica aplicada ao MBBR₂ em virtude da remoção de parte substancial da DQO no MBBR₁ é relevante para o bom andamento da nitrificação, pois minimiza o crescimento de heterotróficos no MBBR₂ e permite que o amônio fique disponível aos nitrificantes.

5.2.4 Remoção de Nitrogênio Total (NT)

A Figura 5.10 mostra os dados referentes à entrada e saída de nitrogênio total do sistema. Pode-se observar, que num primeiro momento, a concentração de nitrogênio total de entrada do sistema era alta, em torno de 230 mg-N/L. Porém, a partir do dia 51 de operação, a concentração caiu para 75 mg-N/L, em média. Esta redução na concentração de nitrogênio total de entrada deve-se a alguma alteração no processo produtivo industrial.

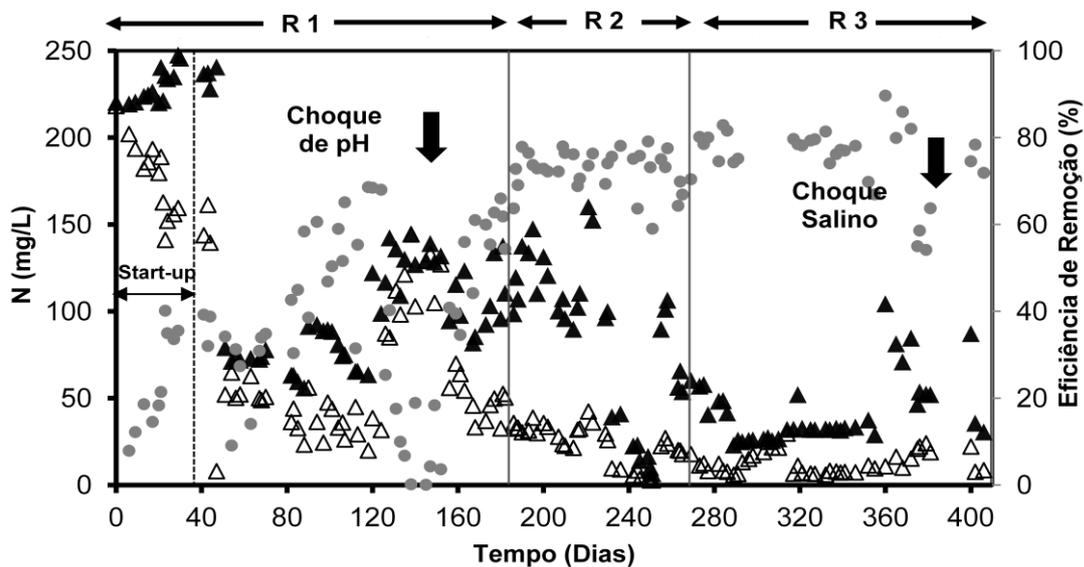


Figura 5.10 – Afluente (entrada do MBBR₁) (▲), Efluente (saída do MBBR₂) (△) e Eficiência de remoção de NT (●).

A desnitrificação está diretamente relacionada ao quanto de nitrato, produzido no tanque aeróbio (MBBR₂), é direcionado ao tanque anóxico (MBBR₁). Quanto maior a razão de recirculação de nitrato, maior o percentual de remoção de nitrogênio que pode ser removido pela desnitrificação. A máxima eficiência de remoção de N atingível (remoção teórica) pode ser calculada de acordo com a razão $r/(100+r)$, onde r é a razão de reciclo em percentagem (200, 300 e 400% nesse estudo).

De fato, os resultados mostraram que com o aumento gradual da razão de reciclo do regime 1 para o regime 3, a eficiência de remoção de nitrogênio total também aumentou proporcionalmente. A Figura 5.11 mostra que para o regime de operação 1, para o qual eram esperadas eficiências máximas de remoção de nitrogênio de 66,67% (razão de reciclo de 200%), o percentual de remoção foi, em média 57,6%. Para o regime 2 (razão de reciclo de 300%), a remoção máxima esperada era de 75%, sendo observado remoções médias de 71,3%. No regime de operação 3, no qual o máximo esperado era de 80% (razão de reciclo de 400%), apresentou 78,1% de remoção de nitrogênio. Os percentuais médios de remoção foram calculados durante operação estável nos respectivos regimes.

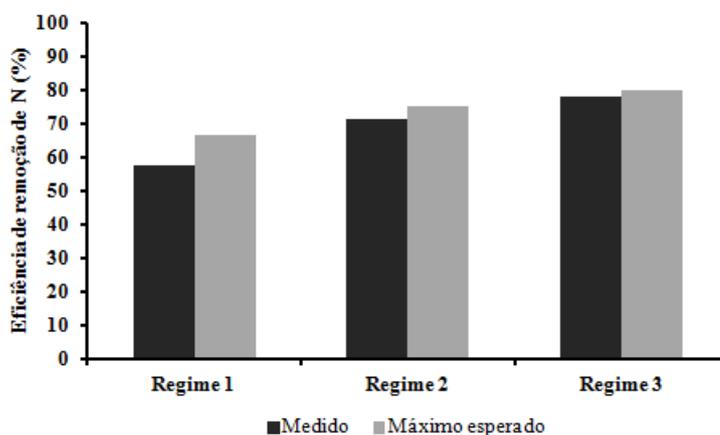


Figura 5.11 – Eficiência de remoção de nitrogênio observada e máxima esperada.

O choque de pH também afetou drasticamente a remoção de nitrogênio total, uma vez que nesse período praticamente não houve desnitrificação. Na verdade, a remoção de nitrogênio ficou comprometida em virtude do fato de que, no período imediatamente após o choque de pH, a nitrificação foi severamente afetada. Conseqüentemente, amônio não foi oxidado a nitrato, de modo que a concentração de

amônio no efluente foi elevada e pouca quantidade de nitrato foi recirculada para ser desnitrificada no reator anóxico. Além disso, o pH baixo também afetou a atividade das bactérias desnitrificantes, evidenciado pela redução de eficiência de remoção de matéria orgânica neste reator.

Nas condições estudadas, o choque salino também afetou a remoção de nitrogênio total, mas em menor intensidade em relação ao efeito adverso provocado pelo choque de pH. Na verdade, a remoção de amônio também foi menos atingida pelo choque de salinidade, de modo que a eficiência de remoção de nitrogênio diminuiu de 78% para 54%.

A desnitrificação biológica é realizada por bactérias heterotróficas que requerem uma fonte de carbono orgânico como doador de elétrons. Assim, o potencial de desnitrificação é função do carbono orgânico disponível, geralmente expresso em DQO. Na literatura, diversas relações DQO/N são recomendadas. BECCARI *et al.* (1983) sugeriram uma relação C/N mínima de 13 mg-DQO/mg-N para uma boa desnitrificação. Um valor semelhante foi encontrado com a experiência de pré-desnitrificação em grande escala (KAUFMAN *et al.*, 2006). HENZE *et al.* (1994) calcularam uma relação mínima C/N de 3,5 - 4,5 mg-DQO/mg-N e propôs que uma relação entre 6 – 11 mg-DQO/mg-N poderia permitir boas remoções de nitrogênio em sistemas de lodo ativado em configuração de pré-desnitrificação.

A Figura 5.12 mostra a relação DQO/nitrogênio (C/N) do afluente para os regimes 1, 2 e 3. Como observado, a relação apresentou-se muito variável. Para os regimes 1, 2 e 3 a relação C/N foi em média 4,28 mg-DQO/mg-N, 8,17 mg-DQO/mg-N e 9,45 mg-DQO/mg-N, respectivamente. Como a maior parte da matéria orgânica do efluente industrial é biodegradável, conforme evidenciado pelas altas eficiências de remoção de DQO, a relação DQO/N presente no efluente, conforme evidenciado na literatura, é suficiente para que todo o nitrato recirculado seja desnitrificado.

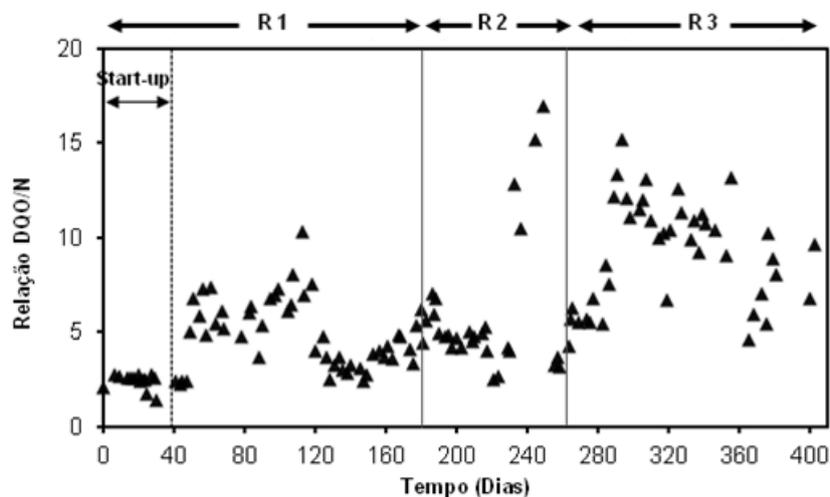


Figura 5.12 – Relação DQO/N do afluente (▲).

XIAO *et al.* (2013) propuseram remoção de nitrogênio total de esgoto doméstico com uma baixa relação C/N, numa configuração de pré-desnitrificação. Os efeitos do reciclo interno foram investigados. Os resultados experimentais mostraram que as eficiências de remoção de nitrogênio total foram de 69,3 %, 74,6 %, 79,2 %, 80,1 %, em média, para as respectivas razões de reciclo 100%, 250%, 300%, 350%. Os resultados foram semelhantes aos obtidos nesse trabalho. Esses autores também utilizaram a fonte de carbono presente no afluente para a desnitrificação.

HAUSER *et al.* (2013) estudaram a degradação do composto nitrogenado Etanolamina (ETA), que apresenta fórmula molecular C_2H_7NO e é utilizado industrialmente para captura de CO_2 . Foram testadas duas configurações diferentes para degradação deste composto: de pré-desnitrificação e de pós-desnitrificação, em reatores MBBR. A hidrólise de ETA em amônia ocorreu tanto no sistema de pós-desnitrificação quanto no de pré-desnitrificação com retenção hidráulica (TRH) de 7 h. A remoção de ETA foi superior a $99 \pm 1\%$ e a remoção de nitrogênio total foi de $77 \pm 10\%$ em ambos os sistemas de tratamento. Este estudo demonstra claramente a vantagem da pré-desnitrificação sobre pós-desnitrificação para alcançar a remoção biológica de nitrogênio de efluentes contaminado com ETA, tendo em vista que nessa configuração, além de altas remoções de nitrogênio total, as remoções de matéria orgânica também foram altas, sem que fosse necessária a adição de uma fonte de carbono adicional.

5.2.5 Análise de nitrato e nitrito e Balanço de massa de nitrogênio

Com o objetivo de melhor entender a composição e a dinâmica de nitrogênio total ao longo do tratamento, nas suas diversas formas, procederam-se também às análises de nitrito e nitrato, e por meio do balanço de massa, descrito pela Equação 4.9 (item 4.8.2), a fração de nitrogênio orgânico foi estimada. As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam os valores das frações de nitrogênio na entrada e na saída do sistema para alguns dias de operação nos regimes 1 e 2. Devido a problemas no cromatográfico de íons não foi possível realizar esta análise durante todo o período de operação do sistema de pré-desnitrificação. As análises de nitrato e nitrito foram realizadas até o início de operação do regime 2, conforme mostrado nas Figuras 5.13 e 5.14. Isso de certa forma comprometeu a análise da dinâmica das diferentes frações de nitrogênio no regime 2 e 3. Amostras foram congeladas para determinação futura das formas oxidadas de nitrogênio (nitrato e nitrito).

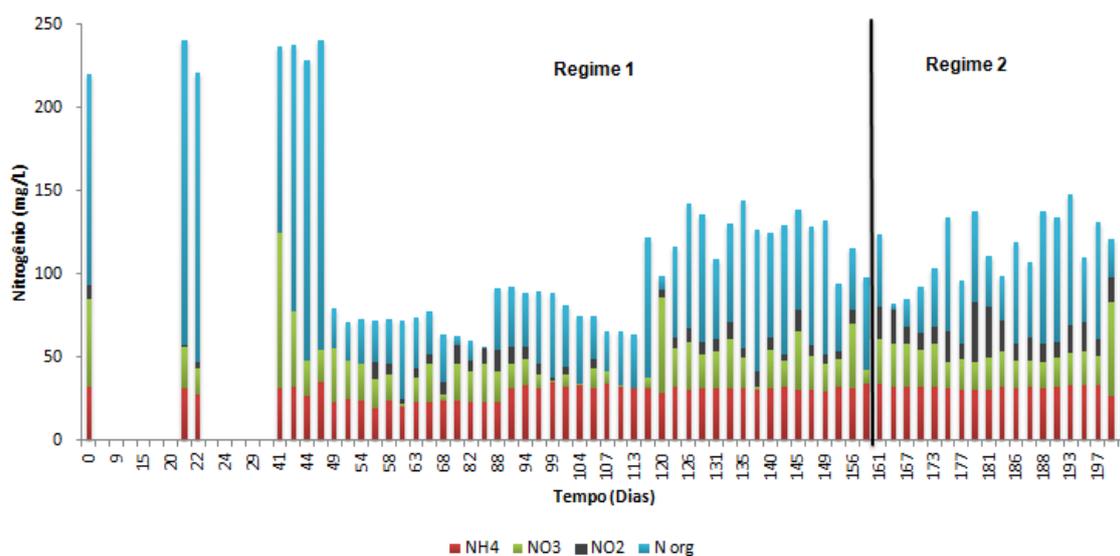


Figura 5.13 – Composição do nitrogênio no afluente (entrada do MBBR₁) ao longo da operação do sistema MBBR.

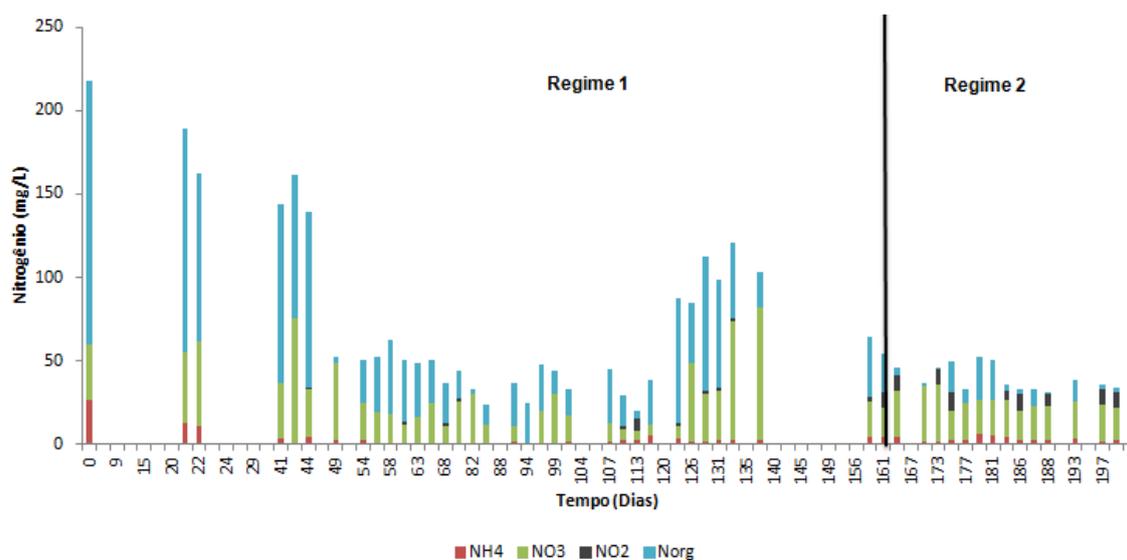


Figura 5.14 – Composição do nitrogênio no efluente (saída do MBBR₂) ao longo da operação do sistema MBBR.

