

INFLUÊNCIA DE ALTAS CARGAS DE FENOL EM UM SISTEMA DE LODOS
ATIVADOS SEGUIDO DE REATOR COM BIOFILME

Ana Paula Alessandra Alves

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.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho

Dezotti

João Paulo Bassin

Rio de Janeiro

Março de 2016

INFLUÊNCIA DE ALTAS CARGAS DE FENOL EM UM SISTEMA DE LODOS
ATIVADOS SEGUIDO DE REATOR COM BIOFILME

Ana Paula Alessandra Alves

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.

Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.

Prof^ª. Daniele Maia Bila, D.Sc.

Dra. Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2016

Alves, Ana Paula Alessandra

Influência de altas cargas de fenol em um sistema de lodos ativados seguido de reator com biofilme/ Ana Paula Alessandra Alves. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XII, 83 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 63-67.

1. Lodos ativados. 2. MBBR. 3. Fenol. 4. Choque de carga. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais pelo apoio e incentivo na minha trajetória profissional e por toda dedicação, amor e carinho.

Aos meus irmãos e à minha família por todo o afeto.

Ao meu noivo, Bernardo, que sempre acreditou no meu potencial e está sempre ao meu lado em minhas decisões.

Aos meus queridos orientadores Prof^a. Márcia e Prof. João Paulo, pela oportunidade e dedicação ao longo dessa caminhada. Muito obrigada por todos os ensinamentos.

Às minhas amigas de longa data, Gabriela, Marcela, Natália e Thaís, e às minhas amigas do PEQ, Paula (LabPol) e Gizele, pela amizade, carinho e apoio de sempre.

Aos meus companheiros do LabPol, Natália, Francine, Sandra, Diego, Gustavo, Doralice, Maria e Ariana por todo auxílio na realização deste trabalho e pelos momentos bons de descontração no laboratório.

Aos funcionários e todo corpo docente do PEQ/COPPE/UFRJ.

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

INFLUÊNCIA DE ALTAS CARGAS DE FENOL EM UM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS SEGUIDO DE REATOR COM BIOFILME

Ana Paula Alessandra Alves

Março/2016

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Programa: Engenharia Química

Este trabalho avaliou o efeito de choques de carga de fenol no desempenho de um sistema biológico composto por um reator de lodos ativados (LA) seguido de um MBBR. Em condições normais de operação, o sistema foi alimentado com efluente sintético contendo 25 mg/L de fenol e operado com tempo de retenção hidráulica global de 15 h. Choques de carga de 100 mg/L a 3000 mg/L de fenol foram aplicados ao sistema. As remoções de matéria orgânica, fenol e nitrogênio do efluente sintético e as características do lodo em suspensão foram analisadas. Altas eficiências de remoção de matéria orgânica foram obtidas pelo sistema até 1.000 mg fenol/L. Após o segundo choque de 1500 mg fenol/L, a biomassa do reator de lodos ativados desenvolveu tolerância às altas cargas de fenol, fornecendo uma remoção satisfatória de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. Entretanto, a concentração de fenol de 3.000 mg/L afetou severamente o sistema e sua repetição causou efeitos ainda mais drásticos, levando ao aumento de DQO e nitrogênio amoniacal no MBBR. O MBBR contribuiu para melhorar o desempenho do sistema quando reator de LA foi afetado pelos choques de fenol. No entanto, essa contribuição nem sempre foi significativa o suficiente para alcançar altos níveis de remoção.

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

INFLUENCE OF PHENOL SHOCK LOADINGS ON ACTIVATED SLUDGE
SYSTEM FOLLOWED BY A MOVING-BED BIOFILM REACTOR

Ana Paula Alessandra Alves

March/2016

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Department: Chemical Engineering

This work evaluated the effect of phenol shock loadings on the performance of a biological system composed of an activated sludge reactor followed by a MBBR. Under normal operating conditions, the system was fed with synthetic wastewater containing 25 mg/L of phenol and operated with total hydraulic retention time of 15 hours. Shock loadings from 100 mg/L to 3000 mg/L of phenol were applied to the system. COD, phenol and nitrogen removal from the synthetic wastewater and the sludge characteristics were evaluated. High organic matter removal was obtained by the system up to 1000 mg phenol/L. After the second shock of 1500 mg phenol/L, the activated sludge biomass developed tolerance to high phenol loads, providing a satisfactory removal of organic matter and ammonium. However, under the concentration of 3000 mg phenol/L the system was severely impaired and its repetition caused even more drastic effects, leading to increased COD and ammonium in the MBBR effluent. The MBBR contributed to enhance the overall performance of system when the activated sludge was affected by the phenol shocks, although its contribution was not always significant enough to reach high pollutants removal efficiency.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II.....	4
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo geral.....	4
2.2 Objetivos específicos.....	4
CAPÍTULO III.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Tratamento biológico de águas residuárias.....	5
3.1.1 Remoção de matéria orgânica.....	5
3.1.2 Remoção de nitrogênio.....	7
3.2 Tecnologias empregadas no tratamento biológico de águas residuárias.....	10
3.2.1 Lodos ativados convencional e suas variantes.....	11
3.2.2 Reator de Leito Móvel com Biofilme (<i>Moving Bed Biofilm Reactor – MBBR</i>)...	15
3.3 O fenol nos efluentes e suas consequências.....	17
3.4 Tratamento de efluentes industriais contendo fenol.....	19
CAPÍTULO IV.....	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1 Efluente.....	23
4.2 Sistema reacional.....	25
4.3 Teste de Nitrificação.....	26
4.4 Metodologia Analítica.....	27
4.4.1 Demanda Química de Oxigênio.....	27
4.4.2 Fenol.....	27
4.4.3 Nitrogênio Amoniacal.....	28
4.4.4 Nitrito e Nitrato.....	28
4.4.5 Sólidos Suspensos Totais (SST) e Voláteis (SSV).....	29
4.4.6 Sólidos Aderidos Totais (SAT) e Voláteis (SAV).....	30
4.4.7 Índice Volumétrico de Lodo (IVL).....	30
4.4.8 Turbidez.....	31
4.4.9 Análise microscópica da biomassa.....	31

4.4.10 Monitoramento do pH, temperatura e oxigênio dissolvido	32
4.5 Parâmetros avaliados e frequência analítica	32
4.6 Cálculos	32
4.6.1 Eficiências de remoção	32
4.6.2 Balanço de nitrogênio	33
4.6.3 Remoção de amônio por nitrificação e por crescimento celular	33
CAPÍTULO V	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 Operação dos reatores.....	35
5.2 Remoção de matéria orgânica.....	36
5.3 Remoção dos compostos fenólicos.....	40
5.4 Dinâmica dos compostos nitrogenados	42
5.4.1 Nitrogênio amoniacal (amônio).....	42
5.4.2 Nitrogênio total e demais compostos nitrogenados	45
5.4.3 Atividade Nitrificante	50
5.5 Teor de sólidos suspensos totais e voláteis.....	51
5.6 Características do lodo em suspensão	52
CAPÍTULO VI.....	61
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
6.1 Conclusões.....	61
6.2 Sugestões	62
CAPÍTULO VII.....	63
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
ANEXO.....	68
ANEXO 1	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Fluxograma das etapas envolvidas na remoção e biodegradação aeróbia de poluentes (Fonte: adaptado de SANT'ANNA JR., 2010).	6
Figura 3.2: Etapas envolvidas na remoção e biodegradação aeróbia de poluentes (Fonte: adaptado de MADIGAN <i>et al.</i> , 2010).	7
Figura 3.3: Esquema simplificado de lodos ativados.	12
Figura 3.4: Funcionamento do MBBR (Fonte: Adaptado de ØDEGAARD <i>et al.</i> , 2004). (a) reator aeróbio; (b) reatores anóxicos e/ou anaeróbios.....	15
Figura 4.1: Representação esquemática da sequência de reatores.....	25
Figura 4.2: Suporte K5 da AnoxKaldnes [®] utilizados no MBBR.	26
Figura 5.1: DQO de entrada e saída dos reatores (LA e MBBR) ao longo do tempo de operação.....	37
Figura 5.2: Eficiência de remoção de DQO nos reatores durante a operação em CN e nos períodos de choque (3º dia).....	38
Figura 5.3: Concentração de fenol na entrada e saída dos reatores (LA e MBBR) ao longo do tempo de operação.....	41
Figura 5.4: Eficiência de remoção de fenol nos reatores (LA e MBBR) durante a operação em CN e nos períodos de choque (3º dia).	41
Figura 5.5: Concentração de nitrogênio amoniacal na entrada e saída dos reatores (LA e MBBR) ao longo do tempo de operação.	44
Figura 5.6: Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal nos reatores durante a operação em CN e nos períodos de choque (3º dia).	45
Figura 5.7: Concentração dos compostos nitrogenados (a) na saída do reator de LA e (b) no efluente (após o MBBR) durante a operação em CN e nos períodos de choque (3º dia).....	46
Figura 5.8: Concentração de nitrogênio nas formas de nitrito e nitrato na saída de cada reator (LA e MBBR) durante a operação em CN e nos períodos de choque (3º dia).....	47
Figura 5.9: Concentrações de nitrogênio total da entrada e saída do sistema e sua eficiência de remoção.	47
Figura 5.10: Remoção de nitrogênio amoniacal por nitrificação e consumo celular em cada condição operacional para o conjunto de reatores (LA + MBBR).....	48

Figura 5.11: Percentual relativo de NO_2^- -N e NO_3^- -N em relação ao NO_x -N do efluente durante a operação em CN e nos períodos de choque.	49
Figura 5.12: Atividade nitrificante no reator de LA de acordo com as condições operacionais.....	50
Figura 5.13: Atividade nitrificante no MBBR de acordo com as condições operacionais.	50
Figura 5.14: Concentração de SS no interior do reator de LA e relação SSV/SST para cada condição operacional.....	51
Figura 5.15: Microfotografias do lodo ativado. (a) Antes dos choques (b) 1º choque (c) 2º choque (d) 3º choque (e) 4º choque (f) 5º choque.....	54
Figura 5.16: Microfotografias do lodo ativado. (a) 6º choque (b) 7º choque (c) 8º choque (d) 9º choque (e) 10º choque.....	55
Figura 5.17: IVL correspondente a cada condição operacional. (baixa, média e grande quantidade de micro-organismos filamentosos está representada, respectivamente, por +, ++ e +++)......	56
Figura 5.18: Evolução da sedimentação durante o teste de IVL (fotos tiradas a cada 5 min) realizado antes da aplicação dos choques.	58
Figura 5.19: Evolução da sedimentação durante o teste de IVL (fotos tiradas a cada 5 min) realizado no 1º (a), 2º (b), 3º (c), 4º (d) e 5º (e) choque.....	59
Figura 5.20: Evolução da sedimentação durante o teste de IVL (fotos tiradas a cada 5 min) realizado no 6º (a), 7º (b), 8º (c), 9º (d) e 10º (e) choque.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Características operacionais das variantes do processo de LA (Fonte: Adaptado de SANT'ANNA JR., 2010).	14
Tabela 3.2: Toxicidade do fenol a cultura de bactérias, algas verdes unicelulares, crustáceos e peixes (Fonte: TISLER & ZAGORC-KONCAN, 1996).	18
Tabela 4.1: Composição do efluente sintético	23
Tabela 4.2: Composição da solução de micronutrientes	24
Tabela 4.3: Valores teóricos de concentração de fenol, DQO e carga volumétrica aplicada ao sistema e valores de carga orgânica específica aplicada ao reator de LA correspondentes a cada fase experimental	24
Tabela 4.4: Sedimentabilidade do lodo em função do IVL	31
Tabela 4.5: Parâmetros medidos e frequência analítica	32
Tabela 5.1 Concentrações de OD de acordo com as condições operacionais do sistema	35
Tabela A.1.1: Resultados correspondentes ao acompanhamento do sistema nas CN e do 1° ao 4° choque.	69
Tabela A.1.2: Resultados correspondentes ao acompanhamento do sistema do 5° ao 8° choque.....	70
Tabela A.1.3: Resultados correspondentes ao acompanhamento do sistema do 9° e 10° choques.	71

LISTA DE SÍMBOLOS

BOA: Bactérias oxidadoras de amônia

BON: Bactérias oxidadoras de nitrito

CN: Condições normais

DQO: Demanda Química de Oxigênio

IVL: Índice Volumétrico de Lodo

LA: Lodo ativado

MBBR: Moving Bed Biofilm Reactor

NH_4^+ -N: Nitrogênio amoniacal

NO_2^- -N: Nitrogênio-nitrito

NO_3^- -N: Nitrogênio-nitrato

NT: Nitrogênio total

OD: Oxigênio dissolvido

RBS: Reatores em Batelada Sequencial

SSV/SSF/SST: Sólidos suspensos voláteis/fixos/totais

SAV/SAF/SAT: Sólidos aderidos voláteis/fixos/totais

TRH: Tempo de retenção hidráulico

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Um dos fatores mais preocupantes em relação à gestão dos recursos naturais diz respeito à preservação dos recursos hídricos. De acordo com o relatório mundial da Organização das Nações Unidas (ONU) de 2015, a demanda hídrica mundial deverá aumentar em 55% até 2050, principalmente devido ao crescimento da demanda do setor industrial, dos sistemas de geração de energia termelétrica e de usuários domésticos. O cenário potencial de escassez deste recurso, essencial à vida, faz com que a sociedade esteja alarmada com as condições atuais e a estimula a reconsiderar a forma com que a água vem sendo utilizada.

Como consequência do crescente consumo de água, a expectativa é que a geração de efluentes líquidos nos próximos anos também aumente. Embora ainda exista uma carência de dados e de informações a respeito da geração de efluentes líquidos no mundo, estima-se que grandes quantidades de efluentes são geradas diariamente e que boa parte não recebe tratamento adequado, com exceção dos países em que são considerados de alta renda, como por exemplo, Alemanha, Austrália, Canadá, Estados Unidos e Inglaterra, que tratam em média 70% do efluente gerado (SATO *et al.*, 2013).

Dependendo do efluente gerado e do corpo d'água receptor, as consequências do lançamento de efluentes sem tratamento ou tratado de forma ineficiente são inúmeras. As consequências podem ser tanto uma pequena alteração do corpo receptor, sendo possível sua recuperação, como um grande problema ambiental que compromete a vida aquática, a disponibilidade de água e até mesmo a saúde e o bem-estar da população. Portanto, é imprescindível que se faça o tratamento adequado de cada tipo de efluente.

Os efluentes gerados pelas indústrias possuem uma grande variabilidade de compostos e quantidades e, na maioria das vezes, são tóxicos (DEZOTTI, 2008). O fenol é um exemplo de substância tóxica que está presente nos efluentes de diversas indústrias (química e petroquímica, farmacêutica, resina, papel e celulose, entre outros) e, assim como as outras substâncias tóxicas, pode comprometer a eficiência de determinados tratamentos (OLLER *et al.*, 2011).

O tratamento biológico de efluentes é considerado o meio mais eficiente para remoção de matéria orgânica quando comparado aos processos físico-químicos, ainda

que estes possuam ou não etapa de pré-tratamento. Consequentemente, são os mais utilizados pelas indústrias, sendo o processo de lodos ativados o mais empregado (ORHON & KARAHAN, 2009).

No entanto, no caso do tratamento de efluentes com altas concentrações de poluentes tóxicos, sua eficiência é reduzida (LEE *et al.*, 2009; NEUMEGEN *et al.*, 2005), sendo necessário um pós-tratamento para remoção dos poluentes remanescentes. As bactérias nitrificantes, por exemplo, são bastante sensíveis à presença do fenol e, portanto, a eficiência de remoção de amônio pode ser abalada (JULIASTUTI *et al.*, 2003). O nitrogênio amoniacal é tóxico à vida aquática e pode causar diversos impactos negativos, entre eles a eutrofização dos corpos d'água (CAMARGO & ALONSO, 2006).

Nesse contexto, a combinação de diversos reatores biológicos pode funcionar como uma alternativa para o caso do tratamento de correntes contendo altos níveis de fenol. O reator de leito móvel com biofilme (em inglês, *Moving Bed Biofilm Reactor* - MBBR) é uma tecnologia que pode ser facilmente aplicada a plantas já existentes (por ser compacta) e que possui muitas outras vantagens, tais como estabilidade a choques de carga tóxica e hidráulica, boa eficiência na remoção de matéria orgânica e nutrientes de efluentes industriais e domésticos, não necessita de recirculação de lodo e possui flexibilidade de forma e carga de operação (HOSSEINI & BORGHEI, 2005; ØDEGAARD *et al.*, 2004). Sendo assim, esse sistema pode ser aplicado como pós-tratamento para os sistemas convencionais de lodos ativados.

O presente trabalho, portanto, teve como objetivo o tratamento de um efluente contendo fenol utilizando um sistema de tratamento biológico composto por um reator de lodos ativados e de um MBBR. Para avaliar o impacto de altas concentrações de fenol no sistema, o mesmo foi submetido a choques desse composto, os quais são possíveis de ocorrer durante a operação da planta de tratamento na indústria.

A principal motivação do trabalho foi contribuir no aprimoramento dos métodos de tratamento, visando à aplicação direta na indústria do sistema de tratamento proposto para remoção dos principais poluentes de um efluente contendo fenol como substância tóxica.

Os objetivos específicos do trabalho estão mais claramente descritos no Capítulo II. O capítulo III, (Revisão Bibliográfica), apresenta uma revisão da literatura sobre a geração de efluentes líquidos contendo fenol, além de apresentar fundamentos e aplicações dos sistemas de lodos ativados e MBBR. Em seguida, o Capítulo IV

(Materiais e Métodos) descreve os materiais e equipamentos utilizados nas análises e a metodologia dos processos. O capítulo V apresenta os resultados e discussões acerca dos resultados obtidos e o capítulo VI apresenta as conclusões do trabalho e sugestões para pesquisas a serem desenvolvidas nesse tema.

CAPÍTULO II

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogênio de um sistema de tratamento biológico composto por um reator de lodos ativados e um MBBR sob condições de choques de carga de fenol pontuais (aumento da concentração de fenol por período de três dias).

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência de remoção de demanda química de oxigênio (DQO), fenol e nitrogênio amoniacal (amônio) em cada reator;
- Investigar a importância do acoplamento de um MBBR como pós-tratamento durante os períodos de choque;
- Avaliar as características da biomassa em suspensão do reator de lodos ativados;
- Avaliar a atividade nitrificante da biomassa em cada condição experimental.

CAPÍTULO III

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os principais conceitos e aplicações do tratamento biológico de efluentes, com ênfase nos processos de lodos ativados e reatores de leito móvel com biofilme (MBBR).

3.1 Tratamento biológico de águas residuárias

O tratamento biológico reproduz os fenômenos biológicos que ocorrem na natureza após o lançamento de despejos aos corpos d'água, porém, de forma controlada. O principal objetivo é a degradação de matéria orgânica presente nos efluentes. No entanto, caso projetado para tal finalidade, este processo também é capaz de remover ou transformar de forma eficiente os nutrientes comumente presentes nas águas residuárias, tais como o nitrogênio.

3.1.1 Remoção de matéria orgânica

Um dos principais objetivos dos processos de tratamento é a remoção de poluentes orgânicos presentes nos efluentes. A remoção biológica de matéria orgânica das águas residuárias ocorre por meio do metabolismo dos micro-organismos. O metabolismo é composto por dois mecanismos: o catabolismo e o anabolismo. O catabolismo consiste nas reações de degradação dos compostos orgânicos em produtos finais mais simples com liberação de energia (produção de ATP). O anabolismo, por sua vez, é caracterizado pelas reações de síntese de material celular que utilizam a energia produzida e liberada pelas reações catabólicas (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

Entretanto, o metabolismo não ocorre diretamente. Primeiramente, os poluentes são adsorvidos nas superfícies dos flocos e/ou biofilmes e estes são hidrolisados ou transformados por enzimas extracelulares. Em seguida, os substratos são transportados para a superfície das células microbianas e, após sua absorção no interior das células, são metabolizados (SANT'ANNA JR., 2010). A Figura 3.1 apresenta as etapas envolvidas na biodegradação aeróbia de poluentes.