O efluente industrial (afluente do processo), continha, em média, 29% de amônio (NH₄⁺), 19% de nitrato (NO₃⁻), 9% de nitrito (NO₂⁻) e 43% de nitrogênio orgânico. No entanto, essas frações foram bastante variáveis, especialmente as formas oxidadas de nitrogênio (NO₃⁻ e NO₂⁻) e nitrogênio orgânico. Já a composição do efluente de saída continha, em média, 4% de NH₄⁺, 41% de NO₃⁻, 4% de NO₂⁻ e 51% de nitrogênio orgânico.

Por meio da análise dos resultados indicados nas Figuras 5.14 e 5.15, constata-se que o nitrogênio, na forma de amônio, nitrogênio orgânico e nitrito foram convertidos em nitrato, que foi desnitrificado no MBBR₁.

5.2.5.1 Teste de desnitrificação

A determinação da taxa de consumo máxima de nitrato foi realizada, com o objetivo de se obter um perfil de desnitrificação via nitrato para os regimes estudados. Contudo, apesar dos testes terem sido realizados nos três regimes de operação do reator, somente o primeiro foi analisado, devido problemas no cromatógrafo de íons (CI). Conforme já descrito no item 4.4, o teste foi realizado sob condições ótimas de

operação, com suprimento de DQO proveniente do efluente industrial, de modo que a razão C/N inicial fosse de no mínimo de 3 mg-DQO/mg-N.

Conforme pode ser observado na Figura 5.15, a quantidade de DQO foi suficiente somente para a primeira hora de teste e depois desse período, com toda DQO consumida, não foi observado consumo de nitrato. Assim, a taxa específica foi determinada usando os pontos referentes à primeira hora de teste. Sabe-se que para concentrações acima de 3 mgNO₃/L, a taxa de desnitrificação será governada pelo tipo e disponibilidade da fonte de carbono biodegradável, ou seja, o consumo de todo esse substrato inibirá a desnitrificação.

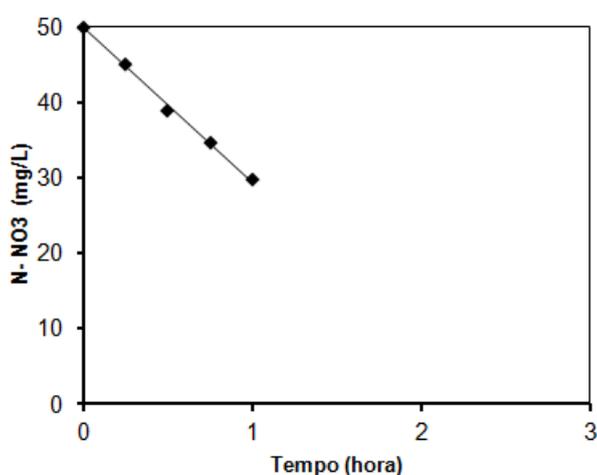


Figura 5.15 – Consumo de nitrato no regime 1.

Quando consideramos a primeira hora de teste, o perfil de consumo de nitrato segue uma cinética de ordem zero, com $R^2 > 0,99$. O valor da taxa específica de desnitrificação via nitrato obtido no teste e a calculada a partir da vazão e das concentrações de nitrato de entrada e saída do MBBR₁ para o regime 1 estão apresentadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Valores específicos da taxa de consumo de nitrato

Regimes de operação	Taxa específica q_{NO_3} (mgNO ₃ -N/gSAV.h)	
	Máxima	Real (em operação)
Regime 1	2,66	0,95

Conforme observado na Tabela 5.5, o valor de taxa de consumo de nitrato máxima (obtida no teste de desnitrificação) é superior à observada em condições reais

de operação. Desta forma, é possível concluir que este reator também está superdimensionado, ou seja, o reator está operando a uma taxa de desnitrificação inferior a máxima capacidade de remoção de nitrato. Na desnitrificação há limitação de substrato para o crescimento máximo das bactérias heterotróficas.

Além disso, comparando-se a taxa máxima de consumo de nitrato com a taxa máxima de consumo de amônio em condições reais de operação, temos que a primeira é, na média, cerca de 5 vezes maior que a segunda, comprovando assim que a cinética de desnitrificação é mais rápida de que a cinética de nitrificação, sendo esta última a etapa limitante do processo convencional de remoção biológica de nitrogênio. Além disso, mostra que a eficiência global de remoção de nitrogênio foi limitada pela disponibilidade de nitrato advinda do reciclo a partir do reator aeróbio.

5.2.6 *Proteínas e Polissacarídeos do Biofilme*

Para caracterizar o biofilme, procedeu-se à análise de alguns parâmetros importantes, tais como proteínas totais (PT) e polissacarídeos totais (PS). Vários autores avaliaram esses parâmetros com objetivo de se estabelecer uma relação entre eles.

O método utilizado para determinação de PT foi de Bradford. A influência dos métodos de extração sobre a composição dos exopolímeros é marcante, como evidenciam vários resultados da literatura. Assim, quando se faz comparações de composição de sistemas diferentes é importante ter em mente que métodos distintos podem levar a resultados muito diferenciados. Para exemplificar esta afirmação, tem-se como exemplo o trabalho desenvolvido por FRØLUND *et al.* (1996). Estes autores, avaliando diferentes métodos para quantificação de proteínas, obtiveram, pelo método de Lowry (LOWRY *et al.*, 1951), concentração quase cinco vezes superior à determinada pelo método de Bradford (BRADFORD, 1976). Em geral, o método de Bradford é normalmente mais recomendado do que o método de Lowry, tendo em vista que apresenta maior sensibilidade, além do fato que é menos sujeito à interferência de outros componentes (DANIELS *et al.*, 1994). Dessa forma, optou-se por essa metodologia.

A Figura 5.16 mostra a concentração de polissacarídeos e proteínas do MBBR₁, onde a concentração de ambos aumentou substancialmente a partir do segundo regime de operação. A relação polissacarídeo/proteína (PS/PT) também teve acréscimo. Nesse período, foi observado que a DQO quase que dobrou, passando de valores médios de 380 mg/L para valores próximos a 700 mg/L. Concomitantemente, foi observado que este considerável aumento de carga orgânica pode ter influenciado o incremento na quantidade de biomassa, conforme discutido posteriormente.

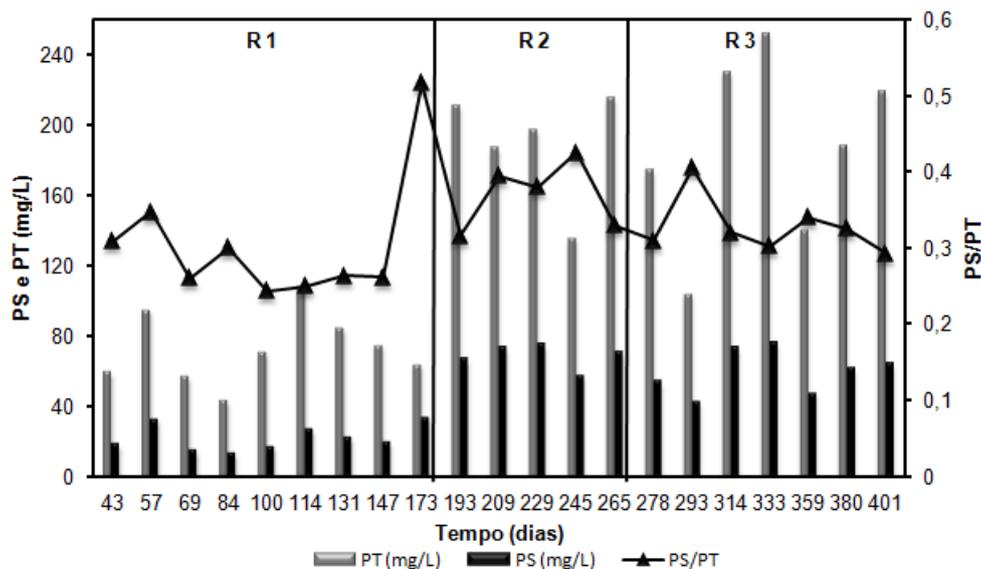


Figura 5.16– Concentração de polissacarídeos (PS) e proteínas (PT) no MBBR₁.

As médias de proteínas totais no MBBR₁ foram de 74 mg/L, 155 mg/L e 187 mg/L para os regimes 1, 2 e 3, respectivamente. Pode-se observar claramente o expressivo aumento de proteínas do primeiro para o segundo regime de operação e um pequeno aumento do segundo para o terceiro regime de operação. Este perfil foi acompanhado pelo aumento da concentração de biomassa aderida aos suportes (SAV), descrito neste item, no qual foi encontrada uma correlação positiva com a concentração de PS e PT.

O mesmo perfil de aumento foi observado para a concentração de polissacarídeos, cuja média foram de 21 mg/L, 57 mg/L e 60 mg/L, para os regimes 1, 2 e 3, respectivamente. O aumento do teor de PT e PS ao longo do tempo pode ser explicado pelo aumento de carga orgânica do afluente observados nos regimes 2 e 3. A

relação PS/PT apresentou valores majoritariamente compreendidos na faixa entre 0,3 a 0,4.

Assim como no MBBR₁, o MBBR₂ apresentou substancial aumento na concentração de polissacarídeos e proteínas do primeiro para o segundo regime de operação, no qual as concentrações médias de proteínas e polissacarídeos passaram de 136 mg/L e 42 mg/L para 208 mg/L e 87 mg/L, respectivamente (Figura 5.17). O terceiro regime de operação apresentou concentração média de proteínas de 174,5 mg/L e concentração média de polissacarídeos de 80,9 mg/L, mantendo valores próximos ao segundo regime de operação. A relação entre polissacarídeos/proteínas do MBBR₂ variou de 0,22 a 0,59 apresentando média um pouco maior do que a do MBBR₁.

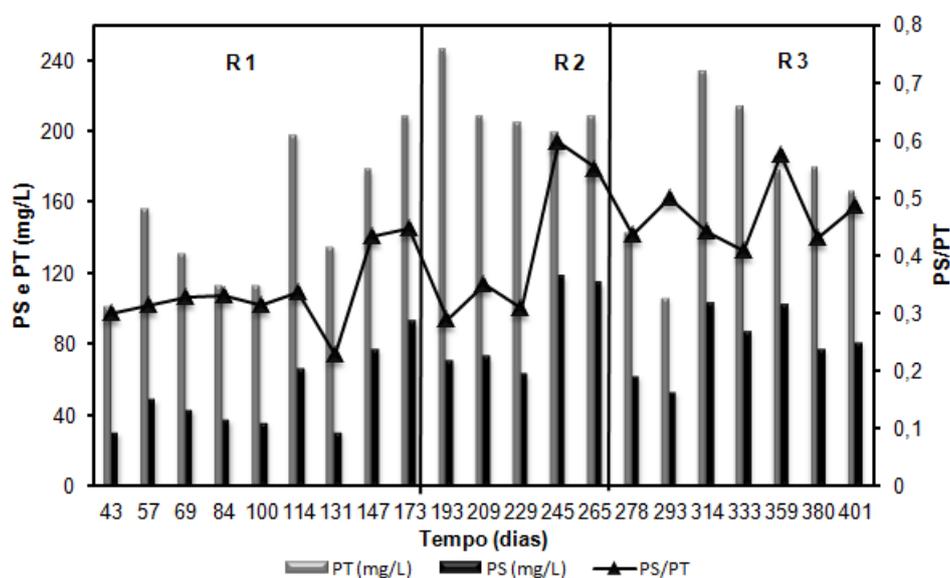


Figura 5.17 – Concentração de polissacarídeos e proteínas no MBBR₂.

O segundo reator (MBBR₂) exibiu concentrações médias de polissacarídeos e proteínas superiores as do primeiro reator (MBBR₁). Muitos trabalhos reportam o uso de PS e PT para mensurar a biomassa presente no suporte. ZHANG *et al.* (2013) avaliaram o crescimento do biofilme empregando os parâmetros proteínas e polissacarídeos em um sistema MBBR. Do início de operação até a estabilização do sistema, esses parâmetros tiveram um incremento de 68,8% (PS) e 148,3% (PT) na primeira fase de operação, porém o aumento da carga de NH₄⁺ e da temperatura causou a diminuição do teor de PS e PT.

BASSIN *et al.* (2012) observaram que a concentração de polissacarídeos e proteínas em sistema MBBR diminui com a redução na carga orgânica (DQO). Esses autores observaram relação entre o decréscimo na concentração de PS e PT e a concentração de biomassa fixada aos suportes (SAV).

As relações entre as concentrações de proteínas e polissacarídeos e a concentração de sólidos aderidos voláteis (SAV) para MBBR₁ e MBBR₂ estão mostradas nas Figuras 5.18, 5.19, respectivamente. Como pode ser observado, a concentração de proteínas e polissacarídeos apresentou correlação positiva, especialmente no MBBR₁. No entanto, essa relação deve ser vista com cautela, uma vez que os valores são muito variáveis. De qualquer modo, a concentração de polissacarídeos e proteínas pode, de certa forma, fornecer uma indicação do conteúdo da biomassa aderida de sistemas MBBR. Tal informação é bastante valiosa, levando-se em consideração a dificuldade de medir o conteúdo de biomassa de tais sistemas.

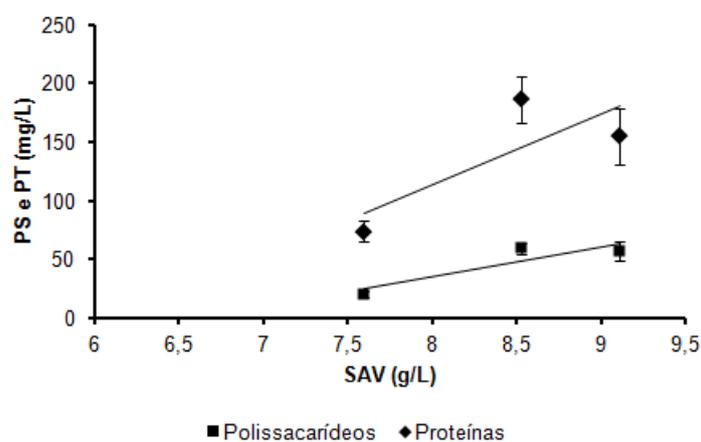


Figura 5.18 – Relação entre a concentração de biomassa aderida no suporte (SAV) e a concentração de polissacarídeos e proteínas no MBBR₁.

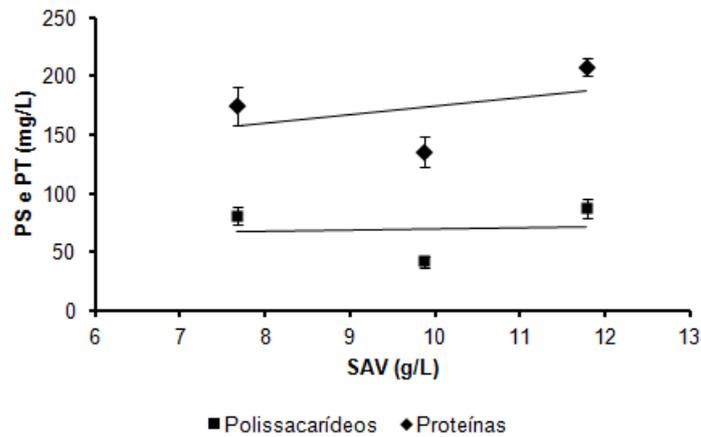


Figura 5.19 – Relação entre a concentração de biomassa aderida aos suportes (SAV) e a concentração de polissacarídeos e proteínas no MBBR₂.

5.2.7 Sólidos aderidos ao suporte e em suspensão

As concentrações de sólidos aderidos totais (SAT), sólidos aderidos fixos (SAF) e sólidos aderidos voláteis (SAV) foram determinadas para o MBBR₁ e MBBR₂ ao longo do tempo. O procedimento para essa quantificação está documentado no item 4.7.13 (Materiais e Métodos). Na Figura 5.20 é mostrado o suporte colonizado pelo biofilme.

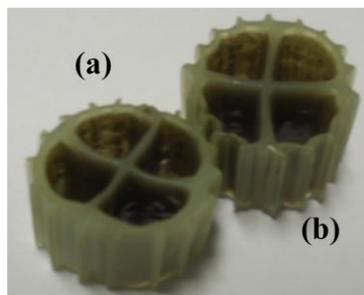


Figura 5.20 – Suporte Kaldnes K1 colonizado pelo biofilme: (a) MBBR₁ e (b) MBBR₂.

A Figura 5.21 mostra a média de concentração de SAV ao longo dos regimes de operação para o MBBR₁ e para o MBBR₂. Observando os dados de ambos os reatores, tem-se que a concentração de SAV aumentou expressivamente do regime 1 para o

regime 2 em ambos os reatores. Porém, do regime 2 para o 3, foi observada uma pequena perda da biomassa aderida ao suporte.

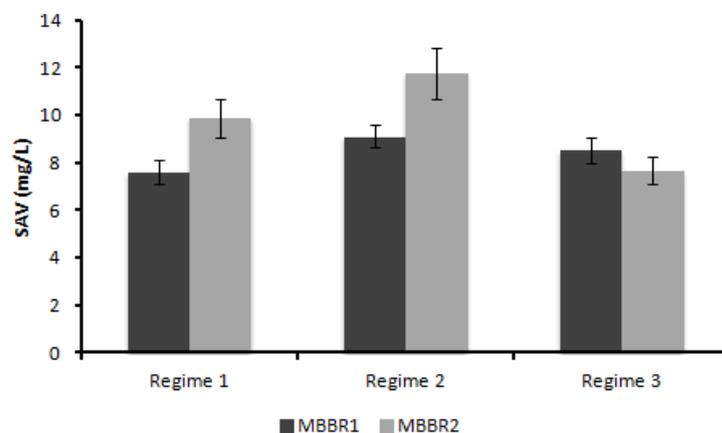


Figura 5.21 – Concentração de SAV da biomassa aderida aos suportes do MBBR₁ e MBBR₂.

As análises mostraram que grande parte do SAT presente no biofilme é constituído por SAV. A relação média de SAV/SAT do primeiro reator (MBBR₁) foi de 88% e para o segundo reator (MBBR₂) a relação média de SAV/SAT foi de 90%. Esta relação indica que a biomassa aderida ao suporte é pouco mineralizada, sendo constituída, majoritariamente, por material de natureza orgânica (sólidos biológicos).

Comparando a biomassa presente nos reatores MBBR₁ e MBBR₂, tem-se que o segundo reator apresenta maior concentração biomassa. No MBBR₁, as concentrações médias de SAV foram de 7,6 g/L, 9,1 g/L e 8,5 g/L para os regimes 1, 2 e 3, respectivamente. Já no MBBR₂ as concentrações médias foram 9,8 gSAV/L, 11,7 gSAV/L e 7,6 gSAV/L, para os regimes 1, 2 e 3, respectivamente. Segundo RUSTEN *et al.* (1995, 1998), os valores típicos de concentração de sólidos aderidos voláteis em sistemas MBBR são de 2-8 gSAV/L valores próximos aos encontrados neste trabalho. JAHREN & ØDEGAARD (1999) operaram dois reatores MBBR, um anaeróbio e outro aeróbio, e observaram que depois de um longo período de operação as concentrações de biomassa aderida ao suporte eram de 5,5 e 6,5 gSAV/L, respectivamente.

A literatura cita a relação dos SAV com a eficiência de remoção de matéria orgânica em sistemas MBBR. CHEN *et al.* (2007) contataram que em condições estáveis, a concentração de biomassa dentro do reator foi mantida em torno de 6,9 – 7,2

gSAV/L quando o reator tinha 50% de enchimento, porém uma redução de 10% de suportes ocasionou perda da biomassa e uma abrupta diminuição de eficiência de remoção de DQO, abaixo de 72%.

CHU & WANG (2011) avaliaram dois suportes em reatores MBBR. O reator que continha o suporte com maior área superficial específica apresentou relação SAV/SAT 21-26% maior em comparação com reator que apresentava menor área superficial.

JAHREN *et al.* (2002) também utilizaram a concentração de SAV para estimar a biomassa aderida ao suporte. Eles constataram que a biomassa foi aumentada gradualmente até atingir um estado constante de 1400 – 1900 mg SAV/L. Além disso, a relação SAV/SAT para este sistema foi em média de 91%. Esse valor está em concordância com o apresentado nesse trabalho.

Nesta etapa, também foi calculada a quantidade de biomassa (X) por m² de sólidos aderidos ao suporte. No MBBR₁, nos três regimes de operação, a quantidade de biomassa por m² de suporte apresentou o valor médio de 34 gSAV/m². Já no reator MBBR₂ a quantidade de biomassa por m² de suporte manteve-se constante ao longo dos regimes de operação, apresentando valor médio de 23 gSAV/m².

Foram determinados os sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) do meio líquido dos reatores MBBR₁ e MBBR₂. Nas Figuras 5.22 e 5.23 estão ilustradas as concentrações de SST e SST nos reatores MBBR₁ e MBBR₂. Como se pode observar, os sólidos oriundos do desprendimento do biofilme foram menores que os aderidos à superfície do suporte. A concentração média de SSV no primeiro reator foi de 0,22 g SSV/L e no segundo reator de 0,16 g SSV/L. Estes valores comprovam que num sistema MBBR, a maior parte da biomassa encontra-se aderida ao meio de suporte.

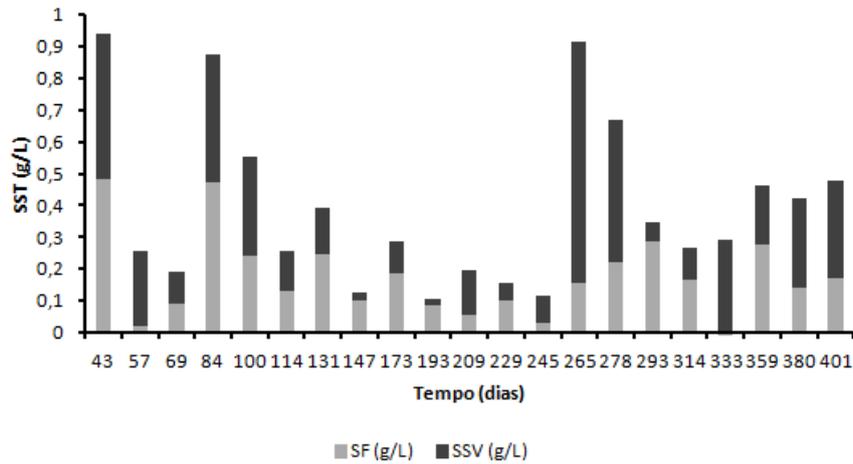


Figura 5.22 – Concentração de SF e SSV da biomassa em suspensão do reator MBBR₁.

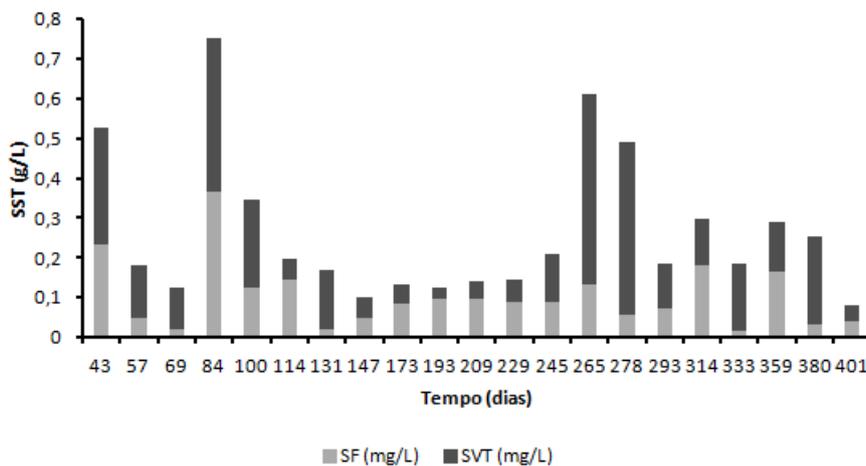


Figura 5.23 – Concentração de SF e SSV da fase líquida do MBBR₂.

O teor de SSV na fase líquida é bem menor que a concentração de SAV presentes no suporte. A relação SSV/SST do reator MBBR₁ foi de 56,18%, enquanto do reator MBBR₂ foi de 60,82%. Esses valores indicam que o lodo em suspensão se encontra bastante mineralizado, e que provavelmente é composto por micro-organismos inativos (inertes) e matéria orgânica inerte.

Como as concentrações de biomassa da saída do sistema (MBBR₂) são reduzidas, pode-se utilizar um decantador secundário de pequenas dimensões ou um filtro de areia simples. Essas menores dimensões das unidades de separação podem ser obtidas pela menor carga hidráulica e pela menor carga de sólidos sobre essas unidades.

Para se ter uma ideia, a carga de sólidos de saída desse sistema MBBR é em torno de 10 vezes menor do que aquela encontrada em sistemas de lodos ativados.

Em muitos casos, quando o padrão de qualidade do efluente é rigoroso, como para fins de reúso, pode-se empregar processos de separação por membrana, como por exemplo, microfiltração seguida de osmose inversa.

A taxa específica de desprendimento do biofilme (t_d) é, de acordo com RITTMANN (1982), a relação entre a taxa de biomassa não aderida presente no efluente de saída e a quantidade de biomassa aderida ao material de suporte. Essa taxa foi calculada para os dois reatores ao longo dos três regimes de operação. No MBBR₁, a taxa de desprendimento média para os regimes 1, 2 e 3 foi respectivamente, 0,031 d⁻¹, 0,038 d⁻¹ e 0,055 d⁻¹. Já para o MBBR₂, 0,027 d⁻¹, 0,026 d⁻¹ e 0,077 d⁻¹. Como pode ser observado, houve um aumento da taxa ao longo dos regimes de operação de ambos os MBBR. Este aumento no desprendimento pode estar relacionado à diminuição de biomassa (SAV) calculada do regime 3 para ambos os reatores.

O desprendimento do biofilme ocorre naturalmente e suas principais causas são as taxas de cisalhamento aplicadas e a espessura do biofilme, pois biofilmes muito espessos ocasionam limitação de transferência de oxigênio e substrato no seu interior, ocasionando o enfraquecimento da matriz da biomassa aderida e decaimento celular.

É importante mencionar que durante o choque de pH e choque salino foi observado o reator uma grande quantidade de espuma, decorrente do desprendimento do biofilme e da lise celular causada pela toxicidade do meio. O impacto desses choques, como o ocorrido no regime 3, pode ter contribuído para o aumento da taxa de desprendimento. Observou-se a flotação da biomassa desprendida do biofilme, permanecendo dentro do reator até a estabilização do sistema. Vale mencionar que no início de operação do reator, também foi observada maior formação de espumas. Dependendo da intensidade da espuma, em reatores de escala maior, é possível se utilizar agentes antiespumas para minimizar os efeitos.

A fim de melhor caracterizar o biofilme, foi calculado o tempo de retenção celular (θ) em cada regime de operação, para cada reator. No MBBR₁, o tempo médio de retenção celular foi de 11 dias, 30 dias e 16 dias, para os regimes 1, 2 e 3, respectivamente. E no MBBR₂, o tempo médio de retenção celular foi maior que no

primeiro reator, apresentando para os regimes 1, 2 e 3 os respectivos valores: 38 dias, 60 dias e 22 dias. Esses valores, especialmente os do MBBR₂, são em geral muito superiores aos dos sistemas com biomassa em suspensão, como lodo ativado convencional, o que favorece, por exemplo, a nitrificação.

5.2.8 Microscopia do biofilme aderido aos suportes

Juntamente com o estudo dos parâmetros físico-químicos, realizou-se a observação da microfauna presente no biofilme, com o objetivo de avaliar a variedade e abundância da microfauna para cada reator, como indicador da qualidade do biofilme. Essa análise foi realizada aleatoriamente ao longo dos regimes de operação do sistema biológico.

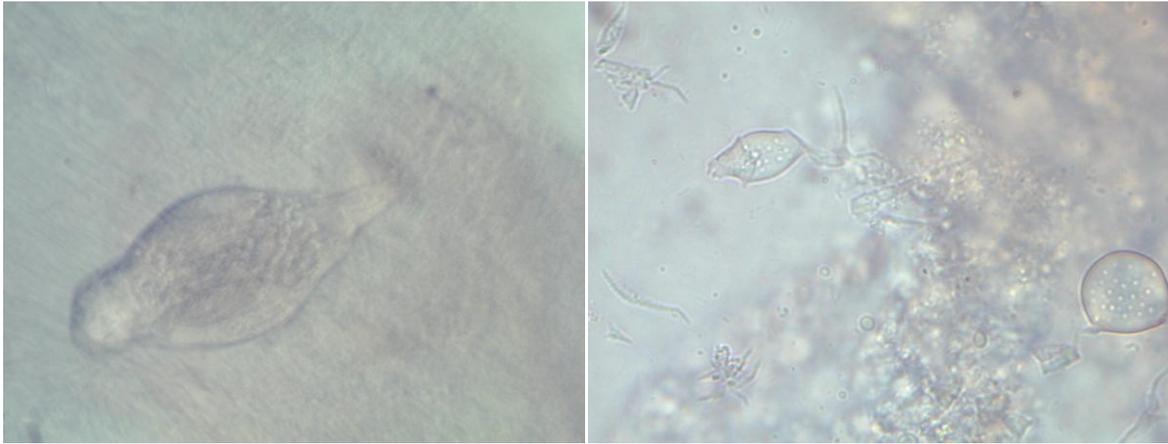
A microbiota desempenha uma importante função no tratamento biológico por fazer o polimento final do efluente, reduzindo a matéria orgânica e principalmente a turbidez. Porém, é necessário manter condições ótimas de temperatura e pH para seu desenvolvimento, e que o ambiente esteja livre de toxicidade.