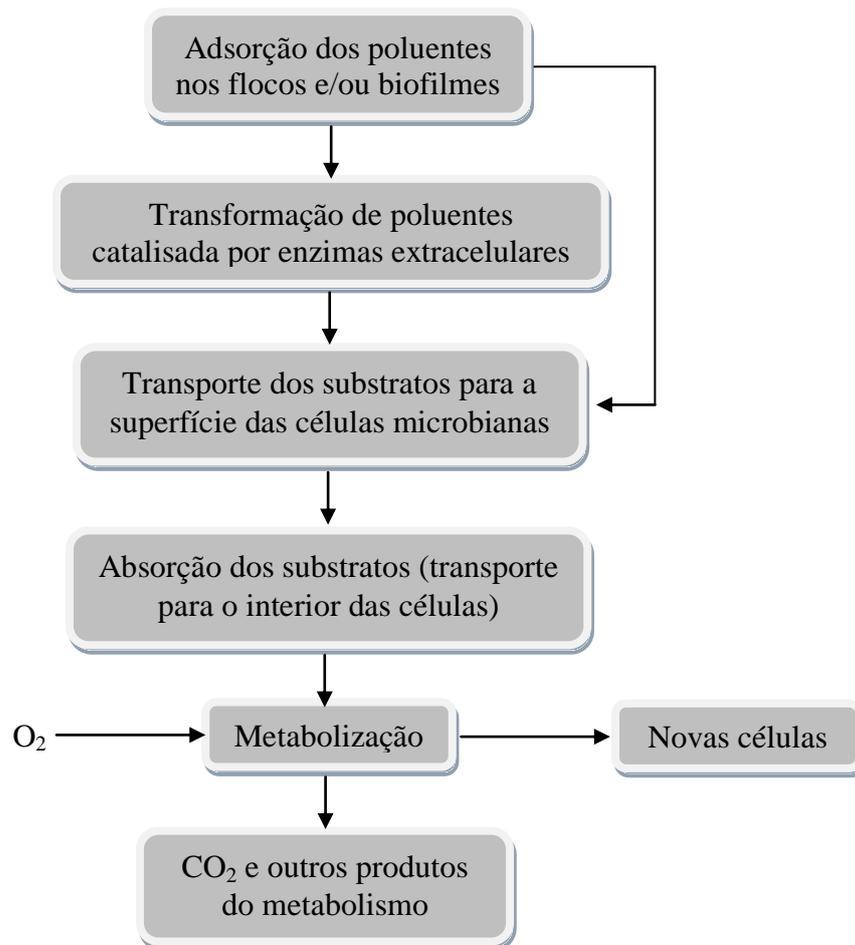


Figura 3.1: Fluxograma das etapas envolvidas na remoção e biodegradação aeróbia de poluentes (Fonte: adaptado de SANT'ANNA JR., 2010).

Quando o catabolismo ocorre em condições aeróbias, a matéria orgânica (doador de elétrons) é oxidada pelo oxigênio molecular (aceptor final de elétrons) e há formação de substâncias mais simples e relativamente estáveis, como dióxido de carbono e água. A Figura 3.2 ilustra esquematicamente o fluxo de carbono e elétrons nesse processo. Já na ausência do oxigênio, a matéria orgânica é sujeita a processos fermentativos, havendo a formação de produtos finais instáveis como ácidos e alcoóis, sendo necessárias fermentações sequenciais para que se tornem estabilizados (TEBBUT, 1998).

O tratamento biológico pode ser realizado em condições aeróbias (presença de oxigênio), anóxicas (ausência de oxigênio e presença de nitrato/nitrito) e anaeróbias (ausência de oxigênio e de nitrato/nitrito). Os micro-organismos utilizam preferencialmente a via aeróbia por produzir maior quantidade de energia para as células, seguido da via anóxica e, por fim, a anaeróbia. Por esta razão, os micro-

organismos, em condições aeróbias, se reproduzem mais rápido e a taxa de estabilização da matéria orgânica é maior (VON SPERLING, 1996).

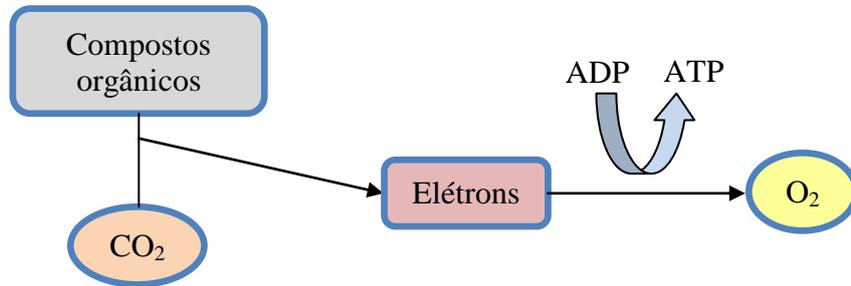


Figura 3.2: Etapas envolvidas na remoção e biodegradação aeróbia de poluentes (Fonte: adaptado de MADIGAN *et al.*, 2010).

3.1.2 Remoção de nitrogênio

O despejo de efluentes contendo grande quantidade de nitrogênio pode causar diversos prejuízos ambientais, entre os quais o crescimento excessivo de bactérias e algas, propiciando e acelerando o processo de eutrofização dos corpos d'água. Um dos principais efeitos do processo de eutrofização é o aumento da demanda química de oxigênio para estabilizar a matéria orgânica proveniente do fitoplâncton em decomposição, o que pode levar a mortandade dos organismos aquáticos por asfixia. Além disso, podem ocorrer outras consequências negativas como a liberação de toxinas para o meio aquoso, devido à proliferação de algumas espécies de algas, o aumento de maus odores e a diminuição da lâmina d'água (BASSIN & DEZOTTI, 2008; SANT'ANNA JR., 2010).

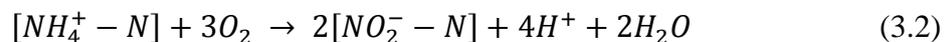
O nitrogênio pode estar presente em diversas formas nas águas residuárias, entre as quais na forma de amônia (NH_3), amônio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) e nitrogênio gasoso (N_2). O íon amônio está em equilíbrio na fase aquosa com sua forma não ionizada (amônia) e sua forma predominante está associada ao pH do meio. Para pH menor ou igual a 7, o íon amônio é predominante. Para valores de pH entre 8 e 9, a proporção da amônia cresce para 70% e em valores acima de 11, a amônia torna-se dominante (SANT'ANNA JR., 2010). Esse equilíbrio está representado pela equação 3.1.



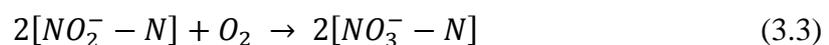
A forma que o nitrogênio se encontra no meio pode causar ainda outros problemas aos seres vivos. O amônio e, principalmente, a amônia, são tóxicos aos peixes e outros organismos aquáticos (RANDALL & TSUI, 2002). Já o nitrato pode causar metemoglobinemia ou síndrome do “bebê azul”. A hemoglobina, que está presente na corrente sanguínea, é uma proteína que faz o transporte de oxigênio das células. Quando hemoglobina é oxidada a metemoglobina pelo nitrato, o transporte de oxigênio é bloqueado e pode levar o indivíduo à asfixia e até a morte. Esta síndrome ocorre predominantemente em bebês de até 6 meses, pois nessa idade há uma ínfima produção de enzimas metemoglobina redutase, responsáveis pela conversão da metemoglobina a hemoglobina (KNOBELOCH *et al.*, 2000).

A remoção do nitrogênio é, portanto, de extrema importância e deve ser considerada nos projetos de tratamento de efluentes. A remoção biológica de nitrogênio do meio líquido ocorre por consumo celular (assimilação da amônia por bactérias, principalmente as heterotróficas de crescimento rápido) e por meio dos processos de nitrificação e desnitrificação.

No entanto, a nitrificação por si só não remove o nitrogênio, apenas faz sua interconversão. Neste caso, a amônia é oxidada em nitrato, em condições aeróbias, por bactérias quimioautótrofas (bactérias que utilizam carbono inorgânico como principal fonte de carbono e obtêm energia por meio de reações químicas). Essa conversão da amônia em nitrato realizada em duas etapas. Na primeira, denominada nitritação, a amônia é transformada em nitrito pelas bactérias oxidadoras de amônia (BOA), predominantemente as do gênero *Nitrosomonas*, Equação 3.2 (VON SPERLING, 1996).



A segunda etapa, apresentada na equação 3.3, é designada nitratação e o nitrito é oxidado a nitrato pelas bactérias oxidadoras de nitrito (BON), com predomínio do gênero *Nitrobacter* e *Nitrospira* (DAIMS *et al.*, 2001; JURETSCHKO, *et al.*, 1998).



As bactérias nitrificantes, de maneira geral, possuem baixas taxas de crescimento celular devido à limitação energética disponível para a síntese de ATP.

Entretanto, essa limitação é ainda mais severa para as BON, já que a liberação de energia pela reação de nitratação é menor do que pela reação de nitrificação (MADIGAN *et al.*, 2010).

Além do crescimento não ser favorável energeticamente, outros fatores ainda interferem no crescimento das nitrificantes, entre os quais a temperatura, o pH, o oxigênio dissolvido (OD), a quantidade de matéria orgânica disponível e a presença de inibidores. A presença de amônia livre causa a inibição das nitrificantes, especialmente às BON. Valores entre 0,1 e 1,0 mg/L de amônia livre causam inibição às BON e valores entre 10 e 150 mg/L de amônia livre levam a inibição das BOA (ANTHONISEN *et al.*, 1976).

Como o equilíbrio da amônia livre é dependente do pH e da temperatura, estes fatores afetam diretamente a atividade das nitrificantes. O pH ótimo situa-se entre 7,0 e 8,2 (ANTONIOU *et al.*, 1990) e para valores pH abaixo de 6,5 e acima de 10, sua atividade torna-se baixa ou até mesmo nula (PAINTER & LOVELESS, 1983). Para temperaturas entre 5 e 35°C, a taxa de nitrificação é função da temperatura. Seu ponto máximo é atingido próximo a 30°C e, abaixo de 15°C, a taxa decresce drasticamente (SHAMMAS, 1986).

Muitos outros compostos presentes nos efluentes podem inibir a atuação das nitrificantes. Um estudo realizado por Hockenbury e Grady (1977) avaliou a inibição de alguns compostos às bactérias nitrificantes e obtiveram como resultado, além da amônia, 27 compostos inibidores às BOA e 3 compostos inibidores às BON. Outros autores encontraram diversos compostos inibidores das nitrificantes e incluíram o fenol como inibidor (BLUM & SPEECE, 1991; TOMLINSON *et al.*, 1966). As bactérias do gênero *Nitrosomonas* apresentaram maior sensibilidade ao composto (TOMLINSON *et al.*, 1966).

A influência da concentração de OD no processo de nitrificação está relacionada à difusão do oxigênio nos flocos (STENSTROM & PODUSKA, 1980) e biofilmes (HEM *et al.*, 1994). Em sistemas de flocos em suspensão (lodos ativados), a concentração mínima de OD para ocorrer nitrificação é de 0,3 mg/L (STENSTROM & PODUSKA, 1980). Teores de OD maiores que 2 mg/L favorecem e aumentam as taxas de nitrificação (SANT'ANNA JR., 2010).

Além disso, a presença da matéria orgânica faz com que a existência das nitrificantes na comunidade microbiana seja ainda mais difícil. Em um meio com

grande quantidade de matéria orgânica, o crescimento das heterotróficas, que é mais acelerado, acaba dominando a comunidade microbiana (HANAKI *et al.*, 1990).

Na etapa de desnitrificação é que ocorre, de fato, a remoção do nitrogênio. Nesse processo, o nitrato é reduzido a nitrogênio gasoso (N₂), por bactérias heterotróficas anaeróbias facultativas, que utilizam a matéria orgânica como agente redutor. Sua reação está expressa na Equação 3.4 (VON SPERLING, 1996).



No Brasil, a legislação vigente não restringe a concentração máxima de nitrato que pode ser despejada aos corpos receptores (Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011). Esta falha na legislação dá oportunidade para que algumas indústrias negligenciem a remoção de nitrogênio e realizem apenas a nitrificação total ou parcial do processo de tratamento. Para o nitrogênio amoniacal, a legislação estabelece um valor máximo de 20 mg N/L.

3.2 Tecnologias empregadas no tratamento biológico de águas residuárias

Os biorreatores empregados para o tratamento de efluentes se baseiam em dois tipos de aglomeração microbiana: flocos (biomassa em suspensão) e biofilme (biomassa fixa). Os reatores podem ser empregados tanto com o predomínio de uma das formas de aglomeração, como ambas as formas podem coexistir no mesmo sistema. Esses aglomerados microbianos são constituídos por bactérias e outros micro-organismos, bem como por exopolímeros celulares (polissacarídeos e proteínas). Os exopolímeros, que são excretados pelas bactérias, servem como uma barreira de proteção para os micro-organismos em ambientes hostis e promovem a adesão destes aos suportes e a outras células (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

Existem, ainda, algumas tecnologias que empregam culturas puras para remover compostos específicos de efluentes. Porém, para o tratamento de efluentes industriais, as culturas mistas são mais eficientes na remoção de compostos orgânicos tóxicos em relação às culturas puras, que acumulam intermediários tóxicos durante o processo de biodegradação (Lim *et al.*, 2013). Buitrón e colaboradores (1998) também concluíram que a aplicação de culturas mistas é mais vantajosa para o processo de tratamento do

que culturas puras. Os autores compararam a degradação de uma mistura de compostos fenólicos por uma cultura mista, de lodo ativado aclimatado com 40 mg/L de fenol por 40 dias, com linhagens puras do próprio consórcio aclimatado. Como resultado, os autores observaram que a ordem de grandeza da velocidade de degradação da cultura mista foi de uma a duas vezes maior do que a observada para as linhagens puras.

Entre as tecnologias que utilizam biomassa em suspensão em condições aeróbias estão os lodos ativados (LA) e suas variantes, a lagoa aerada agitada, biorreatores com membranas (MBR), poços profundos e reatores *air lift*. Já as que utilizam biomassa fixa em condições aeróbias são: filtros biológicos, biodiscos e contactores biológicos rotativos (RBC), leitos fixos submersos e reatores de leito expandido (MBBR) (SANT'ANNA JR., 2010). Os processos de oxidação anaeróbia são mais utilizados para estabilização do lodo e resíduos orgânicos com baixa biodegradabilidade (TEBBUT, 1998). A seguir, serão abordadas as tecnologias utilizadas nessa pesquisa, as quais fazem uso de biomassa em suspensão e aderida em condições aeróbias.

3.2.1 Lodos ativados convencional e suas variantes

A tecnologia de lodos ativados (LA) foi descoberta em 1914 por Arden e Lockett, com a finalidade melhorar a eficiência do tratamento de águas residuárias através da remoção de matéria orgânica solúvel, que não era, até então, removida pelos tratamentos anteriores (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999). Com o passar dos anos, essa tecnologia foi aprimorada por diversos pesquisadores e é, ainda hoje, uma das tecnologias mais utilizadas e eficientes na remoção de matéria orgânica, possuindo boa relação custo-benefício (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

Esse processo é constituído, basicamente, por uma alta concentração de microorganismos, que se aglomeram na forma de flocos e oxidam a matéria orgânica presente nas águas residuárias em tanques de aeração, com circulação da biomassa em suspensão. Convencionalmente, o processo possui um tanque de aeração, um decantador para separação da biomassa do efluente tratado e um sistema de reciclo de lodo que assegura a elevada concentração microbiana no tanque de aeração (Figura 3.3). O crescimento do lodo é contínuo e seu excesso é retirado e enviado para tratamento específico (como a digestão anaeróbia), seguido de desidratação e disposição final.

No tanque de aeração ocorrem as reações de metabolização das substâncias biodegradáveis. A aeração do tanque tem como objetivos: transferir o oxigênio para o licor misto (mistura do efluente com o lodo), permitindo a ocorrência das reações de oxidação, e, ao mesmo tempo, manter a biomassa em suspensão (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999). A concentração de oxigênio no reator é variável de acordo com o sistema, porém a faixa de 1,5 a 2,0 mg/L é a mais comumente aplicada. Esta pode ser obtida através de um sistema mecânico, por ar comprimido, ou ainda pela injeção de oxigênio puro (BASSIN & DEZOTTI, 2008). Essa última alternativa é usada somente em casos especiais, sobretudo para correntes específicas altamente concentradas.

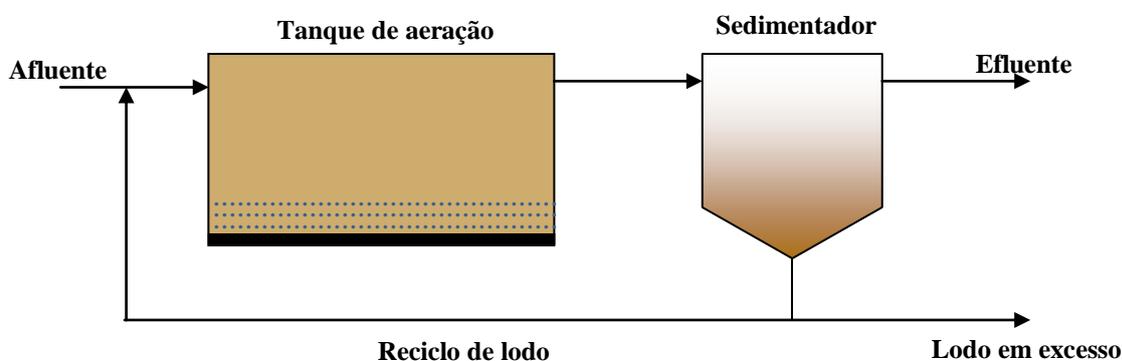


Figura 3.3: Esquema simplificado de lodos ativados.

Diversos tipos de micro-organismos estão presentes nos tanques de LA, porém, os procariontes, que compreendem os domínios Bacteria e Archaea, são os que aparecem predominantemente nas plantas de tratamento, sendo responsáveis pela maior parte da conversão dos poluentes (WAGNER *et al.*, 2002). É difícil caracterizar todas as principais espécies que dominam os tanques de aeração de LA. No entanto, alguns estudos reportaram a dominância dos gêneros *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Rhomobacterium*, *Azobacter*, *Micrococcus*, *Bacillus alkaligenes*, *Arthrobacter*, *Acobacterium*, *Aeromonas*, *Nocardia* e *Lophomonas* (MARROT *et al.*, 2006). Fungos, protozoários e metazoários, como rotíferos e nematoides, também estão presentes, porém, em menor proporção.

A separação da biomassa (lodo) do sobrenadante ocorre no sedimentador. O sobrenadante é enviado para um tratamento terciário ou pode ser descartado como efluente tratado no corpo receptor. Em contrapartida, o lodo é, em parte, retornado ao

tanque de aeração, e o restante (lodo em excesso) é direcionado a um tratamento (em geral, digestores anaeróbios) e posterior desidratação e destinação final.

A sedimentabilidade do lodo é um fator que pode comprometer a qualidade do efluente tratado caso não esteja adequada e, portanto, deve ser um fator importante a ser considerado e avaliado. A má sedimentação do lodo pode ocasionar, por exemplo, a perda de sólidos na corrente do sobrenadante, como também pode comprometer o alcance da concentração microbiana necessária no tanque de aeração (SANT'ANNA JR., 2010).