As Figuras 5.24 e 5.25 apresentam as imagens obtidas na operação dos reatores MBBR₁ e MBBR₂, respectivamente. Foi observado que a microfauna presente nos dois reatores eram semelhantes. Desta forma, optou-se por mostrar algumas fotomicrografias de cada sistema.



(a)

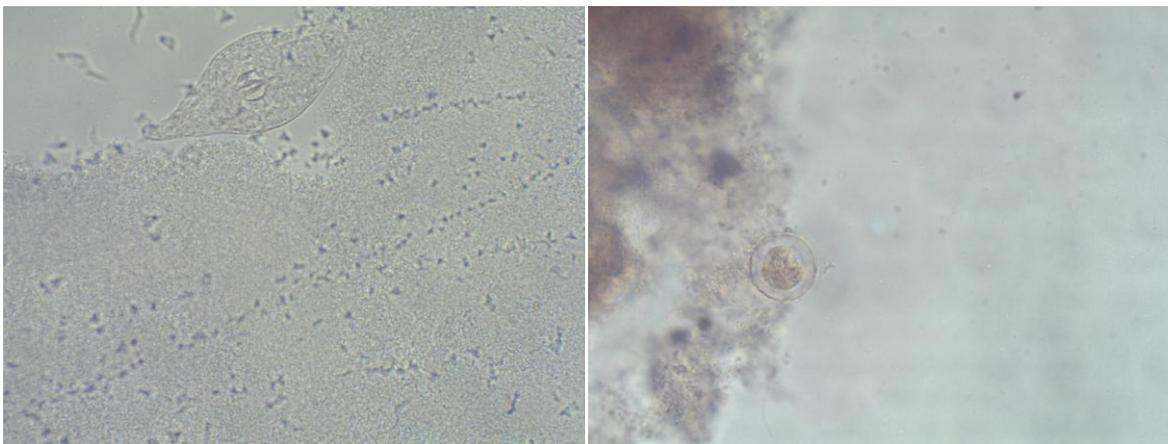
(b)



(c)

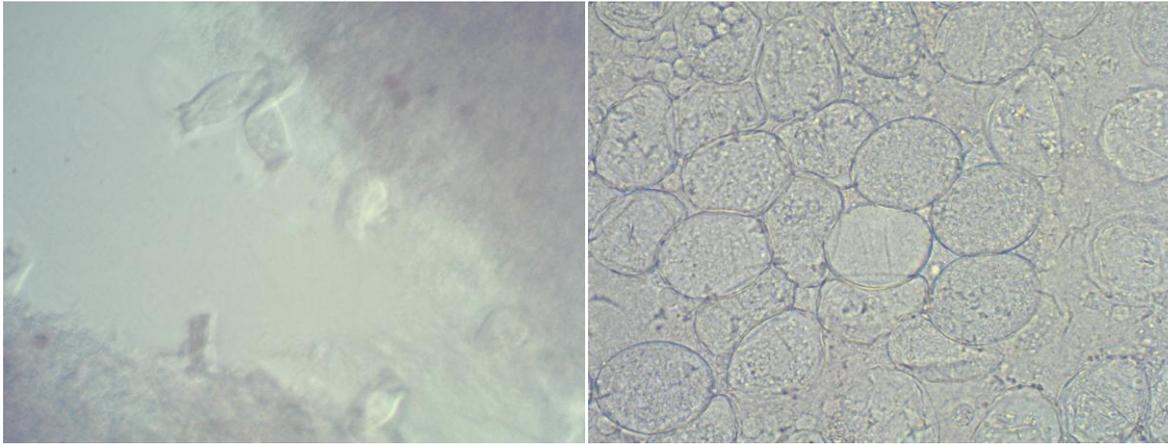
(d)

Figura 5.24 – Fotomicrografias do biofilme presente no reator MBBR₁, com seus respectivos aumentos, nos diferentes regimes de operação: (a) Protozoários livres nadantes não identificados (aumento de 100X), (b) Nematóide (aumento de 400X), (c) Rotífero *Bdelloidea* (aumento de 400X), (d) ciliados fixos (aumento de 1000 X).



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 5.25 – Fotomicrografias do biofilme presente no reator MBBR₂ com seus respectivos aumentos, nos diferentes regimes de operação: (a) Ameba (aumento de 400X), (b) protozoários ciliados fixos não caracterizados (aumento de 400X), (c) Rotífero (aumento de 400X), (d) protozoários pedunculares *Vorticella* (aumento de 400X).

Durante o período de estudo, a análise por microscopia óptica permitiu inferir que o biofilme não apresentou, visualmente, variações significativas. As imagens mostram que a biomassa aderida ao suporte não apresenta bactérias filamentosas, características de processos com lodo ativado, há presença de rotíferos, protozoários, fungos, amebas. Os rotíferos são eficientes no consumo de bactérias dispersas e pequenas partículas de matéria orgânica. Uma grande diversidade desses organismos indicam boas condições de depuração do efluente (METCALF & EDDY, 1991).

5.2.9 Toxicidade

A avaliação de toxicidade de efluentes é uma etapa muito importante do monitoramento da poluição ambiental. Os parâmetros físico-químicos utilizados para o monitoramento da poluição são limitados e apenas indicam a natureza dos poluentes, mas não fornecem informações sobre os efeitos biológicos causados pelo efluente.

Acredita-se que os sistemas de biofilmes são, em geral, mais robustos para cargas tóxicas do que os sistemas baseados em biomassa suspensa, pois o biofilme cria um nicho de proteção para vários micro-organismos, permitindo uma elevada

concentração de biomassa de elevada atividade em sistemas de tratamento de águas residuais (HAUSER *et al.*, 2013).

A toxicidade foi expressa em termos de CE50, que é a concentração efetiva do agente tóxico que causa 50% de redução na quantidade de luz emitida pelo microrganismo-teste (*Vibrio fischeri*), após sua exposição a esse agente durante 15 minutos de exposição.

A Tabela 5.6 apresenta os valores médios de CE50, em percentagem, obtidos nos ensaios de toxicidade. Como pode ser observado, a toxicidade do afluente manteve-se em valores próximos, porém, nas saídas do MBBR₁ e do MBBR₂ não foi identificada efeito agudo após 15 minutos de teste. Desta forma, pode-se verificar que o tratamento biológico reduziu a toxicidade do efluente industrial.

Tabela 5.6: Médias de CE50 em ensaios de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri* no afluente, saída do MBBR₁ e saída do MBBR₂.

Regimes de operação	CE50 (%)		
	Afluente	Saída MBBR ₁	Saída MBBR ₂
1	63	STA	STA
2	68	STA	STA
3	71	STA	STA

STA: Sem toxicidade aguda

Quanto maior o valor de CE50, menor a toxicidade, desta forma, comparando-se os valores obtidos para o afluente dos 3 regimes, observa-se que a diferença entre esse parâmetro nos diferentes regimes é pequena, apresentando toxicidades iguais ao longo da operação do sistema.

RODRIGUES & UMBUZEIRO (2011) avaliaram a toxicidade aguda de águas residuárias utilizando *Vibrio fischeri* com objetivo de avaliar a relação da toxicidade com a DQO. Eles concluíram que a toxicidade não teve correlação com a DQO e, portanto, efluentes com baixa carga orgânica podem apresentar alta toxicidade.

Por outro lado, BAYO *et al.* (2009) avaliaram a toxicidade da água tratada biologicamente a partir de uma estação de tratamento de esgoto, após um processo de desinfecção (cloração) - descloração. A toxicidade aumentou após a cloração do

efluente sendo fortemente associada aos níveis de cloro. Os autores também concluíram que havia apenas uma fraca associação entre a toxicidade e parâmetros como COD, DQO e turbidez das amostras.

Embora seja um parâmetro importante para o lançamento de efluentes, principalmente os industriais, a toxicidade é pouco regulamentada, sendo apenas citada em legislações específicas. O parágrafo primeiro do art. 34 do CONAMA nº 357 (2005) ressalta que o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

5.3 Processos de Separação por Membranas (PSM)

Com base nos parâmetros de qualidade do efluente do sistema biológico, pode-se constatar que havia necessidade de um pós-tratamento para reutilização do efluente tratado biologicamente. A microfiltração (MF) é aplicada para remoção de sólidos suspensos, turbidez e cor de efluentes e, conforme descrito no item 3.5.1 (Revisão Bibliográfica), é muito utilizada como pré-tratamento para o processo de osmose inversa (OI). A OI retira os solutos de baixa massa molar, como uma variada gama de sais inorgânicos e pequenas moléculas orgânicas. Combinando estes dois processos, é possível obter um sistema gerador de água de qualidade para reúso na indústria. Esse foi o objetivo do emprego dos testes de MF-OI, cujos resultados estão descritos nesse item.

5.3.1 Teste de SDI

Através do teste de índice de densidade de sedimentos (SDI) é possível inferir se é viável a utilização do sistema de osmose para os diversos efluentes ou se existe necessidade de algum pré-tratamento para diminuir o potencial de incrustação da membrana. Assim, esse teste é utilizado para avaliar a viabilidade de diferentes métodos de tratamento de efluentes, dimensionamento de plantas de osmose inversa (OI) e monitoramento operacional.

O SDI foi medido nos três regimes de operação, com o objetivo de avaliar se as diferentes condições de operação empregadas alterariam o valor do SDI₁₅. A Figura 5.26 mostra o valor médio de SDI₁₅ encontrado para o efluente oriundo da saída do sistema biológico microfiltrado e bruto para os 3 regimes.

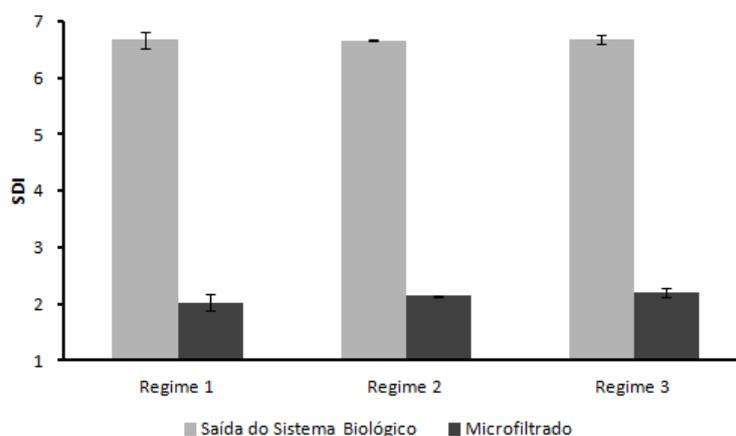


Figura 5.26 – SDI da saída do sistema biológico com e sem pré-tratamento.

A Figura 5.26 mostra que para todos os regimes, o valor de SDI₁₅ do efluente bruto da saída do sistema biológico apresentou valores superiores a 6,7. Segundo BAKER (2004) um SDI superior a 5 é inaceitável, sendo assim inviável a sua utilização direta no sistema de osmose inversa. Desta forma, foi constatada a necessidade de um pré-tratamento, no qual foi adotado a microfiltração. A escolha deste pré-tratamento deve-se aos relatos da literatura que enumeram as vantagens da microfiltração para fins de pré-tratamento para osmose inversa.

Após a microfiltração, o SDI₁₅ foi de $2,03 \pm 0,14$ para o regime 1, $2,14 \pm 0,01$ para o regime 2 e $2,20 \pm 0,07$ para o regime 3. Segundo BAKER (2004), um SDI₁₅ entre 1 e 3 é o ideal, pois o sistema pode funcionar por vários meses sem a necessidade de limpezas constantes. Os valores de SDI₁₅ são estatisticamente iguais, assim, para todos os regimes, a microfiltração foi capaz de produzir efluente de alta qualidade, de modo a ser adequada para utilização em um sistema de osmose inversa.

HOSSEINZADEH *et al.* (2013) monitoraram o SDI₁₅ do efluente proveniente da saída de um biorreator com membranas, com o objetivo de reutilização do efluente. Foi constatado que na maior parte do tempo o SDI₁₅ foi inferior a 3, variando de 1,21 a 3,23. Desta forma, obtiveram um efluente de qualidade para ser utilizado como água de

alimentação na OI. Segundo os autores, as razões mais prováveis para os valores altos de SDI foram os altos níveis de matéria orgânica, substâncias coloidais e microbolhas de ar.

CUI *et al.* (2011) estudaram a microfiltração de água do mar como pré-tratamento para sistema de osmose inversa através do monitoramento do SDI₁₅. O valor desse parâmetro para a água do mar sem pré-tratamento foi de 6,67, enquanto após a microfiltração situou-se entre 0,18 a 1,1.

5.3.2 Microfiltração (MF)

O pré-tratamento escolhido para o sistema de osmose inversa foi a microfiltração (MF). Conforme relatado no item anterior, a MF gera um efluente de alta qualidade para o processo de OI. Assim sendo, os testes de microfiltração foram realizados com o objetivo de avaliar a qualidade do efluente após essa etapa. A Tabela 5.7 apresenta alguns parâmetros de qualidade do efluente bruto e após a microfiltração.

Na Tabela 5.7 é possível observar que os valores dos parâmetros de cor, turbidez e SST foram reduzidos de forma significativa após a MF. Pode-se observar também que no efluente sem pré-tratamento, a maior parte dos SST são de sólidos fixos (inorgânicos), sendo em grande parte removido na MF. No entanto, os parâmetros de DQO e condutividade praticamente não sofreram alteração com a microfiltração.

Tabela 5.7: Parâmetros do efluente com e sem pré-tratamento aplicando a MF.

Parâmetros	Efluente sem pré-tratamento	Efluente microfiltrado
ST (g/L)	0,269	0,182
SF (g/L)	0,1397	0,0418
Cor (455 nm)	103	37
Turbidez (NTU)	18,36	0,02
DQO (mg/L)	33,2	31,8
Condutividade (mS/cm)	18.711 – 17.520	18.212 – 17.234

5.3.3 Osmose Inversa (OI)

Foi avaliada, neste item, a qualidade do efluente microfiltrado após a osmose inversa (OI), para três pressões distintas (15, 20 e 25 bar), através dos parâmetros de

rejeição, permeabilidade e fluxo. Foi realizado também um teste de longa duração (100 horas), com pressão de 30 bar, para verificar a formação do biofilme. Previamente aos testes realizados com membranas de OI, realizou-se a compactação da membrana.

5.3.3.1 Fluxo de Permeado

A variação do fluxo de permeado com o tempo de funcionamento foi apresentado para avaliar o comportamento de incrustação da membrana. O fluxo de permeado foi conduzido durante o período de 25 horas, em cada teste. A Figura 5.28 apresenta os fluxos encontrados para cada pressão aplicada. Como observado, com o passar do tempo de operação, há uma queda no fluxo de permeado devido os efeitos da incrustação, estabilizando-se após um determinado tempo de operação. Esta queda deve-se ao acúmulo de diversos compostos sobre a superfície da membrana de OI.

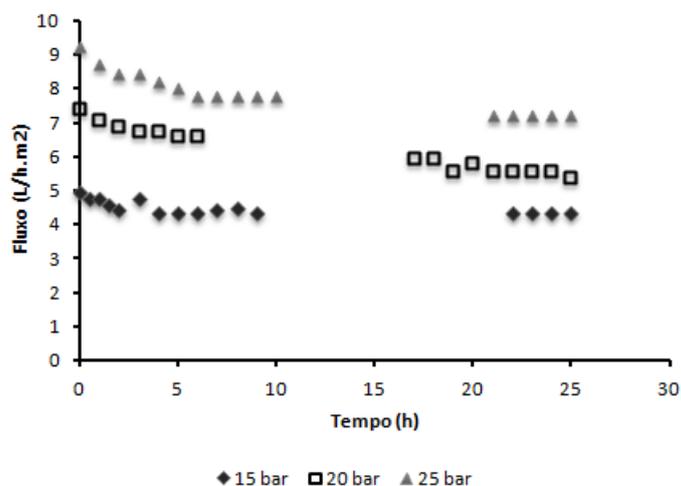


Figura 5.27 – Fluxo de permeado nas pressões de 15 bar, 20 bar e 25 bar.

Analisando-se a Figura 5.28, pode-se observar que o fluxo, como esperado, é dependente da pressão. O fluxo de permeado estabilizou-se em 4,35 L/h.m², 5,38 L/h.m² e 7,22 L/h.m² para as pressões de 15, 20 e 25 bar, respectivamente. Estes valores estão abaixo dos encontrados na literatura. PULIDO *et al.* (2013) encontraram fluxo de permeado de 21,1 L/h.m² para pressão máxima de 40 bar, no tratamento terciário de um efluente de indústria de azeite.

Além disso, foi realizado um teste 100 horas, para verificar a bioincrustação da membrana após um longo tempo de operação. Nesse teste foram utilizados 6 litros na alimentação com pressão de 30 bar, definida a partir de informações do fabricante do sistema de OI.

A Figura 5.29 mostra o fluxo de permeado ao longo do tempo. Observou-se queda de fluxo no decorrer da operação do sistema, bem como a formação do biofilme, que está descrita no item 5.3.34. Como pode ser observado na Figura 5.28, o fluxo teve decaimento mais brusco no início de operação do sistema de OI, porém, ao longo da operação, o fluxo de permeado praticamente se estabilizou.

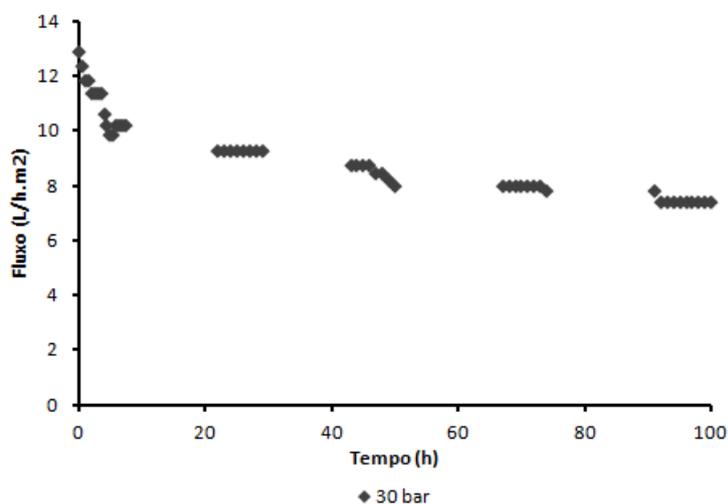


Figura 5.28 – Teste de longa duração (100 h) para observação do fluxo de permeado na pressão de 30 bar.

Ao final do teste, foi analisada a qualidade da água produzida nestas condições. A condutividade foi de 387,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e o fluxo de permeado inicial de 12,87 $\text{L}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ estabilizou-se em 7,4 $\text{L}/\text{h}\cdot\text{m}^2$. As concentrações de carbono orgânico total, carbono inorgânico e nitrogênio total foram de, respectivamente, 1,4 mg/L , 2,8 mg/L e 0,7 mg/L .

ZHANG *et al.* (2013), utilizando membrana de osmose inversa para o tratamento terciário de efluente de aterro sanitário, observaram quedas de fluxo de permeado semelhante. Esses autores relataram que o fluxo diminuiu de 28,3 $\text{L}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ para 15,7 $\text{L}/\text{h}\cdot\text{m}^2$, estabilizando-se neste valor.

A queda de fluxo foi de 11,76%, 27,27%, 21,95% e 42,50% para as pressões de 15, 20, 25 e 30 bar, comprovando que quanto maior a pressão aplicada, maior será a

perda de fluxo e, por conseguinte, maior o potencial de incrustação. Assim, apesar de maiores pressões produzirem maior fluxo de permeado, os efeitos da incrustação também são maiores.

As membranas de OI foram fotografadas (Figura 5.30), com o objetivo de se comparar o nível de incrustação após cada teste. Pode-se observar maior acúmulo de partículas sobre a membrana submetida à maior diferença de pressão, o que explica a maior queda de fluxo permeado.

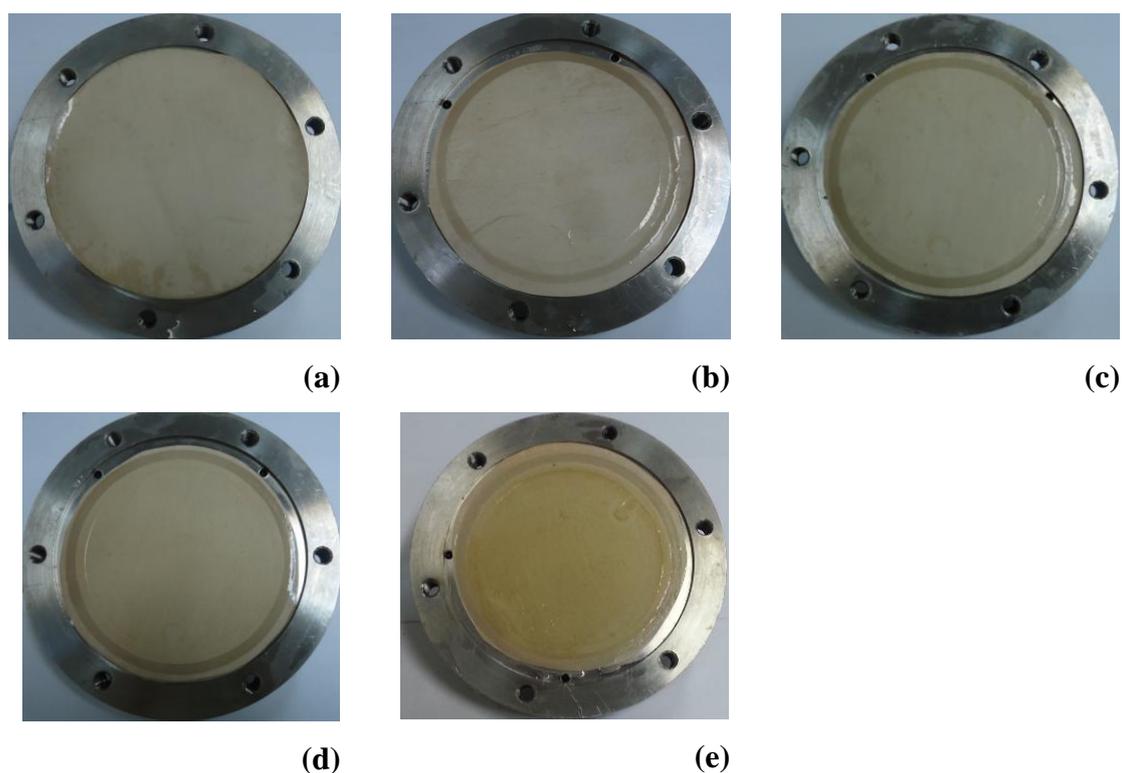


Figura 5.29 – (a) Membrana nova, (b) membrana do teste de 15 bar, (c) membrana do teste de 20 bar, (d) membrana do teste de 25 bar, (e) membrana do teste de 30 bar.

5.3.3.2 Rejeição ao carbono orgânico total, carbono inorgânico e nitrogênio

Um parâmetro muito importante no tratamento de águas por osmose inversa é a capacidade da membrana em rejeitar as moléculas de baixa massa molar, não removidas nas etapas de pré-tratamento. As Figuras 5.31 – 5.33 apresentam, respectivamente, os gráficos de rejeição de carbono orgânico total (COT), rejeição de carbono inorgânico (CI) e rejeição de nitrogênio (N) para as pressões de 15, 20 e 25 bar.

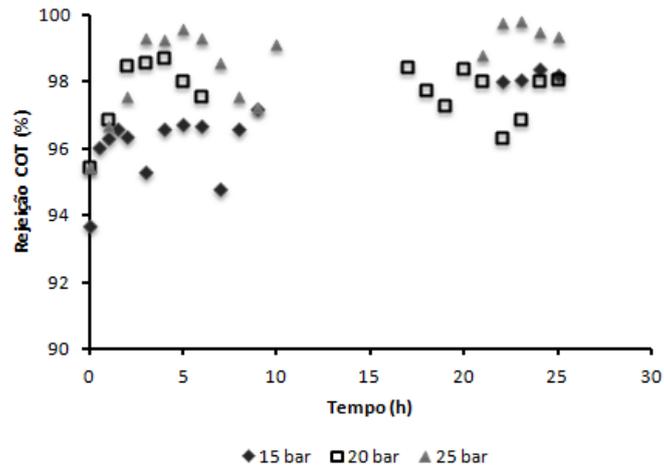


Figura 5.30 – Rejeição do Carbono Orgânico Total do efluente microfiltrado.

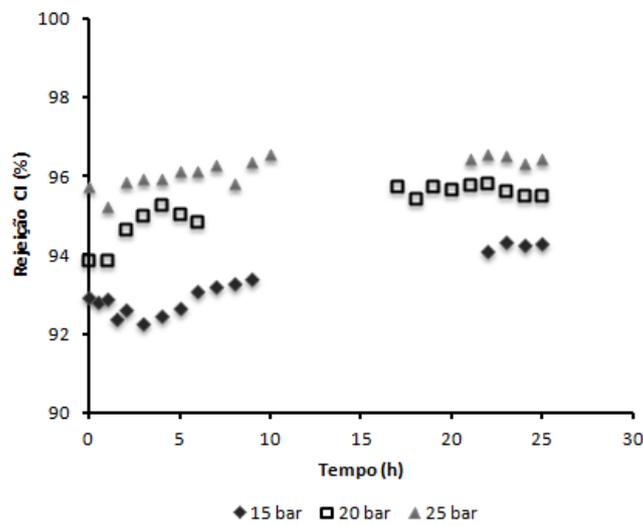


Figura 5.31 – Rejeição de Carbono Inorgânico do efluente microfiltrado

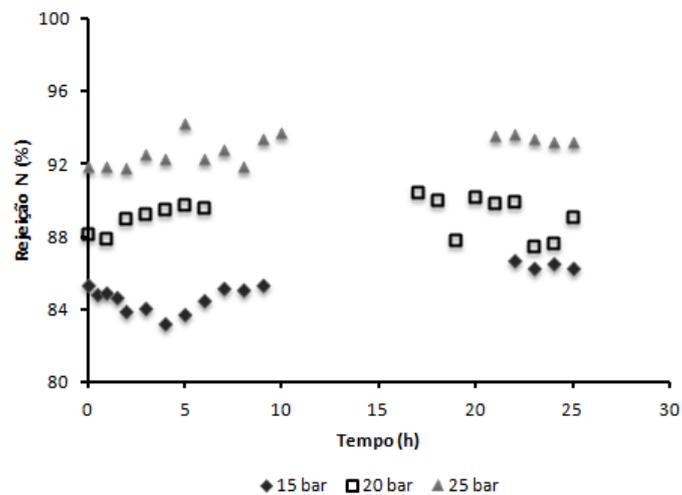


Figura 5.32 – Rejeição de Nitrogênio do efluente microfiltrado

Como observado nas Figuras 5.31 e 5.32, as rejeições tanto de carbono orgânico total como de carbono inorgânico foram superiores a 94% em todas as pressões aplicadas. Assim, foi possível inferir que a remoção dos compostos orgânicos da água produzida foi pouco afetada pelas diferentes pressões aplicadas. A rejeição de COT (Figura 5.31) permitiu obter concentração média de COT de saída de 1,63 mg/L, 1,10 mg/L e 0,69 mg/L para as pressões de 15, 20 e 25 bar, respectivamente. Já a rejeição do carbono inorgânico (CI) apresentou valores superiores a 93%, com médias de concentração efluente de 3,1 mg/L, 2,4 mg/L e 1,9 mg/L para as pressões de 15, 20 e 25 bar.

FARIAS *et al.* (2014) avaliaram a rejeição aos constituintes orgânicos de esgoto doméstico no processo de OI após o tratamento biológico num reator MBR, utilizando como parâmetro o carbono orgânico total. Nas diferentes condições de TRH estudadas, os autores obtiveram rejeições de COT superiores a 97%.

A rejeição de nitrogênio (Figura 5.33) permaneceu acima de 83%. As concentrações médias de nitrogênio total no permeado foram de 7,6 mg/L, 5,5 mg/L e 3,6 mg/L nas pressões de 15, 20 e 25 bar, respectivamente. Esse valor de rejeição de nitrogênio total (NT) foi maior que o encontrado por CHEN *et al.* (2014), os quais alcançaram rejeições acima de 60%, operando com fluxo máximo de 9,5 L/h.m².

A rejeição de diversos compostos e sua influência na separação por osmose foi objeto de estudo em diversos trabalhos. SÍR *et al.* (2012) avaliaram a rejeição a vários componentes de um efluente de aterro sanitário pré-tratado pelo processo de OI. Obtiveram rejeição de sais inorgânicos de 99,3%, rejeição de TOC de 97,3% e rejeição ao nitrogênio amoniacal de 94%.

URTIAGA *et al.* (2013) avaliaram a remoção de contaminantes emergentes de esgoto sanitário em tratamento combinado composto de sistema biológico, ultrafiltração e osmose inversa, seguido por eletroxidação. No processo de OI atingiram rejeições médias de 99% de todos os compostos alvo.

5.3.3.3 Rejeição Salina

O efluente industrial utilizado nesse trabalho apresentou altas concentrações de sais inorgânicos, sendo o cloreto de sódio (NaCl) o maior responsável pela salinidade e condutividade da água produzida. Devido à sua importância para o reúso, a rejeição salina também foi investigada. A Figura 5.34 apresenta a rejeição salina para as diferentes pressões aplicadas. A concentração salina foi medida indiretamente pela condutividade da alimentação e permeado.

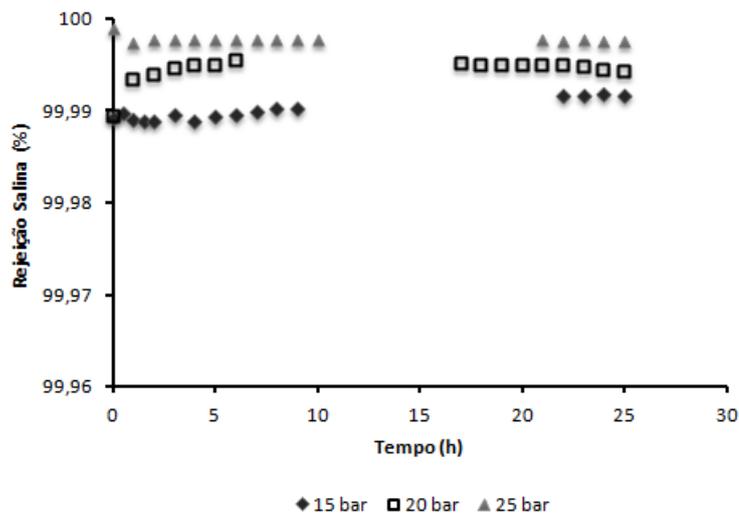


Figura 5.33 – Rejeição salina do efluente microfiltrado

Como observado na Figura 5.34, a rejeição salina foi superior a 99,99% em todas as pressões. Não foram observadas diferenças significativas entre as rejeições na faixa de pressão aplicada.