Os problemas de sedimentabilidade estão relacionados a muitos fatores. JIN e colaboradores (2003) estudaram as características morfológicas, físicas e químicas dos flocos e seus impactos sobre a sedimentabilidade do lodo. Eles observaram que flocos de tamanho grande, hidrofóbicos, viscosos, com alta quantidade de bactérias filamentosas, alta carga superficial negativa ou, ainda, com alta concentração de polímeros extracelulares, pioram a sedimentação. Já flocos com boa capacidade de floculação e/ou que apresentam os constituintes Ca, Mg Al e Fe, possuem melhor sedimentabilidade.

Bisogni e colaboradores (1971) também associaram a idade do lodo (ou tempo médio de retenção celular) às características de sedimentabilidade. Eles indicaram a faixa de 4 a 9 dias como faixa ótima de sedimentação. Valores abaixo deste apresentaram crescimento disperso e valores acima apresentaram flocos de forma irregular de baixa densidade e início de desfloculação.

A eficiência do reator de LA também pode ser afetada por perturbações e presença de compostos tóxicos. As bactérias nitrificantes, em especial, são sensíveis às mudanças de pH, temperatura, concentração de amônia e nitrito e suas espécies não ionizadas (amônia livre e ácido nitroso, respectivamente), concentração de oxigênio dissolvido, presença de compostos tóxicos, variações de vazão, carga orgânica, idade do lodo e falta de nutrientes (Kim *et al.*, 2011), o que pode comprometer a remoção de nitrogênio amoniacal.

No entanto, apesar das nitrificantes apresentarem alta sensibilidade aos compostos tóxicos, muitas vezes elas permanecem no sistema de LA. Segundo Painter (1986), alguns motivos seriam a diminuição da concentração do composto inibidor por adsorção, precipitação, quelação e biodegradação e/ou desenvolvimento de resistência dos organismos ao composto inibidor.

O processo de LA possui variantes relacionadas à idade do lodo (SANT'ANNA JR., 2010). A Tabela 3.1 apresenta as características operacionais (valores de referência) de cada uma.

Tabela 3.1: Características operacionais das variantes do processo de LA
(Fonte: Adaptado de SANT'ANNA JR., 2010).

Parâmetro/Processo	Aeração prolongada	Convencional	Forte carga
Idade do lodo (d)	20-30	5-15	5-10
F/M (kgDBO ₅ /kgSSV.d)	0,05-0,15	0,2-0,5	1-5
Cv (kgDBO ₅ /m ³ .d)	0,1-0,5	1-5	2-6
Xe (gSSV/L)	3-6	2-4	1,5-3
Produção específica de lodo (kgSSV/kgDBO ₅ removida)	0,1-0,2	0,3-0,5	0,4-0,7
Remoção de DBO ₅ (%)	> 90	80-95	50-70
Nitrificação	Avançada	Iniciada	Nula

Outras variantes do processo incluem os valos de oxidação, estabilização por contato e os reatores em batelada sequencial (RBS). Os valos de oxidação seguem os mesmos princípios do processo de aeração prolongada, porém, são unidades mais compactas de tratamento que combinam processos físico-químicos e biológicos. Além disso, os valos de oxidação podem ser operados nos modos contínuo, intermitente e em batelada (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

O processo de estabilização por contato tem como objetivo intensificar a capacidade de adsorção quando o lodo é submetido a um longo tempo de aeração. O processo possui dois tanques, um tanque de contato e um tanque de estabilização, um decantador e um sistema de recirculação de lodo sedimentado. No primeiro tanque (contato) é aonde ocorre a adsorção de matéria orgânica, por um tempo relativamente curto de 0,2 a 2 h. Logo após, o efluente segue para o sedimentador, onde o sobrenadante consiste no efluente tratado e o lodo sedimentado é em parte descartado e a outra parte é enviada ao segundo tanque (estabilização). Neste tanque ocorre a assimilação e a biodegradação dos poluentes, além da aclimatação do lodo, que retorna ao tanque de contato (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

E, por fim, os RBS, que são reatores que operam em bateladas sequenciais e que incorporam várias etapas do tradicional processo de lodos ativados (decantação primária, oxidação biológica e decantação secundária) em um único tanque. Este

processo vem sendo aplicado em pequenas comunidades e em tratamento de efluentes industriais produzidos em pequena quantidade (SANT'ANNA JR., 2010).

3.2.2 Reator de Leito Móvel com Biofilme (*Moving Bed Biofilm Reactor – MBBR*)

O MBBR é um reator de estrutura compacta que possui suportes, próprios para o desenvolvimento da biomassa, imersos em meio líquido. Essa tecnologia pode ser aplicada em ambientes aeróbios, anaeróbios e anóxicos. Em ambientes aeróbios, a própria aeração é responsável pela movimentação dos suportes e, em condições anóxicas/anaeróbias, um dispositivo de agitação mecânica é adicionado ao sistema. A Figura 3.4 apresenta de forma ilustrativa o funcionamento do reator.

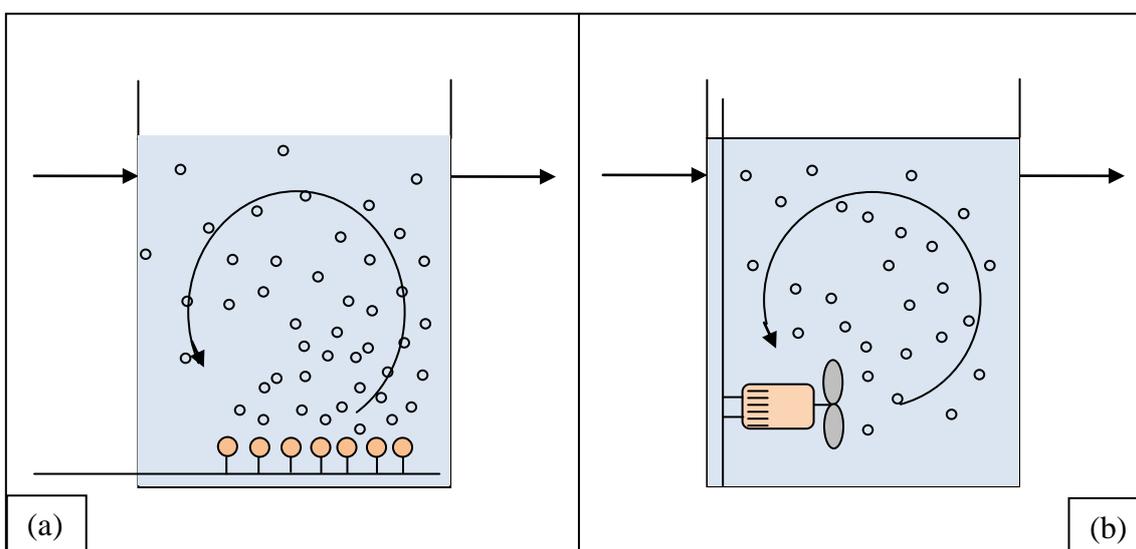


Figura 3.4: Funcionamento do MBBR (Fonte: Adaptado de ØDEGAARD *et al.*, 2004).
(a) reator aeróbio; (b) reatores anóxicos e/ou anaeróbios.

A aplicação do MBBR como tratamento apresenta muitas vantagens e, por isso, esses sistemas têm sido largamente empregado para remoção de matéria orgânica e para os processos de nitrificação e desnitrificação (ØDEGAARD *et al.*, 2004). Em 2004, cerca de 300 plantas de 22 países, tanto industriais quanto municipais, já empregavam o MBBR como tratamento (ØDEGAARD *et al.*, 2004). Em apenas dois anos esse número aumentou para 400 plantas em 22 países (RUSTEN *et al.*, 2006) e, atualmente, esse número provavelmente deve ser consideravelmente maior. As principais vantagens de sua aplicação compreendem (ØDEGAARD *et al.*, 2004; RUSTEN *et al.*, 2006):

- Poder ser extremamente compactos e operar com alta taxa (TRH total <1h);
- Requerer um espaço menor na planta de tratamento do que o reator de LA;
- A concentração de biomassa a ser separada do efluente é em torno de dez vezes menor do que no processo de LA;
- A biomassa fixa possui alta concentração de organismos especializados e mais relevantes para o processo, pois não há retorno de biomassa para o reator;
- Utiliza todo o volume do tanque para crescimento da biomassa;
- Menor perda de carga em relação aos reatores de leito fixo;
- Não é necessário reciclo de lodo, nem retrolavagem;
- Não ocorre entupimento;
- Adaptação da fração de enchimento com os suportes pode ser realizada em função das necessidades do tratamento (flexibilidade de operação).

Como qualquer processo, o MBBR também apresenta algumas desvantagens, entre as quais pode-se mencionar: consumo energético elevado e necessidade de dispositivos para propiciar a aeração adequada e movimentação dos suportes, tornando os custos operacionais mais elevados (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

Os sistemas MBBR utilizam suportes que apresentam formas e tamanhos variados, projetados para maximizar a área superficial disponível para o estabelecimento do biofilme (RUSTEN et al., 2006). Em geral, o material dos suportes possui densidade abaixo da densidade da água, próximo a 0,95 g/cm³, e é composto de polietileno de alta densidade, polipropileno ou polietileno. Existem no mercado diversas marcas e tipos de suportes, com durabilidade bem alta, que varia de 10 a 30 anos. No entanto, o tradicional suporte K1 da AnoxKaldnes é ainda um dos mais utilizados, sendo que outros suportes (como o K5, da mesma empresa) estão sendo bastante aplicados às novas plantas de tratamento (BARWAL & CHAUDHARY, 2014).

A fração de enchimento de suportes (razão entre o volume ocupado pelos suportes e o volume total do reator) é um parâmetro variável e adaptável à necessidade do tratamento. No entanto, recomenda-se que essa razão seja menor de 70% para que os suportes possam se mover livremente em seu interior (ØDEGAARD et al., 2004). Trapani e colaboradores (2008) obtiveram como resultado uma eficiência de remoção de matéria orgânica maior para uma fração de enchimento de 35% do que para 66%. Os

autores relacionaram este comportamento à competição entre a biomassa fixa e a suspensa. A uma fração de 35%, o crescimento da biomassa suspensa foi maior e, como este possui uma alta capacidade hidrólise e biofloculação, sua remoção também foi melhor.

O reator é eficientemente aplicado tanto para remoções de matéria orgânica, quanto para nitrificação e desnitrificação. No entanto, dependendo do objetivo de sua aplicação, uma ou outra função pode se tornar favorecida. De acordo com Hem e colaboradores (1993), a taxa nitrificação é determinada, principalmente, pela carga orgânica aplicada, concentração de amônio e OD. O aumento da carga orgânica diminui a taxa de nitrificação, sendo que para valores acima de 5 g DBO₇/(m².d), a nitrificação se torna insignificante. Os autores também observaram que a taxa de nitrificação tem uma relação linear crescente com a concentração de OD e a concentração de amônio só é um fator limitante à taxa de nitrificação em baixas concentrações.

3.3 O fenol nos efluentes e suas consequências

Os efluentes industriais possuem uma composição complexa e variável que irá depender da atividade envolvida nos processos. Em geral, esses efluentes possuem algum grau de toxicidade que pode ocasionar diversos impactos no local de descarte, como por exemplo, efeitos letais e subletais no crescimento e na reprodução dos organismos (WAKE, 2005). A dimensão desses efeitos irá depender de fatores como sua composição, do local de descarte e do estado do corpo receptor.

O fenol é um exemplo de composto tóxico que está presente em diversos tipos de efluentes industriais, entre eles os gerados por refinarias de petróleo (6 – 500 mg/L), operações de coque (28 – 3900 mg/L), processamento de carvão (9 – 6800 mg/L), extração de óleo de oliva, indústrias química, petroquímica (2,8 – 1220 mg/L) e farmacêutica, indústrias de papel e celulose (0,1 – 1600 mg/L), resina, curtume e fundições (BUSCA *et al.*, 2008).

Tisler e Zagorc-Koncan (1996) estudaram a toxicidade do fenol nos seguintes organismos: cultura mista de bactérias, algas verdes unicelulares (*Scenedesmus quadricauda*), crustáceos (*Daphnia pulex*) e peixes (*Oncorhynchus mykiss*). Os organismos menos sensíveis ao fenol foi a cultura mista de bactérias e os mais sensíveis foram os peixes. A Tabela 3.2 apresenta todos os valores de concentração efetiva (CE - concentração de uma substância tóxica capaz de imobilizar uma determinada

porcentagem dos organismos testados) e de concentração letal (CL – concentração de uma substância capaz de causar a morte de determinada porcentagem dos organismos) obtidos pelos autores.

Tabela 3.2: Toxicidade do fenol a cultura de bactérias, algas verdes unicelulares, crustáceos e peixes (Fonte: TISLER & ZAGORC-KONCAN, 1996).

	Fenol (mg/L)
Cultura mista de bactérias	
CE10	283
CE50	510
CE90	921
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	
CE10	184
CE50	403
CE90	882
<i>Daphnia pulex</i>	
CE10	4,1
CE50 (lim. conf.)	25,0 (19,4-32,2)
CE90	150,0
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	
CL10	10,3
CL50 (lim. conf.)	13,1 (11,9-14,1)
CL90	16,6

Apesar de serem menos sensíveis, as culturas mistas de bactérias são afetadas na faixa de concentração de fenol encontrada nos efluentes industriais. Como o tratamento biológico se baseia na remoção de poluentes por ação, principalmente, de bactérias, altas concentrações de fenol podem prejudicar a eficiência do tratamento e resultar em um efluente de má qualidade. Além disso, valores de concentração de fenol entre 50 e 100 ppb também causam mau gosto e mau cheiro e acima de 1000 ppm alteram o crescimento de ratos (COELHO, 2002).

Sendo assim, efluentes contendo fenol não podem ser descartados aos corpos receptores sem que haja um tratamento prévio. A Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, estabelece o valor máximo de fenóis totais (substâncias que reagem com o composto 4-aminoantipirina) para lançamento direto aos corpos receptores de 0,5 mg/L C₆H₅OH.

3.4 Tratamento de efluentes industriais contendo fenol

Os tratamentos de efluentes contendo fenol e outros compostos fenólicos são realizados por processos biológicos, químicos e oxidativos avançados. Carvão ativado, processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), extração com solventes e processos com membranas são alguns exemplos aplicados para tratar este tipo de efluente (MARROT *et al.*, 2006).

Por causa da toxicidade do fenol, nem sempre os processos convencionais biológicos fornecem resultados satisfatórios (OLLER *et al.*, 2011). Nestes casos, faz-se necessário o uso de outro processo ou então a combinação entre eles. Tecnologias mais novas, em geral, requerem um custo relativamente mais elevado que os processos biológicos convencionais, o que faz com que este ainda seja muito empregado nas plantas de tratamento. Dessa forma, a combinação de tecnologias de tratamento pode ser uma alternativa mais apropriada no intuito de equilibrar os custos do processo.

A literatura apresenta um extenso conhecimento a respeito dos processos biológicos, principalmente, em relação aos processos de LA e suas variantes. No entanto, poucos estudos abordam choques de carga de fenol utilizando o processo de LA. Outros ainda tratam do aumento de concentração de fenol, porém, de forma gradual.

Um estudo realizado por Mizzouri e Shaaban (2013) avaliou os efeitos de choques de carga orgânica, hidráulico e tóxico num RBS para tratamento de efluente de refinaria contendo fenol. As variações de carga orgânica foram obtidas a partir da diluição do efluente bruto. Os autores observaram que com um TRH de 12,8 h (condições normais de operação) e ciclo duplo (8 h cada ciclo), o maior choque de carga orgânica aplicado, de 0,93 kgDQO/(kgSST.d), ocasionou uma redução na eficiência de remoção de DQO para 68,9%. O tempo de recuperação do sistema foi de 3 dias para remoção de DQO, porém, o valor de sólidos suspensos totais não retornou às condições normais de operação devido à perda de biomassa.

Um estudo comparativo entre LA contínuo e RBS também foi realizado. Papadimitriou e colaboradores (2009) alcançaram remoções de DQO de 63 a 92% em um reator de LA contínuo para valores de DQO entre 4500 e 5000 mg/L e concentrações progressivas de fenol entre 700 e 1200 mg/L com TRH de 30 h. A concentração de nitrogênio no afluente variou de 75 a 275 mg/L com remoções de 83 a 95% desse nutriente. A concentração de nitrato neste efluente variou entre 1 a 12 mg/L.

Neste estudo, também foi avaliado o índice volumétrico de lodo (IVL), parâmetro que reflete as condições de sedimentabilidade do lodo. Os valores de IVL encontrados para concentrações de fenol de 800 mg/L a 850 mg/L foram de aproximadamente 100 mL/g, enquanto para concentrações de fenol acima de 850 mg/L, o IVL aumentou para 150 mL/g. O aumento da concentração de fenol durante o processo de operação deste sistema causou diversos problemas operacionais, tais como: redução da capacidade de remoção de substâncias orgânicas, redução na eficiência da nitrificação, degradação limitada do fenol e redução na capacidade de sedimentação. Além disso, os autores supracitados observaram uma redução de 30 a 40% de toxicidade no efluente utilizando o reator de LA contínuo. Em comparação ao RBS, o reator contínuo apresentou uma habilidade menor em reduzir a toxicidade do efluente e apresentou um desempenho inferior na remoção de poluentes.

Mudanças nas características morfológicas do lodo do RBS também foram verificadas por Leong e colaboradores (2011) quando diferentes concentrações de fenol foram aplicadas (100 – 400 mg/L). Quando a concentração foi aumentada para 300 mg/L, os flocos mudaram sua morfologia e melhoraram a sedimentabilidade do lodo, produzindo um efluente claro. Porém, quando a concentração aumentou para 400 mg/L, os microflocos prevaleceram, resultando em uma má sedimentabilidade do lodo e um efluente com alta concentração de sólidos suspensos. Eles também observaram que, apesar das mudanças morfológicas terem ocorrido, a eficiência de remoção de fenol não foi afetada pelo aumento da concentração desse composto. Neste estudo, não foram observadas bactérias filamentosas. Já no estudo realizado por Yu e Gu (1996) foi observado um aumento no desenvolvimento das bactérias filamentosas em concentrações de fenol menores do que 400 mg/L.

A biodegradação do fenol em condições aeróbias e seus efeitos sobre o processo de nitrificação foram estudados por Amor e colaboradores (2005). Primeiramente, o estudo foi realizado em operação batelada e depois em LA convencional. Em batelada, o fenol inibiu o processo de nitrificação, apresentando maior inibição quando em maiores concentrações iniciais. Na operação em regime contínuo, concentrações entre 35 e 2800 mg/L de fenol foram aplicadas gradualmente e altas eficiências de remoção tanto de fenol quanto de amônio foram obtidas, indicando que não houve inibição pelo agente inibidor. A concentração de fenol no efluente permaneceu sempre abaixo do valor limite de detecção ($< 0,1$ mg/L) e a remoção de amônia permaneceu em torno de 99,8%. O TRH utilizado nesse caso foi relativamente alto, dois dias e meio (60 h), o que

explica a alta eficiência do processo mesmo para altas concentrações de fenol. Os autores obtiveram também boas propriedades de decantação do lodo e concluíram que foi devido à alta concentração de OD mantida do sistema.

A literatura também apresenta algumas modificações do processo de LA para tratamento de efluente contendo fenol e o desenvolvimento de um novo reator para remoção de derivado fenólico. Aghapour e colaboradores (2013) desenvolveram um novo reator biológico de leito rotativo cíclico com mídia de espuma de poliuretano que apresentou ser eficiente na remoção de catecol, um derivado fenólico. Este reator atingiu uma degradação do catecol de 98,7% e mineralização de 97,9%, enquanto que o reator contínuo sequencial atingiu apenas 28,2% e 10,3%, respectivamente.