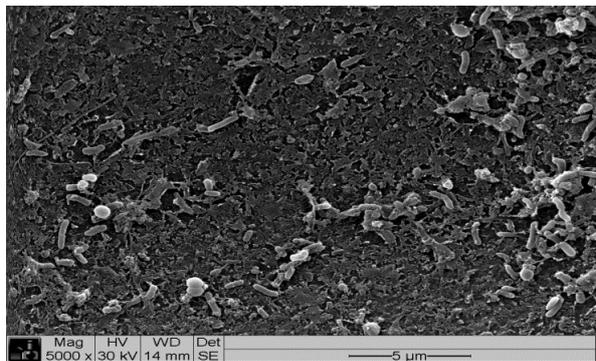
ASHHAB *et al.* (2014) avaliaram o processo de osmose inversa na dessalinização de efluentes municipais como tratamento terciário. O sistema foi operado a pressão constante de 10 bar. A rejeição total de sal ao longo dos experimentos foi $93,3 \pm 5,9\%$.

PULIDO *et al.* (2012) avaliaram a qualidade do efluente industrial após o processo de osmose inversa, e constataram rejeição à condutividade de 98,2% em média, além de rejeições de 100% e 99,4% para sólidos em suspensão e TOC, respectivamente.

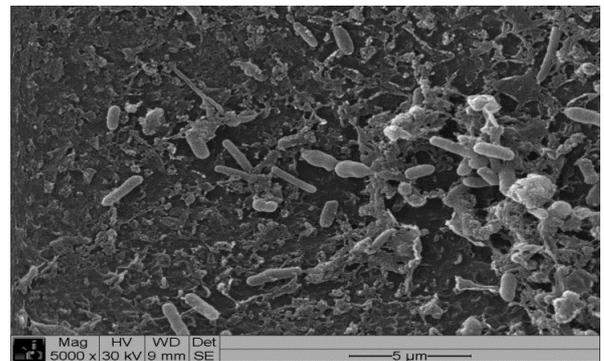
5.3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 5.35 estão ilustradas imagens de microscopia de varredura eletrônica das membranas utilizadas nos testes de osmose inversa nas pressões de 15, 20, 25 e 30 bar. Esta análise teve por objetivo identificar a formação de incrustação na membrana e identificar quais são os principais componentes da incrustação. As imagens da esquerda correspondem ao aumento de 5.000x e as da direita correspondem ao aumento de 10.000x.

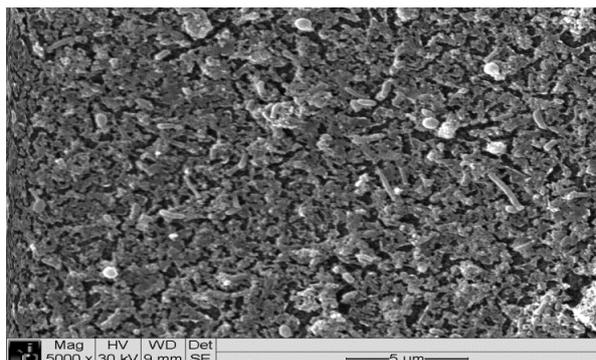
As imagens (Figura 5.35) mostram a formação de uma torta sobre a superfície da membrana plana. As rachaduras observadas nas membranas provavelmente foram causadas pelas condições de análise por MEV, como, por exemplo, a manutenção de alto vácuo.



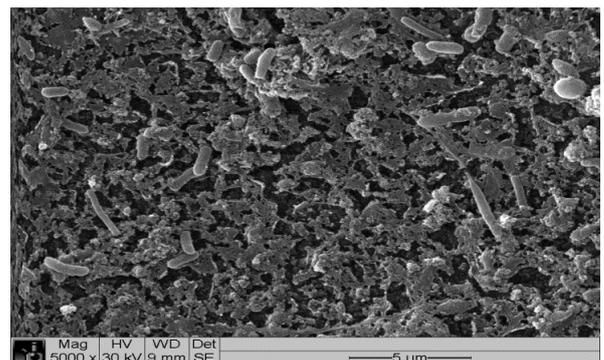
(a)



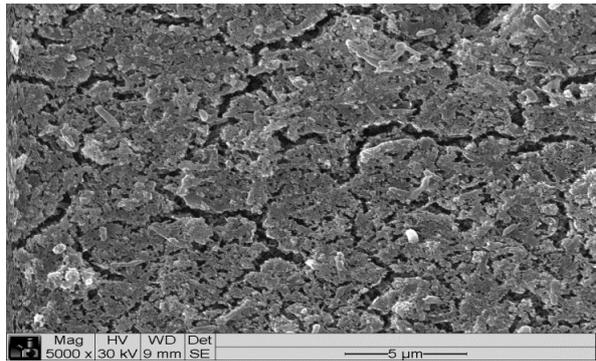
(b)



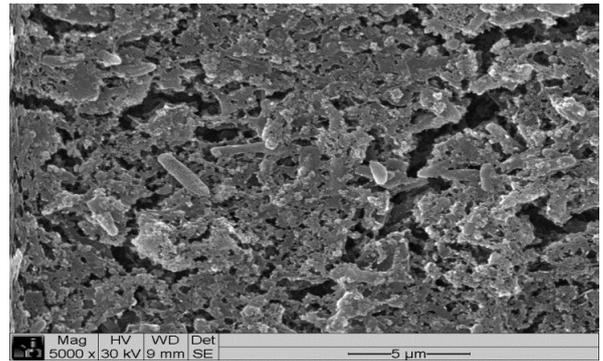
(c)



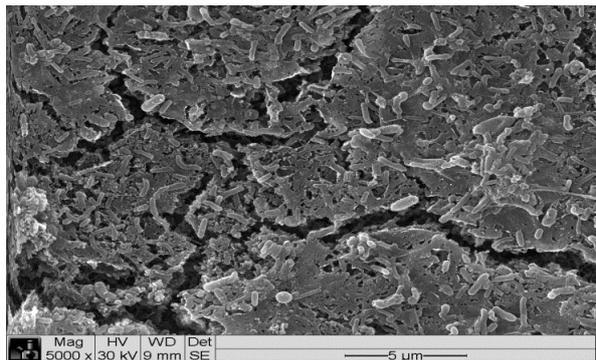
(d)



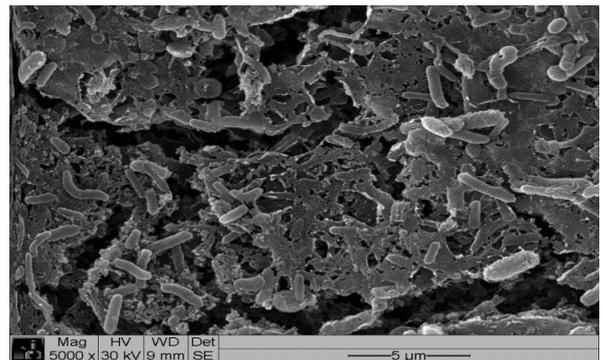
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 34– Imagens de MEV das membranas utilizadas nos testes de osmose inversa: (a) e (b) aumento de 5.000x e 10.000x na pressão de 15 bar, (c) e (d) aumento de 5.000x e 10.000x na pressão de 20 bar, (e) e (f) aumento de 5.000x e 10.000x na pressão de 25 bar, (g) e (h) aumento de 5.000x e 10.000x na pressão de 30 bar.

A incrustação presente na superfície das membranas tem como principal natureza a presença de micro-organismos, caracterizando assim a formação do biofilme. O biofilme cria uma barreira na superfície da membrana, diminuindo assim o fluxo de permeado.

Como observado (Figura 5.35), quanto maior a pressão aplicada, maior a espessura da torta. Quando se compara a Figura 5.35a-b com a Figura 5.35g-h, essa diferença é ainda mais acentuada, pois na primeira, muitas porções da membrana estão desprovidas de camadas de micro-organismos, enquanto a última apresenta grandes conglomerados microbianos. Desta forma, apesar de maiores pressões apresentarem maiores rejeições, essas pressões intensificam a formação de incrustações.

5.3.3.5 Avaliação do reúso da água produzida

O reúso é uma ótima opção para implementação na indústria, pois além de ser uma prática mais limpa no processo de produção, pode trazer benefícios econômicos.

O sistema de MBBR proposto apresentou-se como uma alternativa de tratamento biológico compacto e com altas eficiências de remoção da carga orgânica e nitrogenada. Além disso, ao final do tratamento, não foi observada toxicidade aguda no efluente.

Porém, tanto o tratamento biológico quanto a microfiltração, apesar de produzirem um efluente adequado para o lançamento em corpos hídricos, não foram capazes de reduzir a salinidade do efluente, e, conseqüentemente, não permitiram o reúso direto do efluente, por exemplo, em caldeiras ou torres de resfriamento.

Desta forma, para a prática do reúso do efluente se tornar realidade, fez-se necessária a utilização de um processo de polimento, que no caso do presente trabalho, foi a osmose inversa.

A osmose inversa foi capaz de produzir um efluente de alta qualidade para o reúso na indústria, se enquadrando nos parâmetros apresentados no item 3.6 da Tabela 3.11. Pelos resultados apresentados, o processo de OI nas diferentes pressões testadas apresentou rejeições próximas, desta maneira, o uso de uma pressão mais branda significa economia energética, tornando o processo mais viável.

A Tabela 5.8 apresenta os resultados obtidos em cada etapa de tratamento (biológico, MF e OI). Somente o terceiro regime de operação do sistema MBBR está representado na Tabela 5.8, pois esse regime apresentou melhores remoções de matéria orgânica e nitrogênio.

Tabela 5.8: Resultados obtidos durante trabalhos diferentes processos de tratamento (biológico, MF e OI).

Parâmetros	MBBR		Microfiltração		Osmose Inversa	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Alimentação	Permeado
COD (mg/L)	207	45	-	-	50,7	1,63
DQO (mg/L)	357	33	33	32	-	-
Amônio (mg/L)	26	0,6	-	-	-	-
Nitrogênio (mg/L)	43	13	-	-	15,2	3,07
Condutividade (mS/cm)	18711	18711	18711	18212	18153	0,15
SST (g/L)	0,221	0,212	0,269	0,182	-	-
SSV (g/L)	0,13	0,13	0,13	0,14	-	-

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Esta seção apresentará as conclusões relevantes obtidas ao longo dos 410 dias de operação do sistema biológico de pré-desnitrificação, bem como as conclusões dos processos de separação por membranas (microfiltração e osmose inversa). Além disso, serão apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

6.1 Conclusões

Com base nos dados coletados e experiência adquirida na operação de monitoramento dos experimentos, conclui-se que:

- O sistema de pré-desnitrificação, na qual foi utilizada a tecnologia dos reatores de leito móvel com biofilme – MBBR, foi bastante eficiente na remoção de matéria orgânica do efluente industrial, cuja composição foi bastante variável ao longo do tempo;
- Em condições ótimas, para os três regimes de operação adotados, o sistema apresentou média de remoção de DQO superior a 80% e média de remoção de COT superior a 77%.
- No início de operação do sistema a maior parte da DQO e de COD foi removida no reator MBBR₂. No entanto, após a estabilização da remoção de matéria orgânica, as maiores remoções foram observadas no MBBR₁.
- O aumento da razão de reciclo propiciou um aumento nas remoções de matéria orgânica no primeiro reator.
- O sistema alcançou altos níveis de nitrificação, sendo obtidas eficiências médias de remoção de amônio superiores a 93%. A alta nitrificação do efluente foi conseguida pela baixa relação DQO/N mantida no reator aeróbio;
- Observou-se que a máxima taxa de nitrificação do sistema, obtida por meio de testes em batelada, aumentou ao longo dos regimes, resultado relacionado ao menor aporte orgânico no segundo reator;
- O aumento gradual da razão de reciclo ocasionou o aumento de eficiência de remoção de nitrogênio. O sistema apresentou eficiência de

remoção média de 57%, 71% e 78%, para os regimes com razão de reciclo de 200%, 300% e 400%, respectivamente.

- O choque de pH causou inibição na remoção de DQO e COD, porém os processos que foram mais afetados por esse choque foi a nitrificação e a desnitrificação, uma vez que a nitrificação atingiu o mínimo de 13,45% e praticamente não se observou desnitrificação nesta etapa do tratamento.
- O choque de salinidade, período no qual a salinidade foi aumentada para 45 gCl/L, causou drástica queda de eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogênio. Constatou-se que essa perturbação foi mais acentuada para remoção de matéria orgânica.
- A concentração de polissacarídeos (PS) e proteínas (PT) apresentou relação positiva com a concentração de sólidos aderidos voláteis (SAV) ao longo da operação do MBBR₁ e do MBBR₂.
- O biofilme apresentou uma microfauna bastante diversa, composta por protozoários livres, pedunculados e ciliados, rotíferos e amebas.
- Após o tratamento biológico, não foi constatada toxicidade aguda nos três regimes de operação.
- Por meio do teste de SDI₁₅, foi possível concluir que o efluente precisava de um pré-tratamento (microfiltração) para aplicação do processo de osmose inversa. O efluente tratado biologicamente apresentou SDI₁₅ médio superior a 6,6 e microfiltrado apresentou SDI₁₅ médio de 2.
- A microfiltração reduziu a cor, turbidez e SST do efluente, embora a DQO e a concentração de cloreto permaneceram inalteradas.
- Pela análise de microscopia de varredura eletrônica, pode-se constatar que quanto maior a pressão aplicada, mais espessa é a torta formada. Além disso, a incrustação presente na membrana teve como principal natureza a presença de microrganismos.
- Apesar do tratamento biológico ter apresentado alta eficiência de remoção para os principais parâmetros de controle da água residuária, esse não foi capaz de produzir um efluente apto para reúso em caldeiras ou torres de resfriamento.
- A combinação do tratamento biológico, microfiltração e osmose inversa produziu um efluente de alta qualidade para o reúso industrial.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Visando o melhor entendimento e prosseguimento deste trabalho, sugere-se realizar os seguintes estudos:

- Determinação detalhada da composição do efluente industrial com o intuito de se obter informações a respeito de substâncias que podem causar inibição no tratamento biológico.
- Identificar os constituintes microbiológicos, através de técnicas moleculares, para melhor compreensão das bactérias responsáveis pelos principais processos de degradação biológica;
- Submeter o sistema a outras perturbações de salinidade, em diferentes intensidades, para verificar qual a inibição ocasionada pelas mesmas;
- Fazer uma avaliação do gasto energético devido às altas taxas de recirculação.
- Verificar a viabilidade econômica do sistema combinado de tratamento biológico, microfiltração e osmose inversa visando o reúso.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMADA, R. B., 2012, “Avaliação de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) em série para tratamento de diferentes efluentes de refinaria de petróleo visando ao reúso industrial”, Tese de Doutorado, PEQ/UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro.

ALMEIDA, R. G., 2011, “Aspectos legais para a água de reúso”, *VÉRTICES*, Campos dos Goytacazes/RJ, V. 13, pp. 31-43.