Lee e colaboradores (2009) compararam as características de degradação do reator de LA com um LA imobilizado com resina. O LA ativado imobilizado apresentou uma atividade de degradação maior do que o LA convencional. A degradação do fenol no sistema convencional foi inibida a concentração de 3.000 mg/L de fenol, enquanto que no LA imobilizado tal inibição não foi observada. Além disso, o tempo de degradação do fenol foi menor no LA imobilizado.

Os efeitos da alta concentração de fenol (500 – 3.000 mg/L) utilizando um reator de LA com membrana imersa foram avaliados (MARROT *et al.*, 2006). Este tratamento mostrou ser econômico, prático e eficiente para remoção de fenol. Porém, observou-se que quanto maior a concentração inicial de fenol, maior é o efeito da inibição no crescimento da biomassa.

Alguns autores também avaliaram a cinética de biodegradação do fenol (Hussain *et al.*, 2015; Lee *et al.*, 2009; Lim *et al.*, 2013;). Lim e colaboradores (2013), utilizaram um RBS que foi aclimatado com 140 mg/L de fenol. Eles verificaram que, mesmo para a maior concentração de fenol aplicada no sistema, de 1.050 mg/L, a matéria orgânica foi praticamente toda removida em 8 h. No entanto, o teste realizado com biomassa não aclimatada mostrou que concentrações iniciais de fenol de 15 mg/L foram suficientes para causar inibição. Neste teste, uma fase lag de 2 h foi observada, ocorrendo completa degradação do fenol após 8 h.

A literatura também possui diversos estudos que abordam a remoção de fenol ou outros compostos fenólicos em sistemas MBBR. Hosseini e Borghei (2005) avaliaram o comportamento do MBBR em diferentes TRH (24, 20, 16, 12 e 8 h) e concentrações de fenol (200, 400, 620 e 800 mg/L). Durante os experimentos, a razão entre DQO fenólica e DQO total variou de 0,2 a 1. Segundo os autores, a máxima eficiência de remoção de

DQO foi obtida na razão de 0,6 para todos os TRH aplicados. A melhor eficiência de remoção para uma carga volumétrica de 2,4 kgDQO/(m³.d) (TRH de 8h) e razão DQO fenólica e DQO total igual a 1 foi de aproximadamente 72%. Além disso, os resultados obtidos mostraram que o MBBR é resistente a choques de carga e retorna ao estado estacionário após um período equivalente a 2 ou 3 vezes o tempo de retenção. Li e colaboradores (2011) e Nakhli e colaboradores (2014), também observaram essa alta capacidade dos MBBR de resistir a choques de carga.

A influência da fração de enchimento no desempenho do MBBR para tratamento de efluente contendo fenol também foi avaliada (Gu *et al.*, 2014). Frações de enchimento de 20 a 60% foram testadas. A máxima eficiência de remoção de DQO (89%), fenol (99%) e tiocianato (99%) foram obtidas com uma fração de 50% (carga volumétrica de 2,4 kgDQO/(m³.d)). Os autores verificaram também que para frações de 30% ou acima, o aumento gradual da concentração de fenol no afluente não compromete o tratamento, e a concentração de fenol residual permanece estável.

Apesar de vários estudos abordarem a remoção de fenol de efluentes por processos biológicos, a investigação do impacto de choques de carga pontuais de fenol em um sistema combinado de LA seguido de MBBR ainda não foi documentada. A importância da investigação desse sistema é verificar se a adição de um MBBR, como pós-tratamento a plantas que já possuem o processo de LA convencional, pode auxiliar na remoção de poluentes em situações extremas (choques), sendo capaz gerar um efluente de boa qualidade.

CAPÍTULO IV

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordadas as características do efluente utilizado, os choques de fenol aplicados e o sistema reacional proposto. Além disso, será apresentada uma descrição dos procedimentos e metodologias experimentais empregadas.

4.1 Efluente

O efluente utilizado neste estudo, cuja composição está descrita na Tabela 4.1, foi preparado em laboratório duas vezes por semana e mantido sob refrigeração. A composição do efluente sintético foi criada a partir de referências que simulam um efluente de refinaria (MISITI *et al.*, 2013; NOGUEIRA, 2013; SHARIATI *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2002). O fosfato monobásico de potássio foi adicionado como fonte de fósforo, o cloreto de amônio como fonte de nitrogênio e o bicarbonato de sódio como fonte de alcalinidade ao meio. Para cada litro de meio sintético preparado, adicionou-se também 0,5 mL de uma solução de micronutrientes contendo elementos traço. A composição desta solução está detalhada na Tabela 4.2.

Tabela 4.1: Composição do efluente sintético

Substância	Concentração (mg/L)
NaCl	1000
NaHCO ₃	350
NH ₄ Cl	191
KH ₂ PO ₄	25
MgSO ₄ .7H ₂ O	10
Fenol	25*
Metanol	220
Acetato de sódio	180

* Composição relativa às condições normais de operação do sistema. A concentração de fenol foi elevada nos períodos de choque.

Em condições normais (CN) de operação do sistema, a concentração de fenol foi mantida em 25 mg/L. Durante os choques de carga, a concentração de fenol foi elevada para 100 mg/L (1º choque), 250 mg/L (2º choque), 500 mg/L (3º choque), 1000 mg/L (4º choque), 1500 mg/L (5º e 6º choques), 2000 mg/L (7º e 8º choques) e 3000 mg/L (9º

e 10º choques). Como as concentrações de metanol e acetato de sódio do afluente foram mantidas as mesmas do início ao fim do período de operação dos reatores, a DQO aumentou de acordo com a concentração de fenol de cada choque. A Tabela 4.3 apresenta os valores teóricos de concentração de fenol, DQO e carga volumétrica aplicada ao sistema e os valores de carga orgânica específica aplicada ao reator de LA correspondentes a cada fase experimental.

Tabela 4.2: Composição da solução de micronutrientes

Substância	Concentração (mg/L)
EDTA	5000
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	1036
MnCl ₂	3220
ZnSO ₄	12354
CaCl ₂	5540
CoCl ₂	880
CuSO ₄	1004
FeSO ₄	2728

Tabela 4.3: Valores teóricos de concentração de fenol, DQO e carga volumétrica aplicada ao sistema e valores de carga orgânica específica aplicada ao reator de LA correspondentes a cada fase experimental

Fase experimental	Concentração teórica de fenol (mg/L)	DQO teórica (mg/L)	Carga volumétrica teórica aplicada (kgDQO/m ³ .d)	Carga orgânica específica aplicada ao LA (kgDQO/kgSSV.d)
CN	25	570	0,91	0,27
1º choque	100	748	1,20	0,29
2º choque	250	1.106	1,77	0,34
3º choque	500	1.701	2,72	0,51
4º choque	1.000	2.893	4,63	0,86
5º choque	1.500	4.084	6,53	1,36
6º choque	1.500	4.084	6,53	1,05
7º choque	2.000	5.276	8,44	1,93
8º choque	2.000	5.276	8,44	2,50
9º choque	3.000	7.659	12,25	5,26
10º choque	3.000	7.659	12,25	3,88

4.2 Sistema reacional

Os experimentos foram conduzidos em dois reatores de escala laboratorial: um reator de lodos ativados seguido de um MBBR. O reator de lodos ativados foi confeccionado em acrílico, com um compartimento interno para sedimentação do lodo, e apresentava um volume útil de 1,2 L, com as seguintes dimensões: 32 cm de altura, 15 cm de largura e 5,5 cm de profundidade. O MBBR, com volume útil de 0,3 L, foi fabricado em vidro e em formato cilíndrico possuindo 6,5 cm de diâmetro e 20 cm altura. Uma bomba peristáltica (LongerPump tipo BT100-2J) foi utilizada para bombear a alimentação (meio sintético) para o interior do reator de lodos ativados. O transporte do efluente do reator de LA para o MBBR foi realizado por gravidade. A Figura 4.1 apresenta um esquema do sistema reacional.

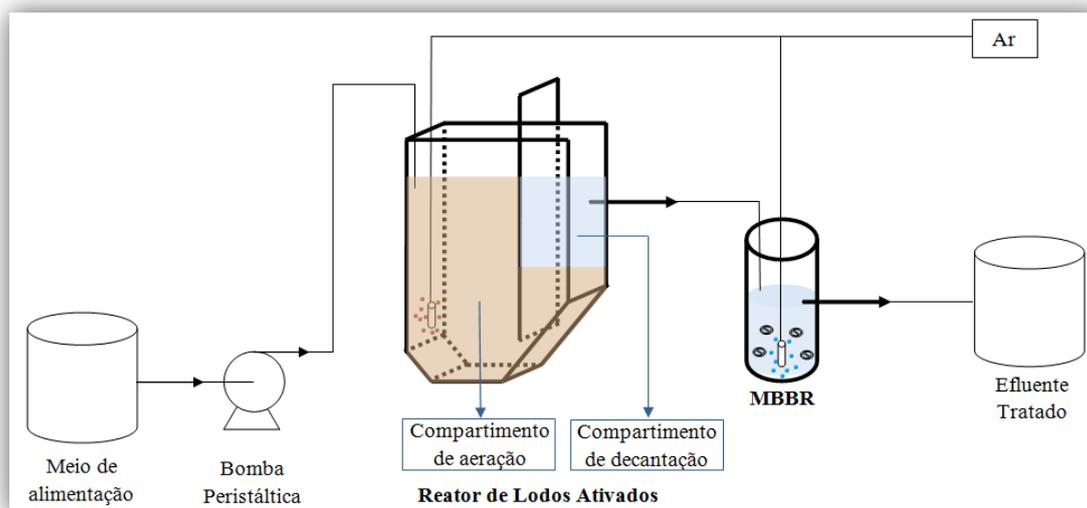


Figura 4.1: Representação esquemática da sequência de reatores.

O sistema foi operado em regime contínuo por 286 dias e o tempo de residência hidráulico (TRH) adotado foi de 12 h para o reator de lodos ativados e 3 h para o MBBR, fornecendo um TRH global de 15 h. Os choques de fenol (aumento da concentração de fenol) foram aplicados por um período de três dias. Após cada choque, a concentração de fenol era retornada a 25 mg/L (condição normal de operação) até que fosse atingido novamente o estado estacionário do sistema, ou seja, com o desempenho esperado nessas condições.

No início da operação, os reatores foram inoculados com biomassa proveniente de um sistema de lodos ativados de uma estação de tratamento de esgotos do Rio de

Janeiro. A média de concentração de sólidos suspensos totais no reator de lodos ativados foi mantida em 5 g/L. A idade do lodo nesse sistema foi mantida entre 15 e 20 dias, de modo a simular a variante convencional de LA.

A aeração de ambos os reatores foi promovida por difusores de ar porosos. No caso do MBBR, o aerador também foi responsável por manter a circulação apropriada dos suportes em seu interior. O oxigênio dissolvido, que foi monitorado através de um oxímetro (da marca WTW, modelo inoLab[®] Oxi 7310), foi mantido, em condições normais de operação, entre 4,0 – 5,5 mg/L no reator de lodos ativados e entre 5,5 – 8,0 mg/L no MBBR.

O suporte utilizado para o MBBR foi o K5 da AnoxKaldnes[®] (Figura 4.2). Esse suporte de polietileno, com dimensões de 25 mm de diâmetro e 3,5 mm de altura, apresenta uma área superficial de 800 m²/m³ e densidade entre 0,95 e 0,98 kg/dm³. A fração de enchimento utilizada em relação ao volume útil do reator (0,3 L) foi de 30%.

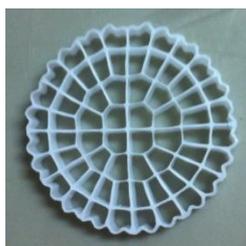


Figura 4.2: Suporte K5 da AnoxKaldnes[®] utilizados no MBBR.

4.3 Teste de Nitrificação

O teste de nitrificação foi realizado, em batelada, em condições normais de operação e após cada choque aplicado ao sistema. O objetivo do teste foi obter o consumo de amônio (NH₄⁺) nos reatores de lodos ativados e MBBR ao longo do tempo e avaliar a máxima taxa de nitrificação ao longo dos choques (atividade nitrificante).

O procedimento consistiu em adicionar, primeiramente, um pulso de 4 mL no reator de lodos ativados e 1 mL no MBBR de uma solução de cloreto de amônio com concentração de 50 mg NH₄⁺-N/L. Posteriormente, amostras foram retiradas de cada reator no tempo inicial e nos tempos de 20, 40, 60, 120 e 180 min, filtradas em membrana 0,45 µm e, por fim, suas concentrações de nitrogênio amoniacal determinadas.

4.4 Metodologia Analítica

4.4.1 Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um parâmetro que equivale a quantidade de oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica presente em uma amostra líquida. A determinação da DQO foi realizada através do método colorimétrico 5220 do “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 2005). Esse método se baseia na redução do íon Cr^{+6} em Cr^{+3} . Primeiramente, introduziu-se a amostra, devidamente filtrada em membrana de acetato celulose com diâmetro de poro de 0,45 μm , aos tubos de DQO-Hach. Logo após adicionou-se à amostra 1,2 mL de uma solução digestora, composta por dicromato de potássio, sulfato de mercúrio e ácido sulfúrico, e 2,8 mL de uma solução catalítica, composta de ácido sulfúrico e sulfato de prata.

Os tubos foram colocados em um bloco digestor da marca Cienlab, modelo CE-350, a uma temperatura de 150°C por 2 h. Após os tubos serem resfriados naturalmente à temperatura ambiente, foram realizadas as leituras da absorvância no espectrofotômetro da HACH, modelo DR 2800 Para valores de DQO de até 100 mg/L, a leitura foi realizada em 420 nm e para valores de DQO entre 100 e 1000 mg/L, em 600 nm.

Por fim, as absorvâncias foram convertidas em concentração por meio de curvas de calibração (de alta e baixa concentração) realizadas com soluções de biftalato de potássio. Todas as análises foram feitas em triplicata.

4.4.2 Fenol

A concentração de fenol foi determinada baseando-se no método colorimétrico 5530 D (APHA, 2005). O método consiste em reagir os compostos fenólicos (orto-fenol, meta-fenol e para-fenol) com a 4-aminoantipirina em pH próximo de 7,9 na presença de ferricianeto de potássio formando antipirina que confere coloração a solução.

No procedimento experimental, 0,25 mL de solução de NH_4OH 0,5 N foi adicionado a 10 mL de amostra num béquer, seguido, imediatamente, do ajuste de pH em pHmetro da Hanna Instruments, modelo HI 2221, para $7,9 \pm 0,1$ com tampão

fosfato. Essa solução foi transferida para um tubo de ensaio e foi adicionado 0,1 mL de 4-aminoantipirina. Após a homogeneização, adicionou-se 0,1 mL de solução de ferricianeto de potássio, seguido também de agitação. A leitura da absorbância foi realizada depois de 10 min pelo espectrofotômetro DR 2800 da HACH a 500 nm. As concentrações de fenol foram obtidas com o auxílio da curva de calibração e os ensaios foram realizados em triplicata.

4.4.3 Nitrogênio Amoniacal

O método utilizado para determinação do nitrogênio amoniacal nas amostras foi o colorimétrico de Nessler, 4500 C (APHA, 1992). O método é baseado na reação do nitrogênio amoniacal com os iodetos de mercúrio e potássio presentes no reagente de Nessler, produzindo uma dispersão coloidal castanho-amarelada.

A análise é feita colocando-se 5 mL de amostra e, logo após, 0,1 mL da solução de Nessler em tubos de ensaio seguido de agitação. A leitura da absorbância é realizada após um período de 10 min, em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 425 nm. O equipamento utilizado para leitura foi o DR 2800 da HACH. Determinou-se a concentração do nitrogênio amoniacal do meio através da curva de calibração realizada com soluções padrão de cloreto de amônio.

As análises foram realizadas em triplicata e as amostras foram previamente filtradas em membranas de acetato celulose com diâmetro de poro de 0,45 µm.

4.4.4 Nitrito e Nitrato

A determinação das concentrações de nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) foi realizada utilizando kits da Hach Company. Para a determinação do nitrito, foi utilizado o kit analítico Nitriver 2 Nitrite Reagent, que consiste na redução do nitrito a óxido nitroso na presença de sulfato ferroso em meio ácido, que por sua vez, é convertido em um cromógeno para permitir a leitura em espectrofotômetro. Adicionou-se o reagente em pó do kit a 5 mL amostra em tubo de ensaio e, em seguida, a mistura foi agitada. Após 10 min, a leitura da absorbância foi realizada a 585 nm no espectrofotômetro DR 2800 da HACH. A concentração de nitrito foi, por fim, determinada através da curva de calibração feita com NaNO_2 .

Para a determinação do nitrato foi utilizado o kit analítico Nitrover 5 Nitrate Reagent. Este kit baseia-se na redução do nitrato a nitrito na presença de cádmio, que, por conseguinte, reage com ácido sulfanílico para formar um sal de diazônio intermediário. O sal, então, se liga ao ácido gentísico para formar uma solução de cor âmbar. Para realização da análise, adicionou-se 5 mL de amostra ao tudo de ensaio, seguido da mistura reagente em pó do kit e, após 1 min, a mistura foi agitada. Depois de decorridos mais 5 min, foi realizada a leitura da absorvância em espectrofotômetro da HACH, modelo DR 2800, a 500 nm. A concentração do nitrato foi obtida com auxílio da curva de calibração feita com a solução padrão de nitrato da HACH.

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

Os procedimentos utilizados para determinação dos sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) foram o 2540 D e o 2540 E, respectivamente (APHA, 2005). Inicialmente, membranas de fibra de vidro foram colocadas em cadinhos de porcelana e levados à mufla Pyrotec a 560°C por 1 h. Após o resfriamento à temperatura ambiente, os cadinhos com membrana foram pesados (P1) em uma balança analítica Mettler Toledo, modelo X5205DU. Em seguida, amostras de 5 e 10 mL foram filtradas em membranas e, então, colocadas em estufa da marca Icamo, modelo 4. Os cadinhos foram pesados novamente (P2) de modo a permitir a determinação das concentrações de SST.

Após a segunda pesagem dos cadinhos, os mesmos foram levados novamente à mufla por 1 h a 560°C. Após a calcinação do material e o resfriamento, os cadinhos foram pesados (P3) e as concentrações de SSV foram determinadas. O procedimento foi realizado em triplicata. O cálculo realizado para avaliar as concentrações de SST e SSV, em g/L, foi realizado de acordo com as equações 4.1 e 4.2, respectivamente.

$$SST = \frac{(P2-P1)}{\text{Volume da amostra}} \quad (4.1)$$

$$SSV = \frac{(P2-P3)}{\text{Volume da amostra}} \quad (4.2)$$

Sendo P1, P2 e P3 expressos em g e o volume da amostra em L.

4.4.6 Sólidos Aderidos Totais (SAT) e Voláteis (SAV)

Os métodos utilizados para determinação de sólidos aderidos totais (SAT) e voláteis (SAV) foram baseados nos métodos 2540 D e o 2540 utilizados para obtenção dos SST e SSV (APHA, 2005). Primeiramente, 2 suportes eram retirados do MBBR e colocados em tubos Falcon com água. Os tubos eram colocados em aparelho ultrassom da marca (Unique, modelo USC-1400A) por no mínimo 15 min para remoção da biomassa aderida aos suportes. Posteriormente, o líquido contendo a biomassa era despejado em cadinho de porcelana, que foi previamente levado à mufla por 1 h a 560°C, resfriado e pesado, e colocado em estufa (Fabbe-Primar, modelo 219) por 24 h a 105°C. Após esse tempo, os cadinhos eram resfriados e pesados na balança analítica (Mettler Toledo, modelo X5205DU). Da mesma forma que o procedimento anterior, após os cálculos, a concentração de SAT era obtida. Para obtenção do SAV, novamente os cadinhos eram colocados na mufla (Pyrotec) por 1 h a 560°C e, após o resfriamento e pesagem, a concentração de SAV era obtida.

4.4.7 Índice Volumétrico de Lodo (IVL)

O índice volumétrico de lodo (IVL) foi determinado de acordo com o método 2710 D (APHA, 2005). O IVL é um parâmetro utilizado para quantificação da sedimentabilidade do lodo e, por definição, é o volume em mililitros ocupado por 1 grama de sólido em suspensão após um período de sedimentação de 30 min.

O procedimento foi realizado com o auxílio de uma proveta de 1000 mL e de um cronômetro. Uma amostra de 1000 mL do reator de lodos ativados foi retirada e foi despejada na proveta. Após a homogeneização da amostra, o cronômetro foi acionado e a cada 5 min o volume de lodo sedimentado (observado pela interface lodo – sobrenadante) foi registrado até completar 30 min de sedimentação. O valor do IVL, em mL/g, foi determinado de acordo com a equação 4.3.

$$IVL = \frac{V_{30}}{V_0.SST} \quad (4.3)$$

Onde V_{30} é o volume (mL) ocupado pelo lodo após 30 min de sedimentação, V_0 é o volume (mL) ocupado pelo lodo no instante inicial e SST é o teor de sólidos suspensos totais na amostra (g/mL).

Alguns autores estipularam faixas de sedimentabilidade para fins de comparação. A Tabela 4.4 apresenta as faixas de IVL definidas de acordo com Von Sperling (1997).

Tabela 4.4: Sedimentabilidade do lodo em função do IVL

Sedimentabilidade	IVL (mL/g)
Ótima	0 – 50
Boa	50 – 100
Média	100 – 200
Ruim	200 – 300
Péssima	> 300

Fonte: Adaptado de VON SPERLING, 2001.

4.4.8 Turbidez

A turbidez foi determinada por meio do turbidímetro (AP-2000 da PoliControl), previamente calibrado com soluções padrão de formazina. A turbidez é expressa pelo equipamento em UTN (unidade de turbidez nefelométrica).

4.4.9 Análise microscópica da biomassa

A análise microscópica da biomassa foi realizada previamente aos choques, em condição normal de operação do sistema, e após cada choque aplicado. O intuito foi avaliar qualitativamente a biomassa em suspensão presente e estabelecer relações entre a flora microbiana e os parâmetros operacionais do processo. Os aspectos analisados foram a estrutura e o tamanho dos flocos e a abundância dos micro-organismos filamentosos.

O microscópio óptico utilizado foi o da marca Boeco Germany, modelo BM-800 e as imagens foram obtidas através da câmera acoplada ao microscópio. A amostra do reator de lodo ativado era recolhida diretamente do mesmo, colocada em lâmina e recoberta com lamínula. Utilizou-se aproximadamente 0,2 mL de volume de amostra para as análises.

4.4.10 Monitoramento do pH, temperatura e oxigênio dissolvido

As medições do pH e da temperatura foram realizadas por meio do equipamento da marca HANNA Instruments, modelo HI2221, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e pH 7,0. A concentração de oxigênio dissolvido foi medida utilizando o oxímetro da marca WTW, modelo inoLab® Oxi 7310.

4.5 Parâmetros avaliados e frequência analítica

A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros analisados e as frequências com que as amostras da entrada e das saídas dos reatores foram monitoradas para a avaliação da eficiência de remoção dos poluentes, do desenvolvimento da biomassa e do funcionamento do sistema.

Tabela 4.5: Parâmetros medidos e frequência analítica

Parâmetros	Frequência
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	1 vez por semana
Fenol	1 vez por semana
Nitrogênio amoniacal	1 vez por semana
Nitrito/Nitrato	Antes dos choques e após cada um destes
SST e SSV	1 vez por semana
SAT e SAV	1 vez por semana
IVL	Antes dos choques e após cada um destes
Turbidez	Antes dos choques e após cada um destes
pH	1 vez por semana
Temperatura	1 vez por semana
Oxigênio dissolvido	1 vez por semana

4.6 Cálculos

4.6.1 Eficiências de remoção

As eficiências de remoção dos parâmetros analisados no sistema foram calculadas conforme a Equação 4.4.

$$\eta = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

Onde η é a eficiência de remoção (%), C_i é a concentração inicial do parâmetro (mg/L) e C_f é a concentração final do parâmetro (mg/L).

4.6.2 Balanço de nitrogênio

O balanço de nitrogênio foi calculado considerando o nitrogênio amoniacal (amônio), o nitrito e o nitrato, segundo a Equação 4.5.

$$\begin{aligned} [NH_4^+ - N]_E + [NO_2^- - N]_E + [NO_3^- - N]_E \\ = [NH_4^+ - N]_S + [NO_2^- - N]_S + [NO_3^- - N]_S + [N]_{assimil.} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Onde:

$[NH_4^+ - N]_E$, $[NO_2^- - N]_E$ e $[NO_3^- - N]_E$ representam, respectivamente, as concentrações de nitrogênio na forma amoniacal, nitrito e nitrato na entrada de cada reator, $[NH_4^+ - N]_S$, $[NO_2^- - N]_S$ e $[NO_3^- - N]_S$ representam os mesmos compostos na saída de cada reator e $[N]_{assimil.}$ representa a concentração de nitrogênio que foi utilizada na assimilação da biomassa (crescimento celular).

4.6.3 Remoção de amônio por nitrificação e por crescimento celular

O percentual relativo à remoção de amônio por nitrificação e por crescimento celular foi calculado segundo as Equações 4.6 e 4.7.

$$\varepsilon_{nit.} = \frac{[NO_2^- - N]_S + [NO_3^- - N]_S}{[NH_4^+ - N]_E} \times 100 \quad (4.6)$$

$$\varepsilon_{assimil.} = \left(\frac{[NH_4^+ - N]_E - [NH_4^+ - N]_S}{[NH_4^+ - N]_E} \right) \times 100 - \varepsilon_{nit.} \quad (4.7)$$

Onde:

$\varepsilon_{nit.}$ e $\varepsilon_{assimil.}$ representam, respectivamente, o percentual de amônio que foi removido por nitrificação e por assimilação. $[NH_4^+ - N]_E$ e $[NH_4^+ - N]_S$ representam a concentração de nitrogênio amoniacal na entrada e saída do sistema, respectivamente. $[NO_2^- - N]_S$ e $[NO_3^- - N]_S$ representam a concentrações de nitrogênio nas formas de nitrito e nitrato na saída do sistema, respectivamente.

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante a fase experimental do trabalho, bem como será apresentada uma avaliação do desempenho do sistema durante os choques de carga de fenol.

5.1 Operação dos reatores

A fase experimental teve duração total de 286 dias. Os primeiros 90 dias foram destinados à aclimação da biomassa ao composto tóxico (fenol), ao desenvolvimento do biofilme no MBBR e a resolução de problemas operacionais. Após esse período, o sistema foi submetido a choques de carga de fenol e o seu desempenho foi avaliado. No total, foram realizados dez choques, cada um com duração de três dias e com intervalos para recuperação do sistema (retorno às CN de operação) de 6 a 31 dias, dependendo do choque.

A temperatura de operação dos reatores foi de $27 \pm 3^\circ\text{C}$. O pH manteve-se entre 6,5 e 8,0 e está dentro da faixa considerada ótima para processos aeróbios de tratamento de efluentes (SANT'ANNA JR., 2010). Quando necessário, uma solução de NaOH 1 M foi utilizada para o ajuste do mesmo. A Tabela 5.1 apresenta as concentrações do OD de acordo com as condições operacionais do sistema.

Tabela 5.1 Concentrações de OD de acordo com as condições operacionais do sistema

Fase experimental	LA (mg/L)	MBBR (mg/L)	Fase experimental	LA (mg/L)	MBBR (mg/L)
CN	4,0 – 5,5	5,5 – 8	6º choque	2,5	6,3
1º choque	4,0	7,3	7º choque	1,5	3,8
2º choque	3,5	5,8	8º choque	0,9	2,7
3º choque	3,0	6,8	9º choque	2,8	5,1
4º choque	4,0	6,1	10º choque	5,6	6,1
5º choque	3,5	4,5			

5.2 Remoção de matéria orgânica

A Figura 5.1 apresenta os perfis de DQO na entrada e saída dos reatores ao longo do tempo de operação do sistema. Nos primeiros 140 dias (que inclui o 1º, o 2º e o 3º choques), o reator de LA apresentou uma alta eficiência de remoção de DQO. Durante esse período, a DQO residual máxima do efluente do reator de LA, que foi recebida pelo MBBR, foi de 65 mg/L, e a eficiência de remoção global do sistema permaneceu maior que 89%. As eficiências de remoção de DQO do sistema de acordo com as condições operacionais estão ilustradas na Figura 5.2. O percentual de remoção referente às condições normais (CN) de operação representa a média de remoção obtida nesse período (com apenas 25 mg/L de fenol) e as demais eficiências de remoção referem-se ao 3º dia do período de choque de fenol.

O desempenho do sistema em relação à remoção de matéria orgânica foi afetado pela primeira vez no 4º choque de fenol (1000 mg/L), no qual a carga orgânica aplicada no sistema foi de 4,63 kgDQO/m³.d (carga orgânica específica aplicada no LA de 0,86 kgDQO/(kgSSV.d)). No primeiro dia de choque, a eficiência do reator de LA caiu para 35% e cerca de 1800 mg/L de DQO residual foi enviada para o MBBR, o que até então não havia ocorrido. O MBBR contribuiu na remoção de matéria orgânica, porém, não o suficiente para alcançar uma eficiência global superior a 51%. Após a aclimação da biomassa, no terceiro dia do 4º choque de fenol, o reator de LA alcançou uma remoção satisfatória na DQO de 77% e o sistema como um todo (isto é, LA + MBBR) atingiu uma remoção global de 94%. Dessa forma, nesse período, o MBBR teve papel importante na manutenção de elevada eficiência de remoção de DQO.

De forma semelhante ao observado nesse trabalho, Papadimitriou e colaboradores (2009), também relataram queda na eficiência de remoção de DQO em um reator de LA submetido a cerca de 1000 mg/L de fenol (carga orgânica de 3,84 kgDQO/m³.d). Os autores analisaram a capacidade de remoção de DQO durante o aumento gradual de fenol de 700 a 1400 mg/L e observaram que o aumento para 800 mg/L de fenol no afluente (3,76 kgDQO/m³.d) foi suficiente para afetar e levar ao decréscimo da capacidade de remoção das substâncias orgânicas. A remoção mínima atingida pelo sistema foi de 63%.

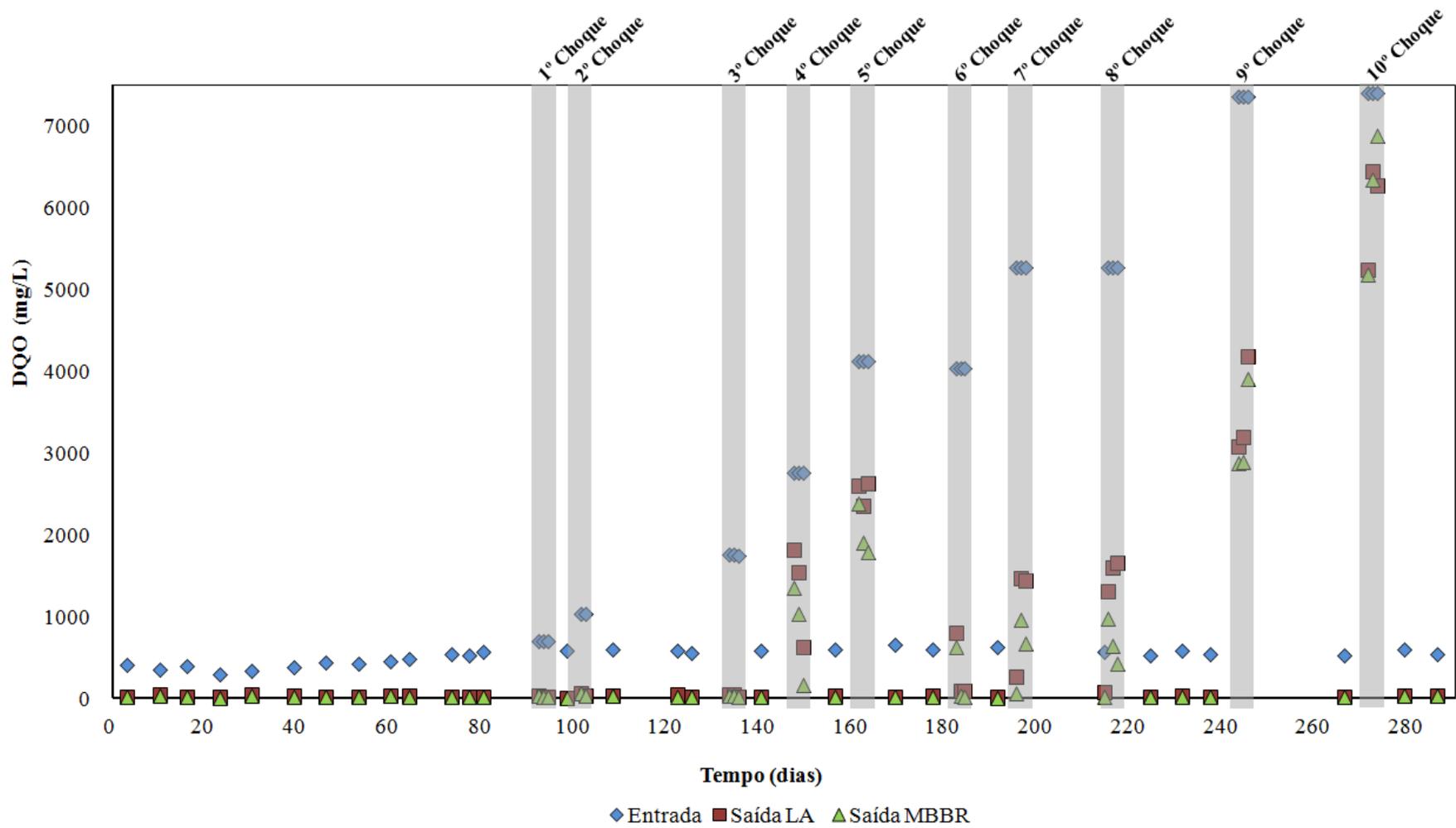


Figura 5.1: DQO de entrada e saída dos reatores (LA e MBBR) ao longo do tempo de operação.

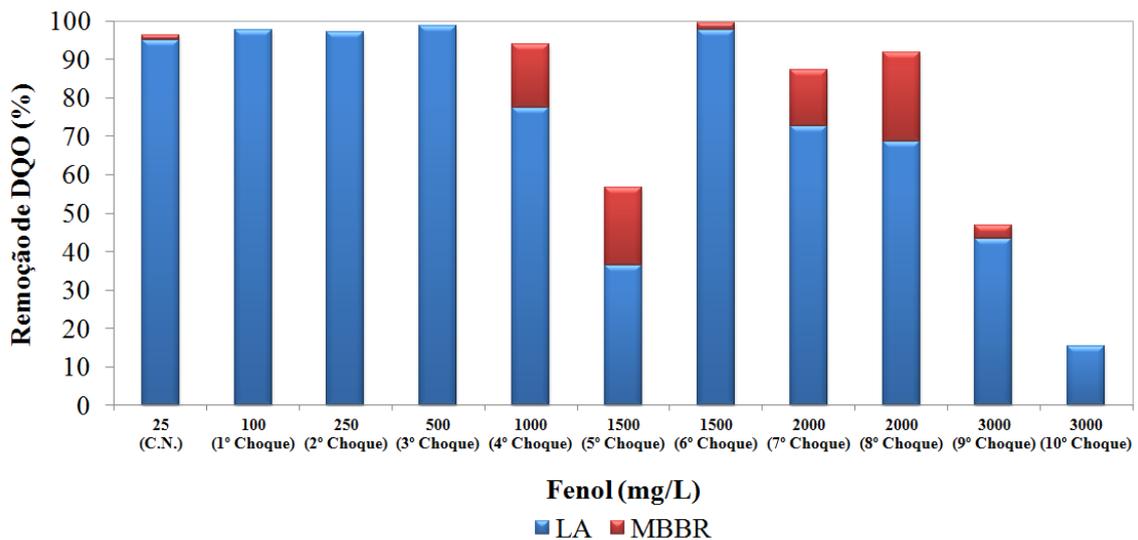


Figura 5.2: Eficiência de remoção de DQO nos reatores durante a operação em CN e nos períodos de choque (3º dia).

Um estudo realizado por Moreno-Andrade e colaboradores (2009) avaliou o efeito de períodos sem alimentação (*starvation*) do composto fenólico, 4-clorofenol, em um reator MBBR em batelada. Os autores observaram que após um período de 24 h sem alimentação, apenas 6% da taxa de degradação específica foi reduzida. Porém, após um período de 48 h sem alimentação, essa redução atingiu 33%. Os autores também mostraram que o tempo para biodegradação completa desse composto passou de 2 para 3 h depois do período de 48 h sem alimentação. Sendo assim, pode-se supor que, nesse trabalho, o MBBR não foi mais eficiente na remoção de DQO durante o período de choque, provavelmente, porque passou por um longo período recebendo concentrações muito baixas de substâncias orgânicas e nutrientes.

No 5º choque de fenol (1500 mg/L), o sistema foi severamente afetado e não alcançou remoção global de DQO maior do que 57% no último dia do choque de fenol. O MBBR recebeu, durante o período de 3 dias de choque, em média, cerca de 850 mg/L de fenol residual do LA (carga orgânica aplicada no MBBR de 20,2 kgDQO/(m³.d)). O estudo realizado por Hosseini & Borghei (2005) mostrou que, para uma concentração de 372 mg/L de fenol e um TRH de 8 h (carga orgânica de 2,4 kgDQO/(m³.d)), a remoção de DQO foi aproximadamente 78% e que o decréscimo do TRH (aumento de carga orgânica) provocou a diminuição da eficiência de remoção de DQO. Além do TRH do MBBR nesse trabalho ser menor (3 h) e tanto a carga de fenol como a carga orgânica aplicada serem mais pronunciadas, o reator passou por longos períodos sem receber

matéria orgânica e nutrientes, tornando-o mais suscetível à alta toxicidade do fenol em comparação com o sistema empregado por Hosseini & Borghei (2005).

Como posse dos resultados obtidos até então, observou-se que o sistema seria capaz de remover satisfatoriamente choques de fenol com concentrações de até 1000 mg/L. Para que fosse confirmada a concentração limite tolerável pelo sistema e buscando uma investigação mais detalhada a respeito deste cenário, foi aplicado novamente um choque com 1500 mg/L de fenol (6º choque), de forma semelhante ao aplicado no choque anterior. Entretanto, diferente do resultado obtido no 5º choque, a remoção de DQO no reator de LA, após os três dias de perturbação, foi de aproximadamente 98% e a do sistema como um todo (LA + MBBR) correspondeu a 100%. Este comportamento pode estar associado ao desenvolvimento de uma tolerância dos micro-organismos presentes no reator de LA ao agente inibidor, nesse caso o fenol.

O desempenho do sistema observado no 7º e 8º choques (2000 mg/L de fenol) foi ligeiramente inferior ao obtido no 6º choque, o que indica que a biomassa foi capaz de resistir ao maior teor de fenol aplicado. Um aumento de DQO residual no efluente do LA ao longo dos três dias foi observado (cerca de 1450 mg/L e 1650 mg/L no último dia do 7º e 8º choques, respectivamente). Essa diminuição da eficiência do reator de LA durante o período de choque pode estar relacionada à alta carga orgânica a qual o reator foi submetido (1,9 kgDQO/(kgSSV.d) no 7º choque e 2,5 kgDQO/(kgSSV.d) no 8º choque). Já o MBBR, pelo contrário, aumentou gradualmente sua eficiência de remoção ao longo dos 3 dias de ambos os choques, indicando uma aclimação da biomassa. Nestes dois choques, no entanto, parte dos sólidos do LA foi arrastada para o MBBR. Dessa forma, a maior parte da remoção de matéria orgânica neste reator deve ter sido realizada pela biomassa em suspensão. O reator foi responsável por abater 15% e 23% da carga orgânica no 3º dia do 7º e 8º choques, respectivamente.