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

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

ARTIGA, P., GARCIA-TORIELLO, G., MENDEZ, R., GARRIDO, J.M., 2008, “Use of a hybrid membrane bioreactor for the treatment of saline wastewater from a fish canning factory”, *Desalination*, V.221, 518–525.

ASHHAB, A. A., HERZBERG, M., GILLOR, O., 2014, “Biofouling of reverse-osmosis membranes during tertiary wastewater desalination: microbial community composition”, *Water Research*, V. 50, pp. 341-349.

ASTM - Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of water (2002), pp. D4189–D4195

AYGUN, A.; NAS, B.; BERKTAY, A., 2008, “Influence of high organic loading rates on COD removal and sludge production in moving bed biofilm reactor”, *Environmental Engineering Science*, V.25, pp. 1311-1316.

BAI, R., LEOW, H.F., 2002, “Microfiltration of activated sludge wastewater — the effect of system operation parameters”, *Separation and Purification Technology*, V.29, pp. 189-198.

BAKER, R. W., 2004, *Membrane technology and applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd, pp. 217-219, California, EUA.

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

BASSIN, J. P., DEZOTTI, M., SANT'ANNA. G.L., 2009, "Nitrification of industrial and domestic saline wastewaters in moving bed biofilm reactor and sequencing batch reactor", *Journal of Hazardous Materials*, V.185, pp. 242-248.

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

BASSIN, J.P., DEZOTTI, M., 2011, "*Reator de leito móvel com biofilme Moving bed biofilm reactor - MBBR*". In: DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR, G.L., BASSIN, J.P. (Org.) Processos biológicos avançados para tratamento de efluente e técnicas de biologia molecular para o estudo da diversidade microbiana. Rio de Janeiro: Editora Interciência.

BASSIN, J.P., DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR, G.L., 2011, "Nitrification of industrial and domestic saline wastewaters in moving bed biofilm reactor and sequencing batch reactor", *Journal Hazardous Materials*, V.185, pp.242–248.

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

BASSIN, J., P., KLEEREBEZEM, R., ROSADO, A. S., VAN LOODRECHT, M. C. M., DEZOTTI, M, 2012, "Effect of different operational conditions on biofilm development, nitrification, and nitrifying microbial population in moving-bed biofilm reactors", *Environmental Science & Technology*, V. 46, pp. 1546-1555.

BAYO, J., ANGOSTO, J. M.M LÓPEZ, M. D. G., 2009, "Ecotoxicological screening of reclaimed disinfected wastewater by *Vibrio Fischeri* bioassay after a chlorination-dechlorination process", *Journal of Hazardous Materials*, V. 172, pp. 166-171.

BECCARI, M., PASSION, R., RAMADORI, R., TANDOI, V., 1983, “Kinetics of dissimilatory nitrate and nitrite reduction in suspended growth culture”, *Journal Water Pollution Control Federation*, V.55, pp. 58–64.

BHUVANESH, S., MANEESH, N., SREEKRISHNAN, T.R., 2013, “Start-up and performance of a hybrid anoxic reactor for biological denitrification”, *Bioresource Technology*, V.129, pp. 78-84.

BIOFILM PROCESSES – IWA Water Wiki – Open Access Information for the Global Water Community, Disponível em: <<http://www.iwawaterwiki.org/xwiki/bin/view/Articles/Biofilm+Processes>>, Acesso em 23 de Dezembro de 2013.

BISHOP, P.L., 1997, “Biofilm structure and kinetics”, *Water Science and Technology*, V. 36, pp. 287-294.

BOLZONELLA, D., INNOCENTIL, L., PAVAN, P., 2001, “Denitrification potential enhancement by addition of anaerobic fermentation products from the organic fraction of municipal solid waste”, *Water Science Technology*, V.44, pp. 187–194.

BRADFORD, M.M., 1976, "Rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding", *Analytical Biochemistry*, V.72, pp. 248–254.

BREGA FILHO, D. & MANCUSO, P. C. S., 2002. Conceito de Reuso de Água. In: Reuso de Água. São Paulo: ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.

BYRNE, W., 2002, Reverse Osmosis – A practical guide for industrial users. Tall Oaks Publishing, Inc., 2nd edition, USA.

CAMPOS, J.L., MOSQUERA-CORRAL, A., MÉNDEZ, R., LEMA, J.M., 2002, “Nitrification in saline wastewater with high ammonia concentration in an activated sludge unit”, *Water Research*, V.36, pp. 2555-2560.

- CHEN, L., GU, Y., CAO, C., ZHANG, J., NG, J. W., TANG, C., 2014, "Performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor with forward osmosis membrane for low-strength wastewater treatment", *Water Research*, V. 50, pp. 114-123.
- CHEN, S., JUAW, C., CHENG, S., 1991, "Nitrification and denitrification of high-strength ammonium and nitrite wastewater with biofilm reactors", *Water Science Technology*, V.23, pp. 1417-1425.
- CHEN, S., SUN, D., CHUNG, J. S., 2007, "Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment", *Journal of Hazardous Materials*, V. 144, pp. 577-584.
- CHRISTENSSON, M., LIE, E., WELANDER, T., 1994, "A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification", *Water Science Technology*, V.30, pp. 83-90.
- CHON, K., CHO, J., SHON, H.K., 2013, "A pilot-scale hybrid municipal wastewater reclamation system using combined coagulation and disk filtration, ultrafiltration, and reverse osmosis: Removal of nutrients and micropollutants, and characterization of membrane foulants", *Bioresource Technology*, V. 141, pp. 109-116.
- CHU, L., WANG, J., 2011, "Comparison of polyurethane foam and biodegradable polymer as carriers in moving bed biofilm reactor for treating wastewater with a low C/N ratio", *Chemosphere*, V. 83, pp. 63-68.
- COLLIVER, B.B., STEPHENSON, T., 2000, "Production of nitrogen oxide and dinitrogen oxide by autotrophic nitrifiers", *Biotechnology Advances*, V. 18, pp. 219-232.
- CUI, Z., XING, W., FAN, Y., XU, N., 2011, "Pilot study on the ceramic membrane pre-treatment for seawater desalination with reverse osmosis in Tianjin Bohai Bay", *Desalination*, V. 279, pp. 190-194.

DALMACIJA, B.; KARLOVIC, E.; TAMAS, Z.; MISJOVIC, D., 1996, "Purification of high salinity wastewater by activated sludge process", *Water Research*, v. 30, pp. 295-298.

DANIELS, L.; HANSON, R. S., PHILLIPS, J. A., 1994, Chemical Analyses. In: Washington, USA: ASM press. In: GEHART, P.; MURRAY, R. G. E., Wood, W.A., Methods General and molecular bacteriology, cap. 4.

DHAMOLE, P.B., NAIR, R.R., SOUZA, S.F.D., LELE,S.S., 2007, "Denitrification of high strength nitrate waste", *Bioresource Technology*, V.98, pp. 247-252.

DIAS, I. N., 2011, MBBR acoplado a filtro lento de areia e a osmose inversa para o tratamento de efluente da indústria de petróleo visando reúso. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DUBOIS, M., GILLES, K.A., HAMILTON, J.K., REBERS, P.A., SMITH, F., 1956, "Colorimetric method for determination of sugars and related substances", *Analytical Chemistry*, V. 28, pp. 350-356.

DVORÁKA, L., LEDERERA, T., JIRKUC, V., MASÁKC, J., NOVÁK, L., 2013, "Removal of aniline, cyanides and diphenylguanidine from industrialwastewater using a full-scale moving bed biofilm reactor", *Process Biochemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2013.10.011>

FARIAS, E. L., HOWE, K. J., THOMSON, B. M., 2014, "Effect of membrane bioreactor solids retention time on reverse osmosis membrane fouling for wastewater reuse", *Water Research*, V. 49, pp. 53-61.

FDZ-POLANCO, F.; MENDEZ, E.; URUENA, M.A.; VILLAVARDE, S.; GARCA, P.A., 2000, "Spatial distribution of heterotrophs and nitrifiers in a submerged biofilter for nitrification", *Water Research*, V.34, pp. 4081-4089.

FRITZMANN, C., LÖWENBERG, J., WINTGENS, T., 2007, "State-of-the art of reverse osmosis desalination", *Desalination*, V. 216, pp. 1-76.

FRØLUND, B.; PALMGREN, R.; KEIDING, K., 1996, "Extraction of extracellular Polymers from Activated Sludge using a cation exchange resin", *Water Research*, V.30, pp. 1749-1758.

GE, S., PENG, Y., WANG, S., LU, C., CAO, X., ZHU, Y., 2012, "Nitrite accumulation under constant temperature in anoxic denitrification process: The effects of carbon sources and COD/NO₃-N", *Bioresource Technology*, V.114, pp. 137-143.

GLASS, C., SILVERSTEIN, J., 1998, "Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation", *Water Research*, V.32, pp. 831-839.

GOH, C.-P.; SENG, C.-E.; NGILMI, A.; SUJARI, A.; LIM, P.E., 2009, "Performance of sequencing batch biofilm and sequencing batch reactors in simultaneous p-nitrophenol and nitrogen removal", *Environmental Technology*, V. 30, pp.725–736.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, *Processos de Separação por Membranas*, 1 ed. Rio de Janeiro, Editora E-papers.

HALLIN, S., LINDBERG, C.F., PELL, M., 1996, "Microbial adaptation, process performance and a suggested control strategy in a pre-denitrification system with ethanol dosage". *Water Science Technology*, V.34, pp. 91–99.

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

HASSANI, A. H., BORGHEI, S. M., SAMADYAR, H., GHANBARIC, B., 2014, "Utilization of moving bed biofilm reactor for industrial wastewater treatment containing ethylene glycol: kinetic and performance study", *Environmental Technology*, V. 35, pp. 499-507.

HAUSER, I., COLAÇO, A. B., SKJAERAM, J. A., EINBU, A., ØSTGAARD, K., SVENDSEN, H. F., CERVANTES, F. J., 2013, "Biological N removal from wastes

generated from Amine-Based CO₂ capture: case monoethanolamine”, *Applied Biochemistry Biotechnology*, V. 169, pp. 1449-1458.

HEM, L.J., RUSTEN, B., ØDEGAARD, H., 1994, “Nitrification in a moving bed biofilm reactor”, *Water Resource*, V.28, pp. 1425–1433.

HEIN, D., 1991. “Can the TOC replace the CSB in the wastewater monitoring?” *Correspondence Wastewater*, V. 38, pp. 1359-1359.

HENZE, M., HARREMOES, P., LA COUR JANSEN, J., ARVIN, E., 1997, *Biological and Chemical Wastewater Treatment*. 2^a ed., Berlin: Springer.

HENZE, M., KRISTENSEN, G.H., AND STRUBE, R., 1994, “Rate-capacity characterization of wastewater for nutrient removal processes”, *Water Science Technology*, V.29, pp.101-107.

HESPANHOL, I., 2008, “Conservação e Reúso de Água como Instrumentos de Gestão para atenuar os custos de cobrança pelo uso da água no setor industrial”. *Engenharia (São Paulo)*, v. 586, p. 59-76.

HOSSEINZADEH, M., BIDHENDI, G. N., TORABIAN, A., MEHRDADI, N., 2013, “Evaluation of membrane bioreactor for advanced treatment of industrial wastewater and reverse osmosis pretreatment”, *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, V. 11, pp. 34-42.

HU, J., LI, D., LIU, Q., TAO, Y., HE, X., WANG, X., LI, X., GAO, P., 2009, “Effect of organic carbon on nitrification efficiency and community composition of nitrifying biofilms”, *Journal of Environmental Sciences*, V. 21, pp. 387-394.

HU, J., LI, D., LIU, Q., TAO, Y., HE, X., WANG, X., LI, X., GAO, P., 2011, “Effect of organic carbon on nitrification efficiency and community composition of nitrifying biofilms”, *Journal of Environmental Sciences*, V. 21, pp. 387-394.

HU, Z., LOTTI, T., VAN LOOSDRECHT, M., KARTAL, B., 2013, “Nitrogen removal with the anaerobic ammonium oxidation process”, *Biotechnology Letters*, V.35, pp. 1145-1154.

HUANG, X.F., LING, J., XU, J.C., FENG, Y., LI, G.M., 2011, “Advanced treatment of wastewater from an iron and steel enterprise by a constructed wetland/ultrafiltration/reverse osmosis process”, *Desalination*, V. 269, pp. 41-49.

ISAACS, S.H., HENZE, M., SOEBERG, H., KUMMEL, M., 1994, “External carbon source addition as a means to control an activated sludge nutrient removal process”, *Water Resource*, V.28, pp. 511-520.

JAHREN, S, ØDEGAARD, H., 1999, “Treatment of thermomechanical pulping (TMP) whitewater in anaerobic–aerobic thermophilic (55°C) moving bed biofilm reactors”, *Water Science Technology*, V.40, pp. 81-89.

JAHREN, S., RINTALA, J. A., ØDEGAARD, H., “Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions”, *Water Research*, V. 36, pp. 1067-1075.

JAROSZYNSKIA, L.W., CICEKB, N., SPARLINGC, R., OLESZKIEWICZA, J.A., 2012, “Impact of free ammonia on anammox rates (anoxic ammonium oxidation) in a moving bed biofilm reactor”, *Chemosphere*, V. 88, pp. 188-195.

JETTEN, M.S.M., STROUS, M., VAN DE PAS-SCHOONEN, K.T., SCHALK, J., VAN DONGEN, U.G.J.M., VAN DE GRAAF, A.A., LOGEMANN, S., MUYZER, G., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., KUENEN, J.G., 1998, “The anaerobic oxidation of ammonium”, *FEMS Microbiological Reviews*, V.22, pp. 421–437.

JETTEN, M.S.M., VAN NIFTRIK, L., STROUS, M., KARTAL, B., KELTJENS, J.T., OP DEN CAMP, H.J.M., 2009, “Biochemistry and molecular biology of anammox bacteria”, *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, V.44, pp. 65–84.

JIN, R.C., YANG, G.F., YU, J.J., ZHENG, P., 2012, “The inhibition of the Anammox process: A review”, *Chemical Engineering Journal*, V.197, pp. 67-79.

JÖNSSON, K.; GRUNDITZ, C.; DALHAMMAR, G.; JANSEN, J.C., 2000, “Occurrence of nitrification inhibition in Swedish municipal wastewater”, *Water Resource*, V. 34, pp. 2455–2462.

JOO, S.H., PARKA, J.M., LEE, Y.W, 2013, Case study on pressured microfiltration and reverse osmosis membrane systems for water reuse, *Desalination and Water Treatment*, V. 51, pp. 25-27.

JULIASTUTI, S.R.; BAEYENS, J.; CREEMERS, C.; BIXIO, D.; LODEWYCKS, 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, pp. 271–283.

KAUFMAN, M.K., MAJCHEREK, H., KLACZYNSKI, E., 2006, “Factors affecting the biological nitrogen removal from wastewater”, *Process Biochemistry*, V.41, pp. 1015-1021.

KERMANI M., B. BINA, H. MOVAHEDIAN, M.M. AMIN AND M. NIKAEIN, 2008, “Application of Moving Bed Biofilm Process for Biological Organics and Nutrients Removal from Municipal Wastewater”, *American Journal of Environmental Sciences*, V.4, pp. 675-682.