No 9º choque (3000 mg/L de fenol) o sistema se mostrou ineficiente para a carga orgânica aplicada (12,25 kgDQO/(m³.d)). A remoção no reator de LA, cuja carga orgânica aplicada foi de 5,26 kgDQO/(kgSSV.d), decresceu abruptamente ao longo dos três dias de choque e o MBBR não foi capaz de contribuir para a melhoria da eficiência de remoção de DQO do sistema, cujo percentual foi de apenas 47% no 3º dia do choque de fenol.

Novamente, a mesma concentração de fenol foi aplicada no 10º choque. Dessa vez, diferente dos resultados obtidos em repetições de choques anteriores, não ocorreu aclimação gradual dos micro-organismos. Pelo contrário, o comportamento do sistema

foi ainda mais severamente afetado em relação ao choque anterior, observando-se até um aumento de DQO na saída do MBBR. Neste caso, a eficiência de remoção pelo MBBR foi considerada nula. É provável que este incremento de DQO esteja associado à liberação de produtos provenientes de lise celular causada pela toxicidade do fenol.

Outros autores estudaram o efeito do fenol em concentração de 3000 mg/L em um reator de LA, operado em batelada, e também obtiveram quedas no desempenho do reator. Lee e colaboradores (2009), mostraram que nessa concentração, a degradação do fenol foi afetada e após 30 h de tempo de contato ainda havia 1000 mg/L de fenol residual. Hussain e colaboradores (2015), também mostraram que para concentrações de fenol acima de 2000 mg/L, a atividade do lodo no sistema de LA é afetada e a degradação completa de 3000 mg/L de fenol só é atingida após 72 h.

5.3 Remoção dos compostos fenólicos

A remoção de fenol, em ambos os reatores, seguiu a mesma tendência daquela obtida para DQO. Esta tendência pode ser verificada nas Figuras 5.3 e 5.4, que apresentam, respectivamente, a concentração de fenol na entrada e saída dos reatores ao longo do tempo de operação dos reatores e as eficiências de remoção do fenol de acordo com as condições operacionais. A eficiência referente às condições normais (CN) de operação refere-se à média do percentual de remoção obtido nesse período (sem choque de fenol) e as demais eficiências referem-se ao 3º dia do período de choque de fenol.

Nos primeiros 90 dias, mantidos em CN de operação, a remoção de fenol no reator de LA permaneceu em 100%. Já no 4º choque de fenol, da mesma forma que para a remoção de DQO, o sistema foi abalado no 1º dia do choque, removendo apenas 54% de fenol. Contudo, ao longo do período de 3 dias de choque de fenol, o sistema se recuperou e alcançou 100% de remoção desse composto.

No 5º choque, o sistema foi afetado severamente e foi obtida uma remoção global máxima de 61%. Já no 6º, da mesma forma que para a remoção de DQO, a remoção de fenol no reator de LA aumentou, indicando o desenvolvimento de tolerância ao fenol. No 7º e 8º choques as remoções globais de fenol permaneceram elevadas.

Assim como ocorreu para a remoção de DQO, as remoções de fenol no 9º choque caíram ao longo do período e, no 3º dia, a remoção global foi de 51%. No 10º choque, a remoção de fenol pelo sistema foi ainda menor e apenas 24% foi abatido.

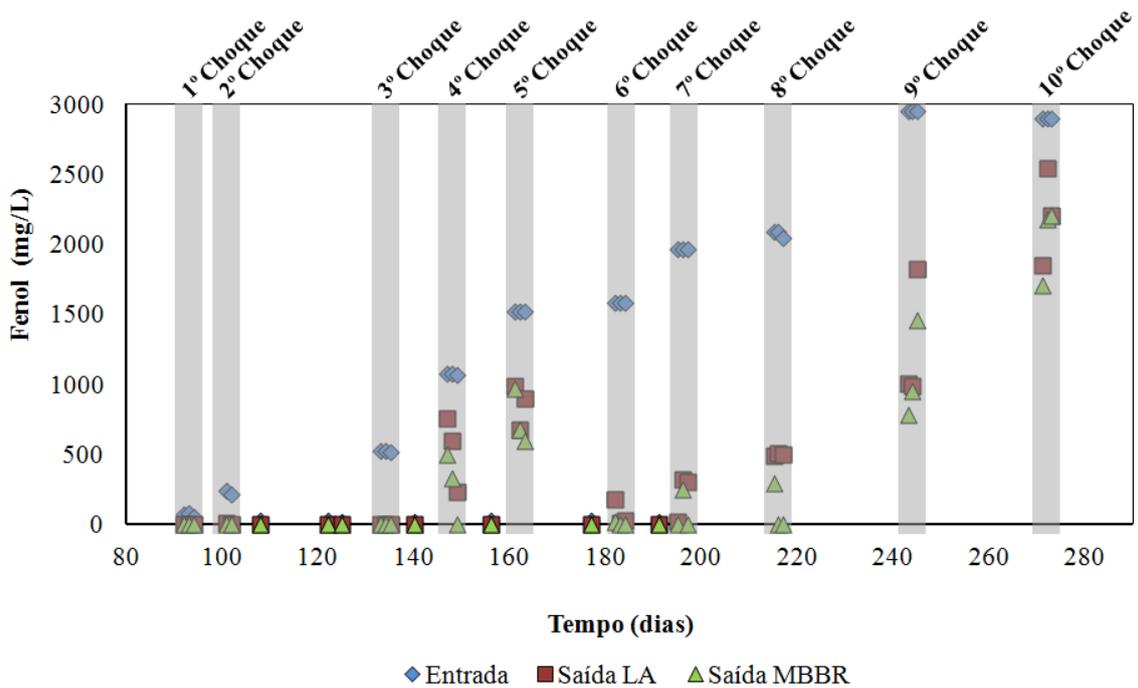


Figura 5.3: Concentração de fenol na entrada e saída dos reatores (LA e MBBR) ao longo do tempo de operação.

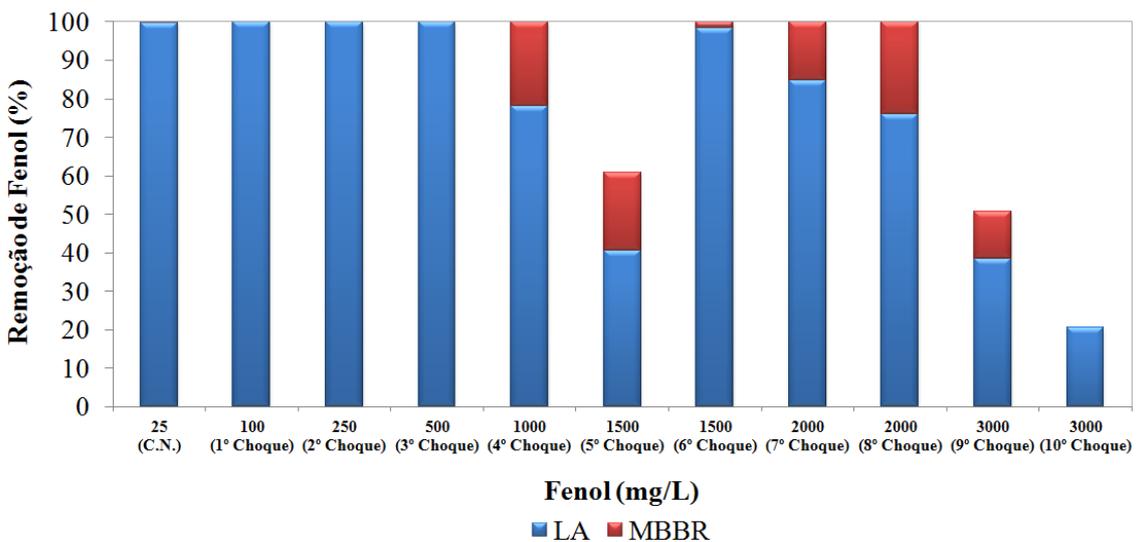


Figura 5.4: Eficiência de remoção de fenol nos reatores (LA e MBBR) durante a operação em CN e nos períodos de choque (3º dia).

A similaridade do comportamento dos resultados de remoção de fenol e DQO se deve ao fato de que a maior parte do material orgânico afluente era, de fato, constituído por fenol. Ou seja, a razão entre a DQO fenólica em relação à DQO total era elevada, sendo superior a 70% a partir do 3º choque.

Vale ressaltar que, embora o comportamento tenha sido similar, as remoções de fenol foram sempre superiores às remoções de DQO. A DQO residual não fenólica no efluente do sistema (diferença entre a DQO equivalente ao fenol e DQO total),

provavelmente, não está relacionada ao acetato de sódio e ao metanol, dado que essas substâncias são facilmente biodegradáveis. Essa DQO pode estar relacionada à quantidade de intermediários orgânicos (metabólitos) produzidos durante a biodegradação do fenol que não foram metabolizados pelo sistema (MOUSSAVI *et al.*, 2010; NAKHLI *et al.*, 2014).

5.4 Dinâmica dos compostos nitrogenados

5.4.1 Nitrogênio amoniacal (amônio)

A Figura 5.5 apresenta a concentração de nitrogênio amoniacal na entrada e saída dos reatores ao longo do tempo de operação e a Figura 5.6 ilustra as eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal de acordo com as condições de operação do sistema. A eficiência relativa às condições normais (CN) de operação refere-se à média das eficiências de remoção obtidas nesses períodos e as demais eficiências referem-se ao 3º dia do período de choque de fenol. Em CN de operação (25 mg/L de fenol), a eficiência média de remoção do nitrogênio amoniacal do sistema foi de aproximadamente 97%, sendo que o reator de LA foi responsável pela maior parte da remoção (92% em média).

A primeira vez em que ocorreu uma queda na remoção de nitrogênio amoniacal foi no 2º choque, onde a eficiência de remoção global do sistema caiu para 41% no 1º dia de choque de fenol (Figura 5.5). Porém, ao longo dos três dias de choque, a eficiência aumentou, atingindo aproximadamente 80% de remoção no 3º dia. Uma análise mais detalhada a respeito das quedas de remoção está apresentada no item 5.4.1.

No 3º choque, a eficiência de remoção de amônio do reator de LA voltou a ser alta e o sistema alcançou 100% em média de remoção desse substrato. Já no 4º choque, onde ocorreu uma diminuição de remoção de matéria orgânica, a remoção de nitrogênio amoniacal pelo sistema também foi afetada. A menor concentração de nitrogênio amoniacal residual do reator de LA foi de 21 mg/L no 3º dia de choque de fenol, no qual a remoção máxima foi de 50%. Durante esse período, o MBBR desempenhou bem a remoção de nitrogênio amoniacal, contribuindo de forma significativa para que a remoção global do sistema chegasse a 99% no último dia do 4º choque.

A eficiência de remoção no reator de LA foi ainda pior no 5º choque de fenol, caindo para 28% no 3º dia. No entanto, o MBBR contribuiu para que o sistema atingisse

69% de remoção de nitrogênio amoniacal. No 6º, 7º e 8º choques, as remoções de nitrogênio amoniacal no reator de LA permaneceram altas, superiores a 89%.

O sistema foi abalado novamente no 9º choque e a remoção ao longo dos dias piora, não ultrapassando 28% no último dia de choque. O 10º choque causa um efeito ainda mais severo no sistema, havendo até um acréscimo da concentração de amônio dentro do MBBR nos dois últimos dias. Apenas 9% de remoção de nitrogênio amoniacal pelo reator de LA foi obtido. As eficiências de remoção no MBBR nesses dias de acréscimo foram consideradas nulas.

Essa piora da eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal ao longo dos dias de choque pode estar associada à liberação de produtos de lise celular. Aparentemente, a concentração de fenol aplicada (3000 mg/L) causou a morte celular de inúmeros microorganismos levando, portanto, há uma grande liberação de substâncias nitrogenadas orgânicas, que possivelmente sofreram hidrólise, liberando amônio para o meio.

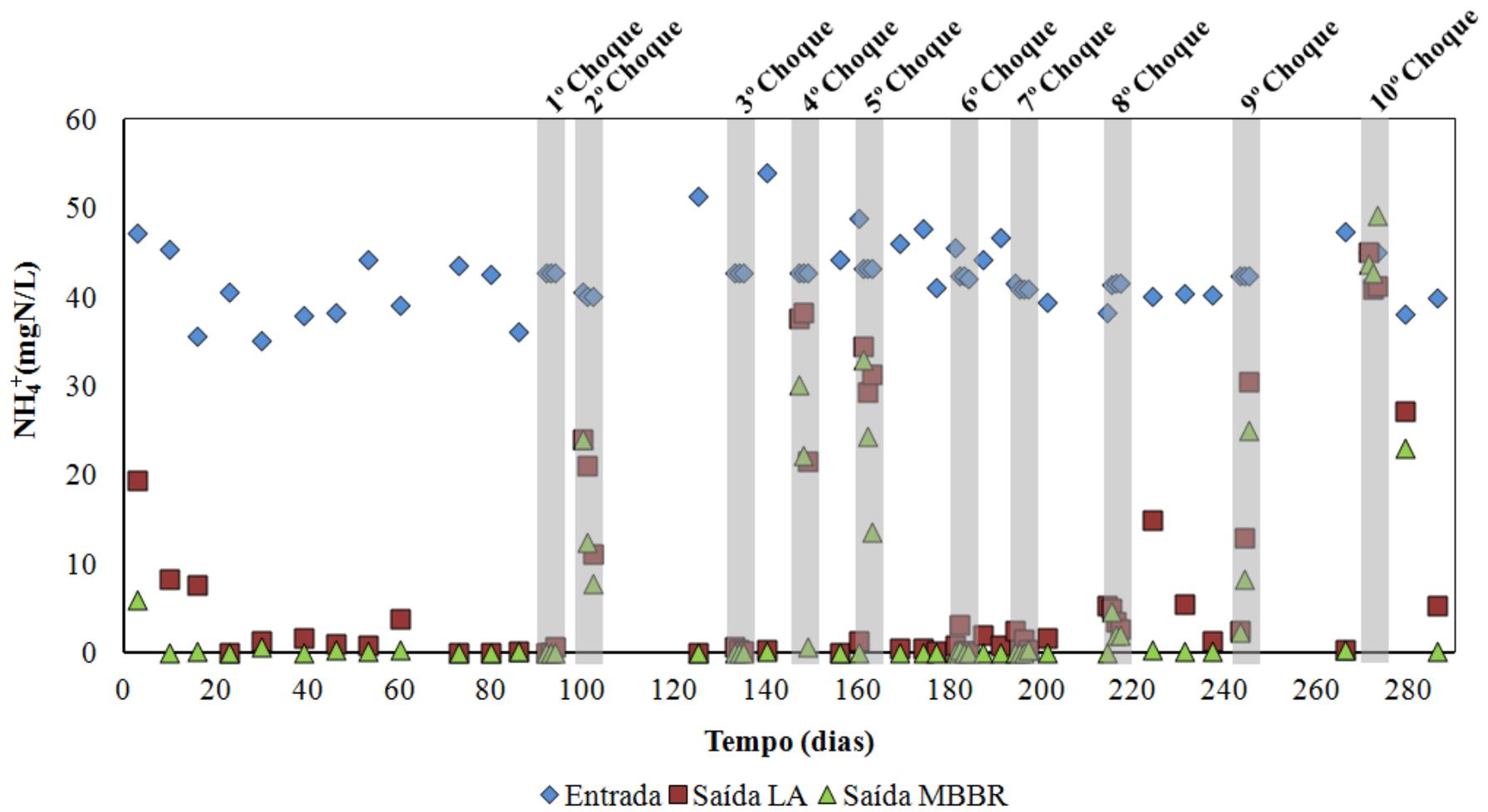


Figura 5.5: Concentração de nitrogênio amoniacal na entrada e saída dos reatores (LA e MBBR) ao longo do tempo de operação.

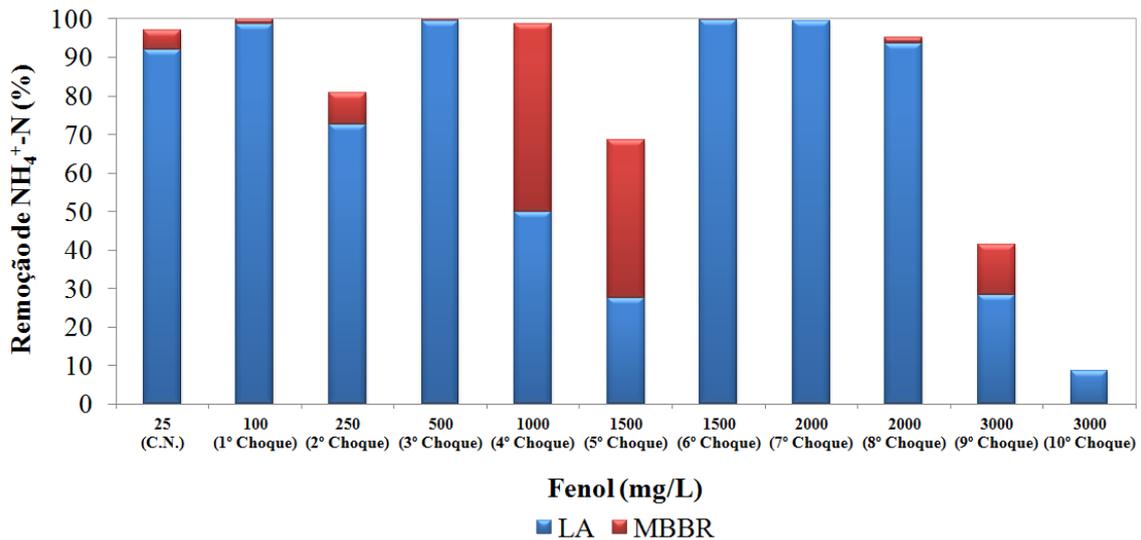


Figura 5.6: Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal nos reatores durante a operação em CN e nos períodos de choque (3º dia).

5.4.2 Nitrogênio total e demais compostos nitrogenados

Com o objetivo de investigar detalhadamente os processos de conversão de nitrogênio, análises de nitrito e nitrato foram realizadas para que se pudesse identificar e quantificar esses produtos da nitrificação. A Figura 5.7 apresenta a concentração dos compostos nitrogenados na saída do reator de LA e no efluente (após o MBBR) em cada condição operacional e a Figura 5.8 apresenta a concentração de nitrogênio nas formas de nitrito e nitrato na saída de cada reator nas mesmas condições. A concentração relativa às CN refere-se às médias das concentrações obtidas nesse período e as demais concentrações referem-se ao 3º dia do período de choque de fenol.

A partir das concentrações de nitrito e nitrato, pode-se realizar o cálculo da concentração de nitrogênio total da entrada e saída do sistema, bem como sua eficiência de remoção, como mostra a Figura 5.9. Uma vez que o sistema não possui uma etapa de desnitrificação, a diferença entre o nitrogênio total de entrada e saída está associada ao seu consumo para o crescimento celular.

Nas CN de operação do sistema, cerca de metade do nitrogênio total foi removido por consumo para crescimento celular e a maior parte da nitrificação era realizada no reator de LA, dado que pouco nitrogênio amoniacal atingia o MBBR. O 1º choque não alterou significativamente a dinâmica dos compostos nitrogenados no sistema. Porém, no 2º, algumas alterações foram observadas. As bactérias nitrificantes do LA foram sensivelmente afetadas e o crescimento celular reduzido, o que levou à

diminuição da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal. Já o MBBR, que não recebeu o composto tóxico, contribuiu, ainda de que forma pouco significativa, para a remoção de amônio principalmente via nitrificação. Os percentuais de remoção de amônio do sistema por nitrificação e por consumo celular em cada condição operacional estão apresentados na Figura 5.10.

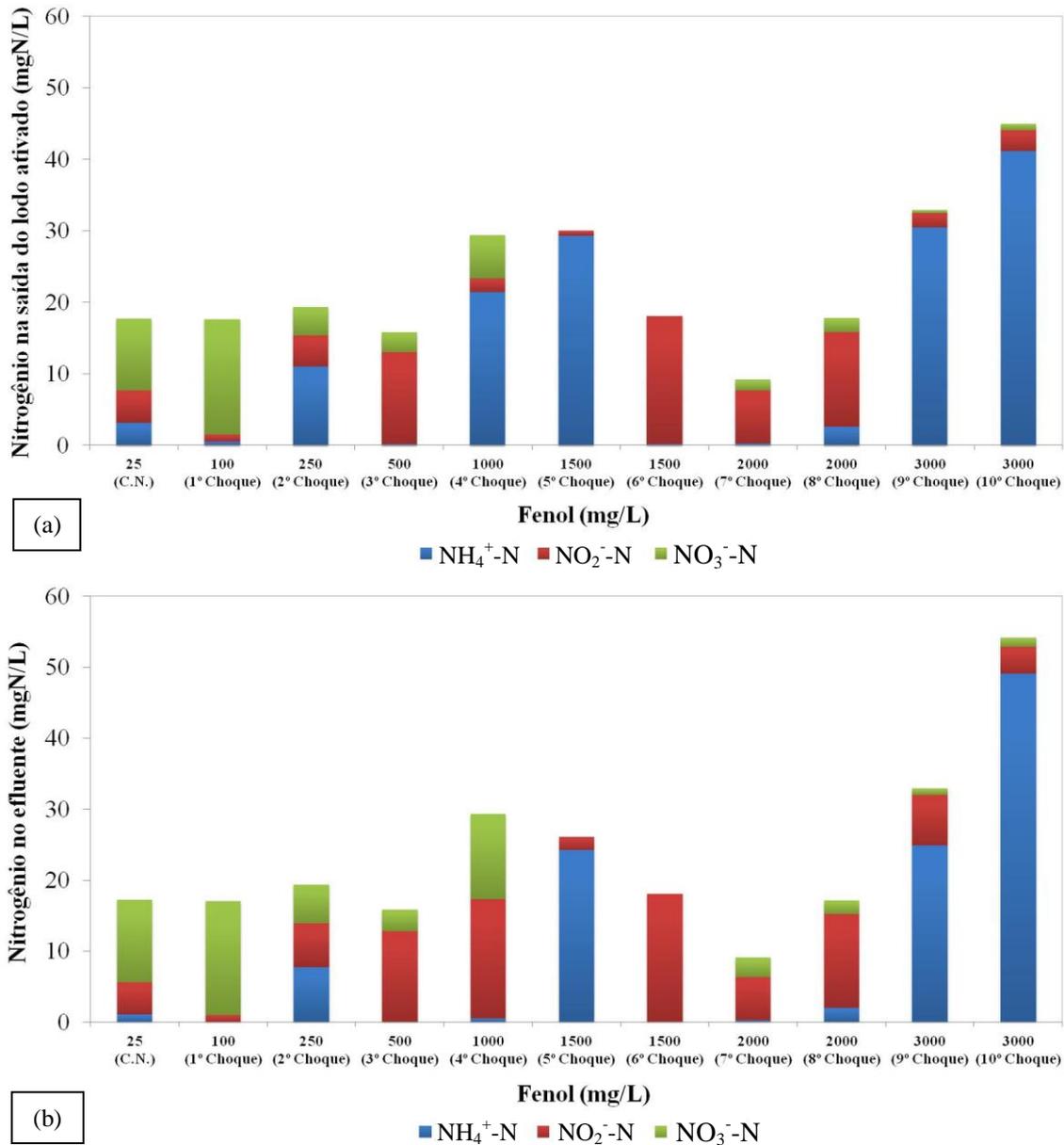


Figura 5.7: Concentração dos compostos nitrogenados (a) na saída do reator de LA e (b) no efluente (após o MBBR) durante a operação em CN e nos períodos de choque (3º dia).

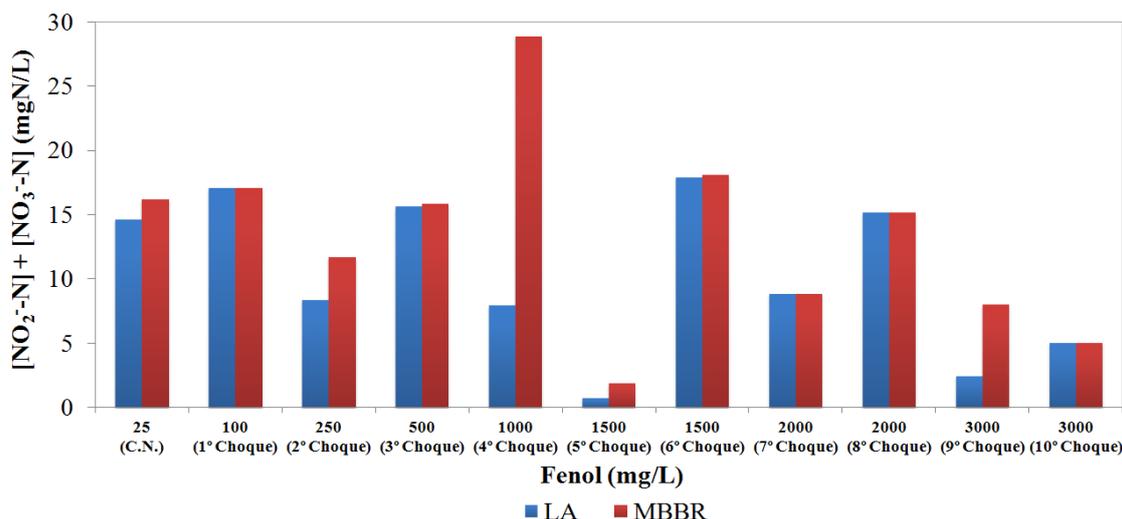


Figura 5.8: Concentração de nitrogênio nas formas de nitrito e nitrato na saída de cada reator (LA e MBBR) durante a operação em CN e nos períodos de choque (3º dia).

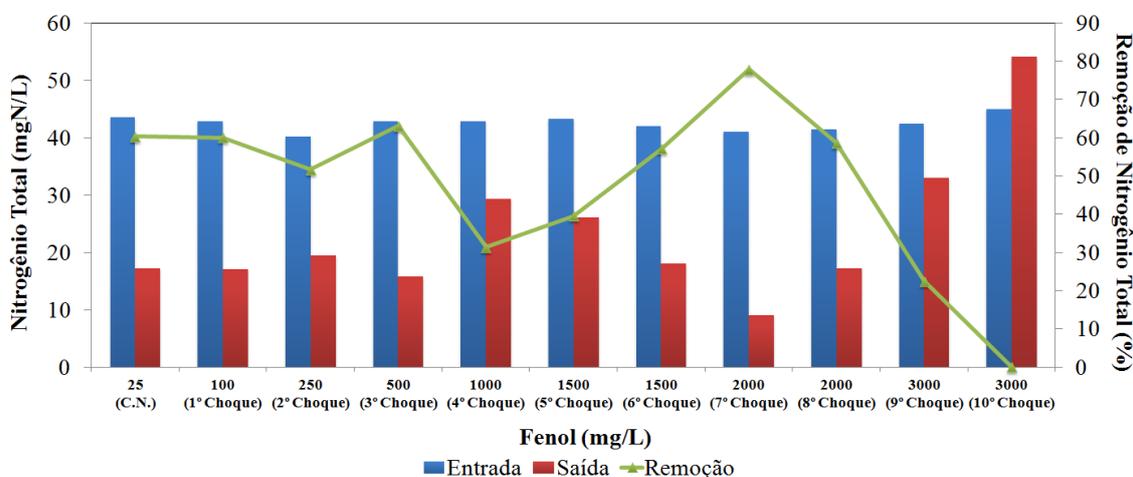


Figura 5.9: Concentrações de nitrogênio total da entrada e saída do sistema e sua eficiência de remoção.

Do 2º choque em diante, a concentração de nitrito no efluente passou a ser maior do que a de nitrato, apresentando um processo de nitrificação parcial mais acentuado. Isso indica que as bactérias associadas à conversão de nitrito em nitrato, as BON, foram mais sensíveis à presença do fenol do que as que fazem a conversão de amônia a nitrito, as BOA. Este comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 5.11, na qual o percentual de NO₂⁻-N e NO₃⁻-N relativo ao NO_x⁻-N (NO₂⁻-N+NO₃⁻-N) no efluente é apresentado. Até o 1º choque, o percentual de nitrato no efluente era maior do que de nitrito. Após esse choque, essa relação se inverteu. Tomlinson e colaboradores (1966) verificaram que as bactérias do gênero *Nitrosomonas* (BOA) são mais sensíveis ao fenol

do que as *Nitrobacter* (BON). No entanto, essa inversão dos resultados pode estar associada às diferentes espécies de bactérias presentes no sistema. Neufeld e colaboradores (1980) também observaram uma inibição progressiva das *Nitrosomonas* para as concentrações de fenol testadas até 75 mg/L.

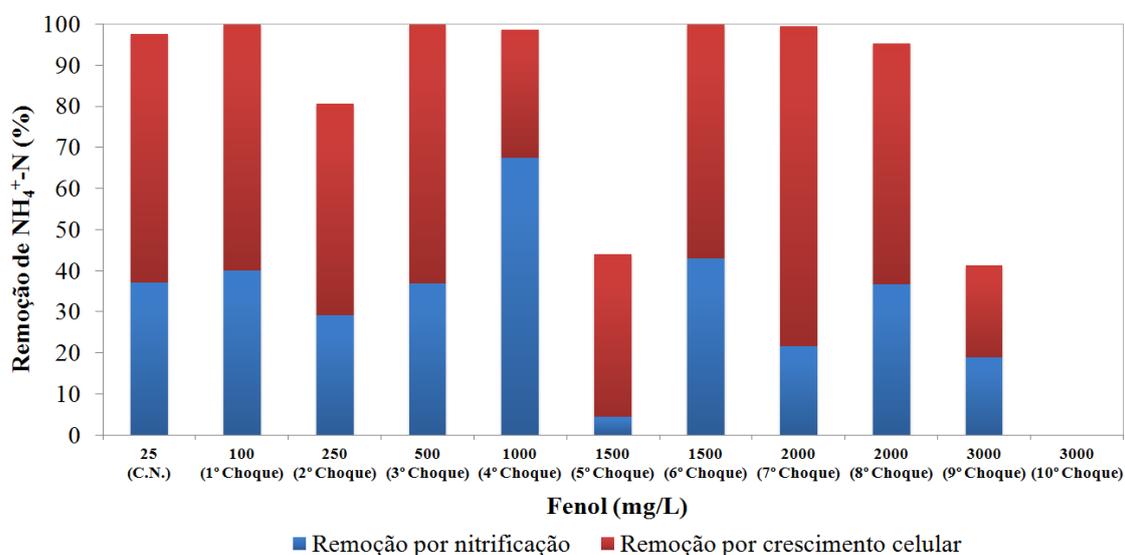


Figura 5.10: Remoção de nitrogênio amoniacal por nitrificação e consumo celular em cada condição operacional para o conjunto de reatores (LA + MBBR).

O reator de LA removeu 100% do amônio no 3º choque. Esse aumento da eficiência de remoção está relacionado tanto à intensificação do crescimento celular, devido ao aumento da carga orgânica aplicada ao sistema, quanto ao aumento da remoção por nitrificação (possível desenvolvimento de resistência ao fenol).

No 4º choque, o MBBR contribuiu significativamente para que a remoção global de nitrogênio amoniacal se mantivesse elevada. Ainda que o reator tenha recebido aproximadamente 230 mg/L de fenol, as BOA não foram inibidas e propiciaram a maior parte da remoção do nitrogênio amoniacal recebido. No entanto, as BON foram adversamente afetadas, o que repercutiu em acúmulo de nitrito no meio (Figura 5.7). Neste choque, o consumo de nitrogênio para crescimento celular foi menor devido à inibição do crescimento das bactérias heterotróficas do reator de LA, que resultou em menor remoção de DQO (Figura 5.2).

Entretanto, no 5º choque, tanto as nitrificantes do LA, como as do MBBR, foram inibidas, resultando em uma remoção de amônio por nitrificação quase nula (Figura 5.8). A redução acentuada da atividade das nitrificantes provocou uma queda considerável na eficiência de remoção de amônio.

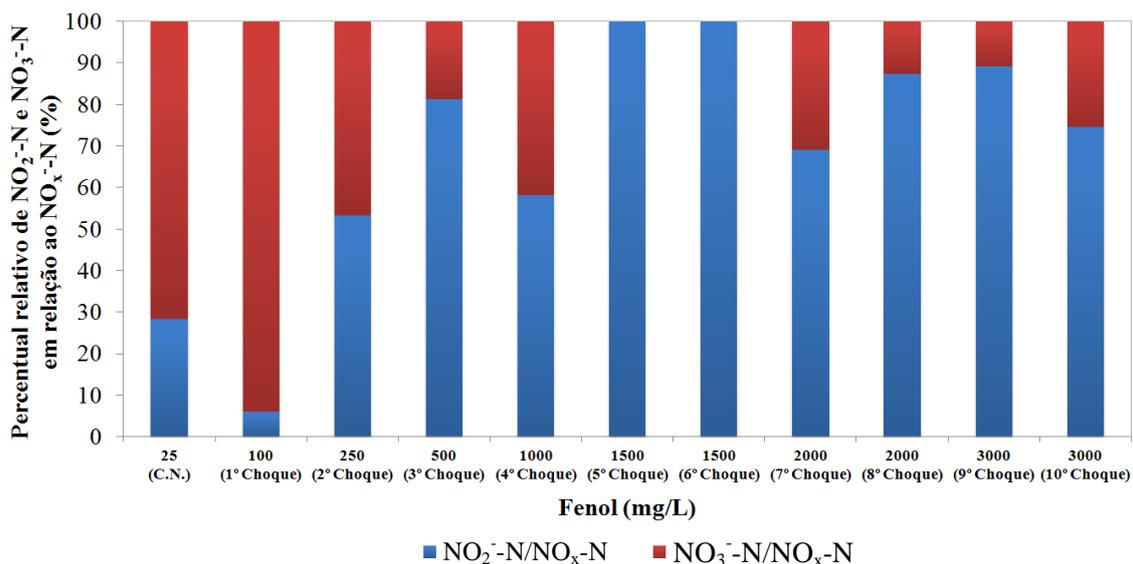


Figura 5.11: Percentual relativo de NO_2^- -N e NO_3^- -N em relação ao NO_x^- -N do efluente durante a operação em CN e nos períodos de choque.

O 6º choque foi marcado pelo desenvolvimento de resistência das bactérias ao composto inibidor (fenol). Neste choque, em que a concentração de fenol foi a mesma da anterior, tanto as heterotróficas como as nitrificantes BOA passaram a tolerar a concentração de 1500 mg/L de fenol e boas remoções de DQO e nitrogênio foram obtidas. Painter (1986) também sugere o desenvolvimento de resistência das bactérias nitrificantes às substâncias inibitórias.

O aumento da concentração de fenol no 7º e 8º choques voltou a afetar o sistema, contudo, de forma menos intensa. A remoção do nitrogênio amoniacal manteve-se elevada, em sua maioria, em função do seu elevado consumo para o crescimento celular. Em ambos os choques, houve o arraste de sólidos do LA para o MBBR e a concentração de sólidos suspensos do MBBR atingiu valores entre 2 e 3 g/L.

A remoção de nitrogênio amoniacal foi muito afetada no 9º choque e, ainda mais, no 10º. No 9º choque, tanto a nitrificação quanto o crescimento celular foram abalados no reator de LA, mas as nitrificantes, principalmente as BOA do MBBR, permaneceram ligeiramente atuantes. Já no 10º, a remoção de nitrogênio amoniacal caiu drasticamente, pois não houve remoção por crescimento celular (consumo de matéria orgânica desprezível) e, apenas uma fração do amônio afluente foi convertido pelas nitrificantes no LA. No MBBR, as nitrificantes foram totalmente inibidas.

5.4.3 Atividade Nitrificante

As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam os resultados obtidos nos testes de nitrificação dos reatores de LA e MBBR, respectivamente. Alguns testes não foram realizados devido a problemas operacionais e/ou não foram considerados devido à inconsistência dos resultados.

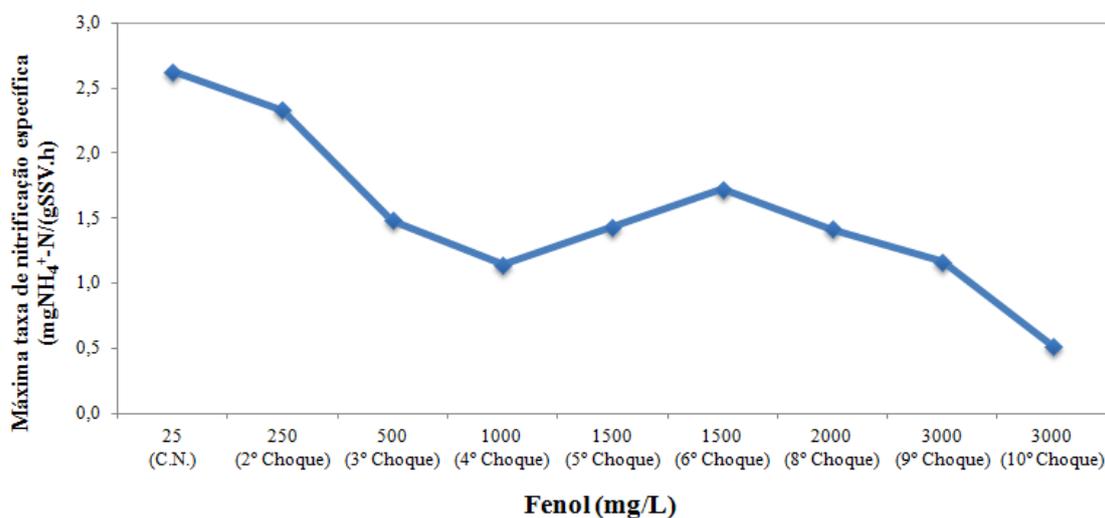


Figura 5.12: Atividade nitrificante no reator de LA de acordo com as condições operacionais.

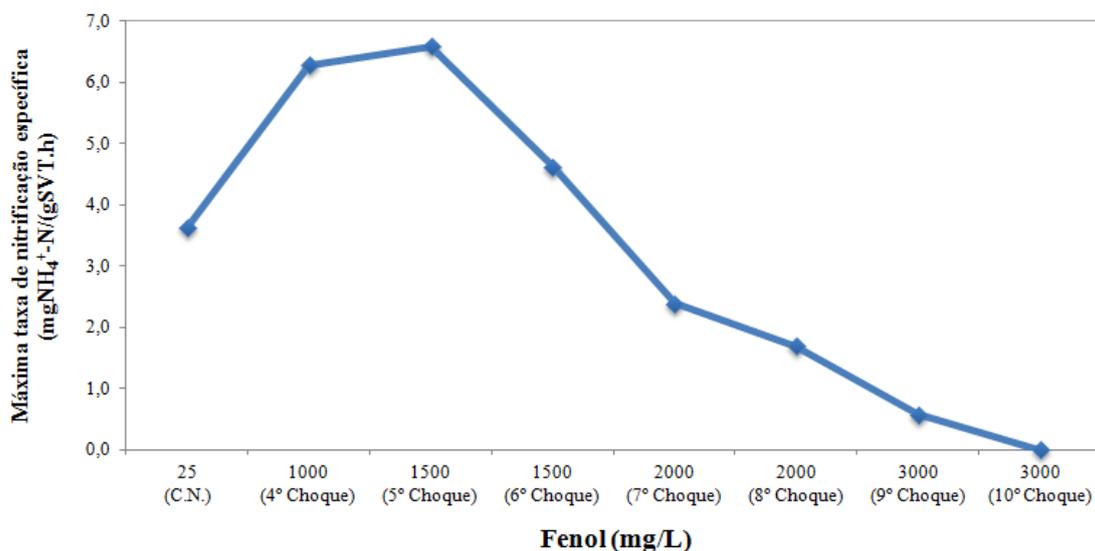


Figura 5.13: Atividade nitrificante no MBBR de acordo com as condições operacionais.