KOREN, D.W., GOULD, W.D., BÉDARD, P., 2000, “Biological removal of ammonia and nitrate from simulated mine and mill effluents”, *Hydrometallurgy*, V.56, pp. 127–144.

KUAI, L.P., VERSTRAETE, W., 1999, “Autotrophic denitrification with elemental sulphur in small-scale wastewater treatment facilities”, *Environmental Technology*, V.20, pp. 201–209.

LAZAROVA,V., MANEM J., 1995, “Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment”, *Water Research*, V.29, p.2227-2245.

LEE, S.I., PARK, J.H., KO, K.B., KOOPMAN, B., 1997, “Effect of fermented swine wastes on biological nutrient removal in sequencing batch reactors”, *Water Research*, V.31, pp. 1807–1812.

LEE, W.N., WOO, S.W., PARK, B.S., LEE, J.J, MIN, J.H., PARK, JUN, G.J., BAEK, 2013, “Economic feasibility study for MF system as a pretreatment of SWRO in test bed desalination plant”, *Desalination and Water Treatment*, V. 51, pp. 6248-6258.

- LETTINGA, G., 1995, “Anaerobic digestion and wastewater treatment systems”, *Antonie van leeuwenhoek*, V.67, pp. 3-28.
- LI, H.Q., HAN, H.J., DU, M., WANG, W., 2011, “Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bed biofilm reactor”, *Bioresource Technology*, V. 102, pp. 4667-4673.
- LIM, A.L., BAI, R., 2003, “Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater”, *Journal of Membrane Science*, V.216, pp. 279-290.
- LOBO, L. P., 2004, Análise Comparativa dos Processos de Filtração em Membranas e Clarificação Físico-Química para Reúso de Água na Indústria. Dissertação – Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual do Rio de Janeiro.
- LOTTI, T., CORDOLA, M., KLEEREBEZEM, R., CAFFAZ, S., LUBELLO, C., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., 2012, “Inhibition effect of swine wastewater heavy metals and antibiotics on Anammox activity”, *Water Science Technology*, V.66, pp. 1519–1526.
- LOUW, A.S., DU TOIT, W. & VINNECOMBE, D.A., 2003, “Determination of dissolved organic loads in the raw and other sewage water and the determination of the ratio between chemical oxygen demand (COD) and dissolved organic carbon (DOC)”, *Water Research Commission report*.
- LOWRY, O. H.; ROSENBROUGH, N.J., FARR, A.L., 1951, “Protein measurement with the folin phenol reagent”, *Journal of Biological Chemistry*, V. 193, pp. 265-275.
- MADAENI, S. S., SAMIEIRAD, S., 2010, “Chemical Cleaning of Reverse Osmosis Membrane Fouled by Wastewater”, *Desalination*, V.257, 80-86.
- MALAEB L., AYOUB, G.M., 2011, “Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review”, *Desalination*, V. 267, pp. 1-8.
- MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. dos (Editores) Reuso de Água. 1ª ed. São Paulo: Editora Manole LTDA, 2003. 579p.

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

METCALF & EDDY, 1991, *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*, 3^a ed., New York: McGraw Hill.

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

MIERZWA, J. C., 2002, “O uso racional e o reuso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria: estudo de caso da Kodak Brasileira”. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) - Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.

MOSSETA, A., BONNELYE, V., PETRYA, M., SANZB, M.A., 2008, “The sensitivity of SDI analysis: from RO feed water to raw water”, *Desalination*, V.222, pp.17–23

MOUSSA, M.S., SUMANASEKERA, D.U., IBRAHIM, S.H., 2006, “Long term effects of salt on activity, population structure and floc characteristics in enriched bacterial cultures of nitrifiers”, *Water Research*, V.40, pp. 1377–1388.

MULDER, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers.

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

OENNING JR., A., PAWLOWSKY, U., 2007, “Evaluation of advanced technologies for water reuse in mechanical industry”, *Sanitary Engineering and Environmental*, V. 12, pp. 305–316.

OKABE S, HIRATIA K, OZAWA Y, WATANABE Y, 1996, “Spatial microbial distributions of nitrifiers and heterotrophs in mixed- population biofilms”, *Biotechnology and Bioengineering*, V.50, pp. 24–35.

PAN, Y., YE, L., NI, B.J., YUAN, Z., 2012, “Effect of pH on N₂O reduction and accumulation during denitrification by methanol utilizing denitrifiers”, *Water Research*, V.46, pp. 4832-4840.

PANSWAD, T., ANAN, C., 1999, “Specific oxygen, ammonia and nitrate uptake rates of a biological nutrient removal process treating elevated salinity wastewater”, *Bioresource Technology*, V. 70, pp. 237-243.

PAREDES, D., KUSCHK, P., MBWETTE, T.S.A., STANGE, F., MULLER, R.A., KÖSER, H., 2007, “New aspects of microbial nitrogen transformations in the context of wastewater treatment—a review”, *Engineering in Life Sciences*, V.7, pp. 13–25.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; MELLIS, G. V.; CIRINO, T. M. A. O, 2004, “Enquadramento legal específico para o reúso de águas residuárias de ETE frente ao CONAMA 20”. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 29, Paraná.

PASTORELLI, G., CANZIANI, R., PEDRAZZI, L., ROZZI, A., 1999, “Phosphorus and nitrogen removal in moving-bed sequencing batch biofilm reactors”, *Water Science Technology*, V.40, pp. 169–176.

PERVISSIAN ATEHNA, WAYNE J. PARKER AND RAYMOND L. LEGGE., 2012, “Combined MBBR-MF for Industrial Wastewater Treatment”, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, V.31, pp. 288-295.

PINO, M.P.D., DURHAM, B., 1999, “Wastewater reuse through dual-membrane processes: opportunities for sustainable water resources”, *Desalination*, V.124, pp. 271–277.

PULIDO, J. M. O., VIVES, S. R., FEREZ, A. M., 2012, “The effect of permeate recirculation on the depuration of pretreated olive mill wastewater through reverse osmosis membranes”, *Desalination*, V. 286, pp. 145-154.

PULIDO, J. M. O., HODAIFA, G., ORTEGA, M. D. V., VIVES, S. R., FEREZ A. M., 2013, “Reuse of olive mill effluents from two-phase extraction process by

integrate advanced oxidation and reverse osmosis treatment”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 263, pp. 158-167.

REZAEI, A, JORFI, S., SOLTANI, R. D. C., 2011, “Comparison of the efficiency of moving – and fixed – bed bioreactors for treatment of high-strength synthetic wastewater”, *Chemical and Biochemical Engineering*, V. 25, pp. 445-452.

RICKERT, D., HUNTER, J. V., 1971, “General nature of soluble and particulate organics in sewage and secondary effluent”, *Water Research*, V. 5, pp. 421-436.

RIPPEGER, S., ALTMANN, J., 2002, “Crossflow microfiltration – state of the art”, *Separation and Purification Technology*, V.26, pp. 19-31.

RITTMANN, B.E., McCARTY, P.L., 2001, *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. New York: McGraw-Hill Book Co.

RODRIGUES, E. S., UMBUZEIRO, G. A., 2011, “Integrating toxicity testing in the wastewater management of chemical storage terminals – A proposal based on a ten-year study”, *Journal Hazardous Materials*, V. 186, pp. 1909-1915.

RUSTEN, B., HEM, L. J., ØDEGAARD, H., 1995, “Nitrification of municipal wastewater in moving-bed biofilm reactor”, *Water Environmental Research*, V. 67, 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 Environmental Research*, V. 70.

RUSTEN B., JOHNSON, C. H., DEBALL, S., DAVOREN, D., CASHIONT, B. S., 1999, “Biological pretreatment of a chemical plant wastewater in high-rate moving bed biofilm reactors”, *Water Science and Technology*, V. 39, pp. 257-264.

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

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

SANT’ANNA JR., 2013, Tratamento Biológico de Efluentes, 2ª Ed., Editora: Interciência, Rio de Janeiro, Número de páginas: 424.

SEITZINGER, S., HARRISON, J.A., BOHLKE, J.K., BOUWMAN, A.F., LOWRANCE, R., PETERSON, B., TOBIAS, C., VAN DRECHT, G., 2006, “Denitrification across landscapes and waterscapes: a synthesis”, *Ecology Application*, 2064–2090.

SHARRER, M.J., TAL, Y., FERRIER, D., HANKINS, J.A., SUMMERFELT, S.T., 2007, “Membrane biological reactor treatment of a saline backwash flow from a recirculating aquaculture system”, *Aquacultural Engineering*, V.36, 159–176.

SCHNEIDER, E. E., 2010, Avaliação de um Reator de Leito Móvel com Biofilme Para Tratamento de Efluente da Indústria do Petróleo, com Posterior Ozonização Acoplada a Carvão Ativado Granular com Biofilme. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

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

SIEGRIST, H. & W. GUJER, 1987, “Demonstration of mass transfer and pH effects in a nitrifying biofilm”, *Water Research*, V.21, pp. 1481-1487.

SIR, M., PODHOLA, M., PATOCKA, T., HONZAJKOVÁ, Z., KOCUREK, P., KUBAL, M.M KURAS, M., 2012, “The effect of humic acids on the reverse osmosis treatment of hazardous landfill leachate”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 207-208, pp. 86-90.

SONG, L., ELIMELECH, M., 1995, “Theory of concentration polarization in crossflow filtration”, *Journal of the Chemical Society*, V.91, pp. 3389 – 3398.

STROUS, M., HEIJNEN, J.J., KUENEN, J.G., JETTEN, M.S.M., 1998, “The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, V.50, pp. 589–596.

SUN, SHENG-PENG; NÀCHER C. L., MERKEY B., ZHOU Q., SI-QING XIA, YANG D.H., SUN J.H., SMETS B.F., 2010, “Effective Biological Nitrogen Removal Treatment Processes for Domestic Wastewaters with Low C=N Ratios: A Review”, *Environmental Engineering Science*, V. 27, pp. 111-126.

SURAMPALLI, R.Y., TYAGI, R.D., SCHEIBLE, O.K., HEIDMAN, J.A., 1997, “Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors”, *Bioresource Technology*, V. 61, pp. 151-157.

TAK, T.-M., & BAE, T.-H., 2005, “Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor”, *Journal of Membrane Science*, V.264, pp.151–160.

TAM L.S., T.W. TANG, G.N. LAU, K.R. SHARMA, G.H. CHEN, 2007, “A pilot study for wastewater reclamation and reuse with MBR/RO and MF/RO systems”, *Desalination*, V. 202, pp.106–113.

THIRD, K.A., SLIEKERS, A.O., KUENEN, J.G., JETTEN, M.S.M., 2001, “The CANON system (completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria”, *Systematic and Applied Microbiology*, V.24, pp. 588–596.

TRAPANI, D.D, CHRISTENSSONB, M., TORREGROSSAA, M., VIVIANI, G., ØDEGAARD, H., 2013, “Performance of a hybrid activated sludge/biofilm process for wastewater treatment in a cold climate region: Influence of operating conditions”, *Biochemical Engineering Journal*, V.77, pp. 214-219.

URTIGA, A. M., PÉREZ, G., IBÁÑEZ, R., ORTIZ, I., 2013, “Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis by electrochemical oxidation of the RO concentrate”, *Desalination*, V. 331, pp. 26-34.

UYGUR, A., 2006, “Specific nutrient removal rates in saline wastewater treatment using sequencing batch reactor”, *Process Biochemistry*, V.41, pp. 61–66.

VAN DER STAR, W.R.L., ABMA, W.R., BOLMMERS, D., MULDER, J.W., TOKUTOMI, T., STROUS, M., PICIOREANU, C., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., 2007, “Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale Anammox reactor in Rotterdam”, *Water Resource*, V.41, pp. 4149–4163.

VAN DONGEN, U., JETTEN, M.S.M., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., 2001, “The SHARON-ANAMMOX process for treatment of ammonium rich wastewater”, *Water Science Technology*, V.44, pp.153–160.

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

VAN STEENDEREN, R.A., 1975, Some Aspects of the Total Carbon Determination in Aqueous Solutions, M.Sc. thesis, University of Pretoria.

VERHAGEN, F. J. M., LAANBROEK, H., J., 1991, “Competition for Ammonium between Nitrifying and Heterotrophic Bacteria in Dual Energy-Limited Chemostats”, *Applied and Environmental Microbiology*, V. 57, pp. 3255-3263.

VILLAVERDE, S., ENCINA, P.A.G., FDZ-POLANCO, F., 1997, “Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters”, *Water Resource*, V. 31, pp. 1180-1186.

VON SPERLING, M., 1996, Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos, “*Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*”, 2ª Ed., v. 1.

WANG, J., BALTZIS, B., LEWANDOWSKI, G., 1995, “Fundamental denitrification kinetic studies with *Pseudomonas denitrificans*”, *Biotechnology and Bioengineering*, V.47, pp. 27–41.

WANG, Y., ZHU, J., ZHAO, C., 2005, "Removal of trace organic compounds from wastewater by ultrasonic enhancement on adsorption", *Desalination*, V.186, pp. 89 - 96.

WEI, CH., LABORIE, S., AIM, R.B., AMY G., 2012, "Full utilization of silt density index (SDI) measurements for seawater pre-treatment", *Journal of Membrane Science*, V. 405, pp. 212–218.

WIESMANN, U., CHOI, I.S. E DOMBROWSKI, E.M., 2007, *Fundamentals of Biological Wastewater Treatment*. 1° ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmGH & Co KGaA.

XIAO, G. L., ZHEN, P. Y., QING, Y., ZHU, R., WANG, S., 2013, "Effect of internal recycle on nitrogen removal in a novel anoxic/oxic integrated biofilm reactor treating low C/N ratio domestic sewage", third International Conference on Intelligent System Design and Engineering Applications.

ZHANG, G., QIN, L., MENG, Q., FAN, Z., WU, D., 2013, "Aerobic SBR/reverse osmosis system enhanced by fenton oxidation for advanced treatment of old municipal landfill leachate", *Bioresource Technology*, V. 142, pp. 261-268.

ZHANG, S., WANG, Y., HE, W., WU, M., XING, M., YANG, J., GAO, N., YIN, D., 2013, "Responses of biofilm characteristics to variations in temperature and NH_4^+ -N loading in a moving-bed biofilm reactor treating micro-polluted raw water", *Bioresource Technology*, V. 131, pp. 365-373.

ZHAO, W., WANG, Y., LIU, S., PAN, M., YANG, J., CHEN, S., 2013, "Denitrification activities and N_2O production under salt stress with varying COD/N ratios and terminal electron acceptors", *Chemical Engineering Journal*, V.215-216, pp. 252-260.

ZHEN, P.Y., YONG, M., YING, W.S., 2007, "Denitrification potential enhancement by addition of external carbon sources in a pre-denitrification process", *Journal Environmental Sciences*, V.19, pp. 284-289.

ZHOU, J.D., YANG, P., YANG, C.J., BO LAI, ZHANG, Y.H., 2012, “Advanced Treatment of Chemical Wastewater by Using a Combination of Ultrafiltration and Reverse Osmosis System”, *Advanced Materials Research*, V. 610, pp. 1309-1314.

ZHU, G.B., PENG, Y.Z., WANG, S.Y., ZUO, J.L., WANG, Y.Y., GUO, J.H., 2007, “Effect of influent flow rate distribution on the performance of step-feed biological nitrogen removal process”. *Chemical Engineering Journal*, v. 131, pp. 319-328.