Comparando as taxas de nitrificação específica máxima do reator de LA e do MBBR, nota-se que as do MBBR foram mais elevadas. Isto se deve ao fato de que a proporção de bactérias nitrificantes em relação ao total de bactérias é maior nesse

sistema, o que pode ser explicado pela menor carga orgânica afluyente ao mesmo quando comparada com aquela alimentada ao reator de LA. Além disso, observou-se que, em geral, o aumento da concentração de fenol provocou a diminuição gradual da atividade nitrificante em ambos os reatores. No LA a máxima taxa específica de consumo de amônio apresentou significativa redução da CN até o 4º choque, seguida de uma estabilização entre esse último e o 8º choque. Subsequentemente, a atividade nitrificante declinou, o que coincidiu com a remoção de amônio via nitrificação nesse período. No MBBR, o potencial máximo de nitrificação aumentou até o 5º choque em função do maior aporte de amônio remanescente do reator de LA. Em seguida, a atividade nitrificante específica reduziu gradualmente.

5.5 Teor de sólidos suspensos totais e voláteis

A concentração de sólidos suspensos no interior do reator de LA foi controlada pela remoção manual de biomassa para manter a idade do lodo entre 15 e 20 dias. A Figura 5.14 apresenta as concentrações de SS no interior do reator de LA e a relação SSV/SST para cada condição operacional. A concentrações médias de SST e SSV durante toda a fase experimental foram de 5,3 g/L e 4,8 g/L, respectivamente. A razão SSV/SST se manteve praticamente constante durante todo o processo, em uma média de 90%.

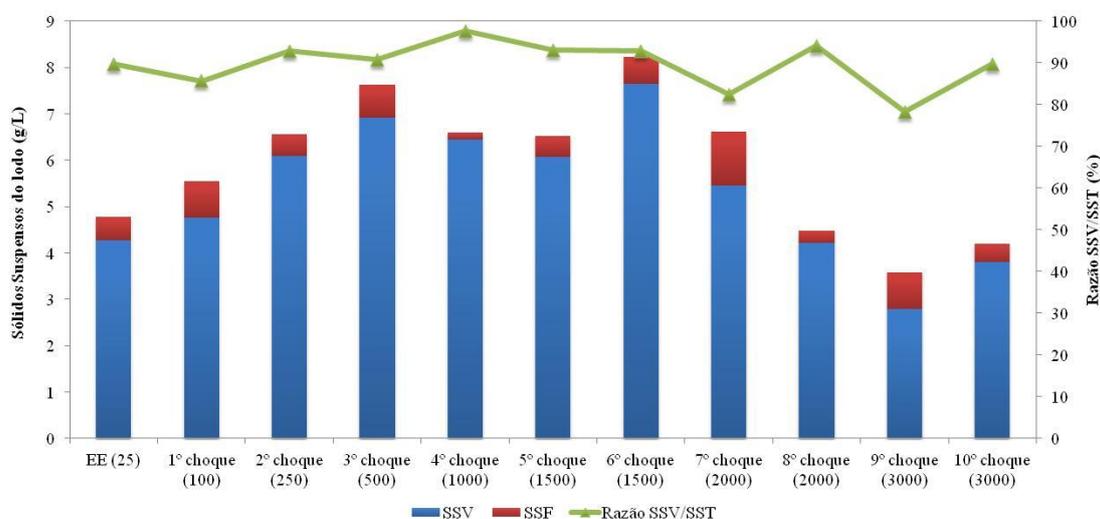


Figura 5.14: Concentração de SS no interior do reator de LA e relação SSV/SST para cada condição operacional.

As quedas de concentração de SS no 7º e 8º choques estão associadas ao arraste de sólidos do reator de LA para o reator MBBR e as quedas relativas ao 9º e 10º choques estão associadas à diminuição da taxa de crescimento celular. Hussain e colaboradores (2015) observaram que o aumento da concentração do fenol limita o crescimento da biomassa. Concentrações de 2500 mg/L e 3000 mg/L de fenol diminuíram rapidamente a concentração de SS de 6 g/L para 4 g/L e de 4 g/L para 2 g/L, respectivamente.

A concentração média de sólidos suspensos na saída do reator de LA manteve-se baixa: 0,20 g/L de SST e 0,15 g/L de SSV. No MBBR, a concentração média de SST no efluente foi de 0,66 g/L e SSV 0,58 g/L. O fato de a concentração de sólidos suspensos no interior do MBBR ser maior que a concentração proveniente do reator de LA pode estar associada ao desprendimento da biomassa dos suportes.

A concentração média de sólidos do biofilme do MBBR não foi muito superior àquela obtida para os sólidos suspensos, sendo obtidos 0,73 g/L de SAT e 0,57 g/L de SAV. O desenvolvimento do biofilme não foi favorecido devido aos longos períodos ausentes de matéria orgânica e nutrientes aos quais o MBBR foi submetido.

5.6 Características do lodo em suspensão

A identificação dos micro-organismos presentes nos reatores biológicos é de extrema importância para o melhor entendimento do comportamento do sistema. Na maioria dos casos, mudanças nas condições operacionais são procedidas por alterações da comunidade microbiana e, conseqüentemente, na qualidade do efluente final. Portanto, para que houvesse uma investigação mais detalhada a respeito do comportamento do sistema, microfotografias foram tiradas em todas as condições operacionais e estão ilustradas na Figura 5.15 e 5.16.

Foram observados micro-organismos filamentosos em diversas condições operacionais do reator de LA. A escassez e o excesso desses organismos tendem a acarretar em problemas de sedimentabilidade. A escassez torna os flocos do lodo estruturalmente pouco resistentes, levando à ruptura e à formação de pequenos fragmentos de sedimentação mais lenta. Já o excesso pode ocasionar o intumescimento do lodo (*bulking*) e, com isso, a formação de uma camada flutuante de flocos agregados (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

A literatura classifica os tipos de flocos em três categorias: não filamentosos, flocos cabeça de alfinete (“*pin point flocs*”) e lodo filamentosos (“*bulking*”). O primeiro é caracterizado pelo equilíbrio entre os organismos filamentosos e os que formam o floco, apresentam um floco forte e grande com filamentos que não interferem na aproximação, possuem um sobrenadante claro e um IVL baixo. Já os “*pin point flocs*” apresentam poucos organismos filamentosos, sua estrutura é fraca e pequena, apresenta um sobrenadante turvo e um IVL baixo. Por fim, o “*bulking*” é caracterizado pela predominância de organismos filamentosos longos e fortes, que interferem na aproximação dos flocos e torna sua estrutura menos densa, resultando em um sobrenadante claro e um IVL alto (VAN HAANDEL & MORAIS, 1999).

Antes dos choques serem aplicados, não foi observada a presença dos filamentosos no lodo e boas características de sedimentabilidade foram obtidas, dado que os valores de IVL e turbidez foram baixos. A Figura 5.17 apresenta os valores de IVL e turbidez, respectivamente, de acordo com as condições operacionais do reator.

Do 1º ao 4º choque, observou-se um aumento gradual do IVL, caracterizando uma piora das características de sedimentabilidade ao longo dos choques. O aparecimento de alguns micro-organismos filamentosos pode ter contribuído para esse comportamento. No entanto, outros fatores podem ter interferido de forma mais significativa, como por exemplo, o crescimento acelerado de biomassa (aumento da concentração de matéria orgânica). Os flocos do lodo considerado “jovem” possuem uma estrutura com pouca quantidade de fibrilas, baixa concentração de exopolímeros e filamentosas pouco desenvolvidas, o que dificulta o processo de decantação (GERARDI, 2003).

Além desse, fatores que interferem na biofloculação do lodo também acarretam em características ruins de sedimentabilidade. Schwartz-Mittelmann e Galil (2000) estudaram os mecanismos biológicos envolvidos nos distúrbios da biofloculação causados por um choque de 1000 mg/L de fenol. Os autores concluíram que os principais mecanismos relacionados aos distúrbios foram: lise celular que resultou em partículas menores do que 0,45 µm, diminuição da hidrofobicidade dos biosólidos (derivado provavelmente das características anfipáticas da molécula de fenol e dos componentes celulares liberados na lise) e a liberação dos exopolímeros na fase aquosa.

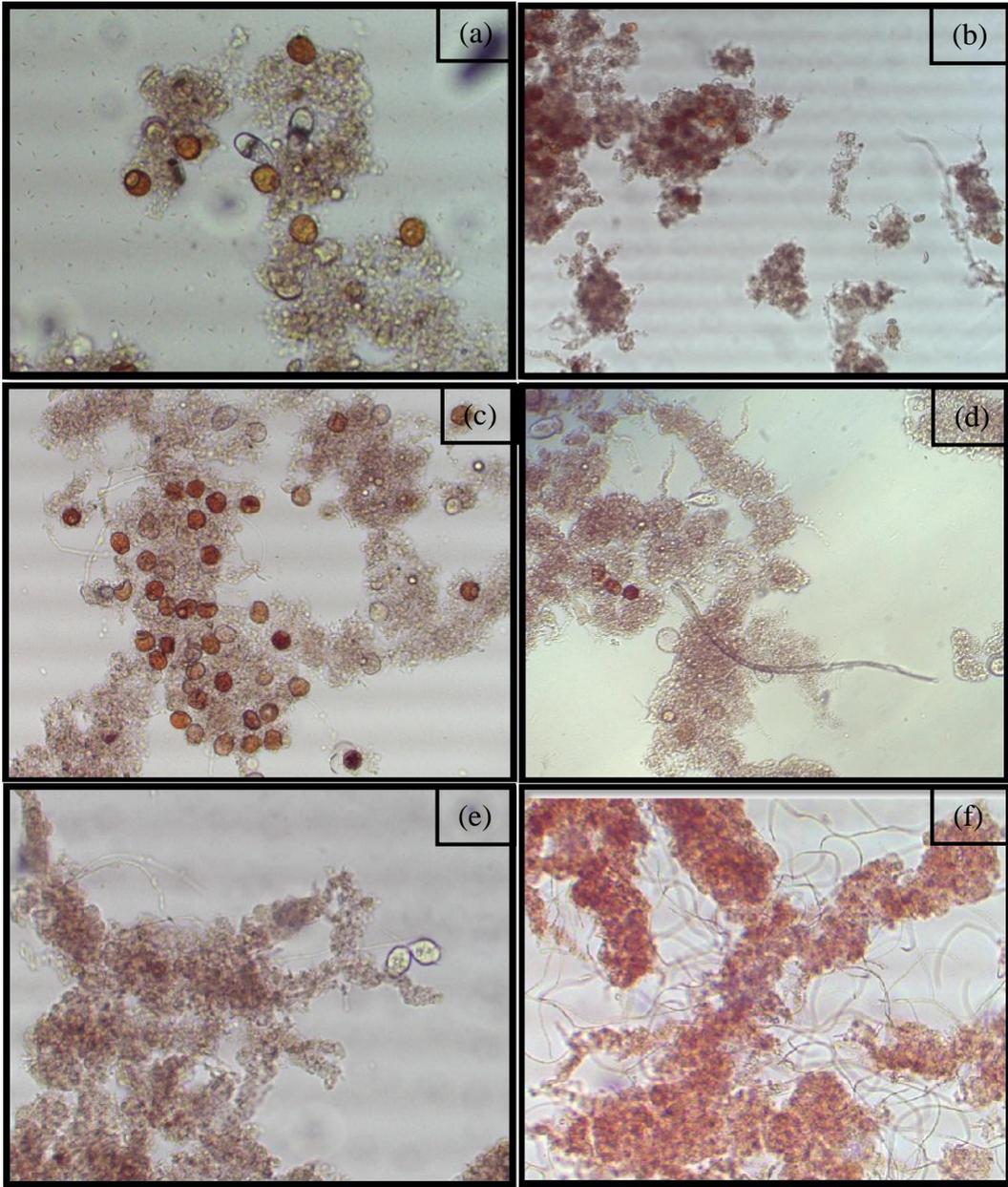


Figura 5.15: Microfotografias do lodo ativado. (a) Antes dos choques (b) 1º choque (c) 2º choque (d) 3º choque (e) 4º choque (f) 5º choque

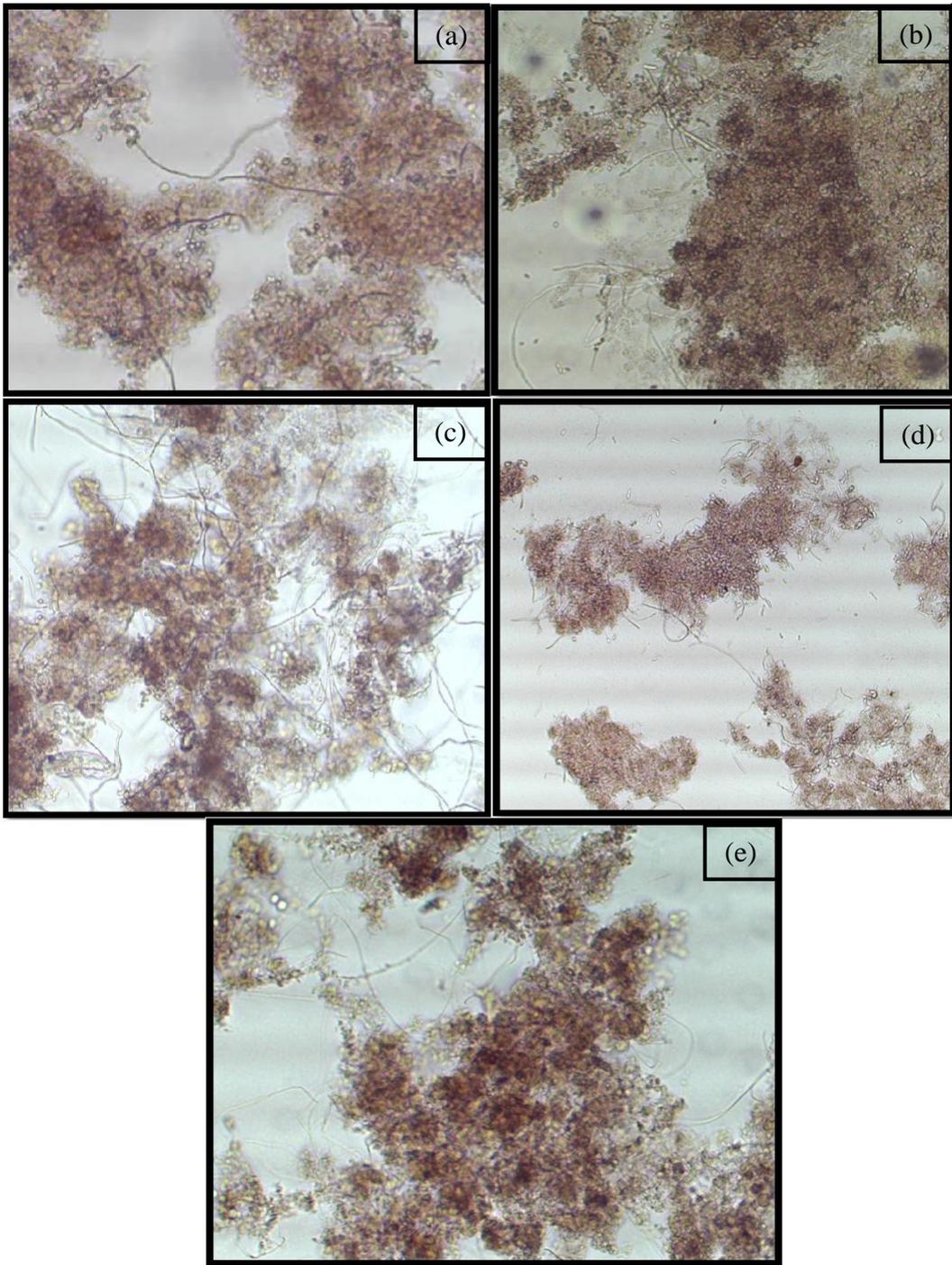


Figura 5.16: Microfotografias do lodo ativado. (a) 6º choque (b) 7º choque (c) 8º choque (d) 9º choque (e) 10º choque

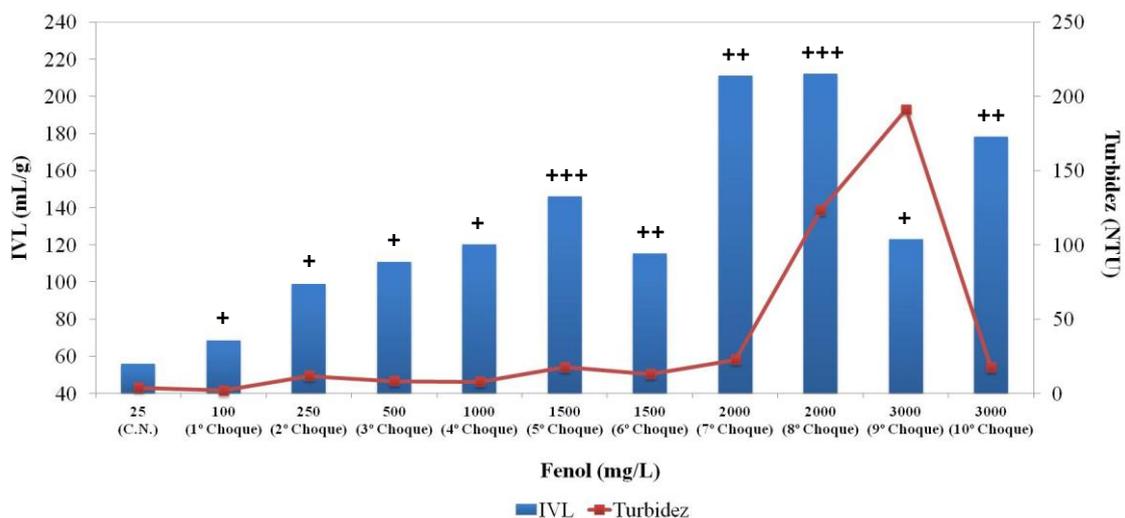


Figura 5.17: IVL correspondente a cada condição operacional. (baixa, média e grande quantidade de micro-organismos filamentosos está representada, respectivamente, por +, ++ e +++).

Já para o 5º choque, as características do lodo tornaram-se piores devido ao aparecimento intenso das bactérias filamentosas. Seus filamentos longos e fortes levaram a formação de flocos intactos, porém, menos densos e com dificuldade de aproximação. Isto resultou em um IVL mais alto e uma turbidez do sobrenadante baixa, o que caracteriza “*bulking*” filamentoso.

O crescimento dos filamentosos está associado a diversos fatores, entre eles, baixa concentração de OD, ausência de nutrientes (nitrogênio e fósforo), baixa relação F/M (carga orgânica aplicada) e pH baixo (SANT’ANNA JR., 2010). O aparecimento intenso das filamentosas no 5º choque pode estar associado à baixa carga orgânica que foi efetivamente metabolizada pelas células. No entanto, tal explicação é apenas uma hipótese.

No 6º choque, a concentração de filamentosas diminuiu, assim como o IVL. Neste choque, uma possibilidade é que as bactérias desenvolveram tolerância ao inibidor e a carga orgânica aplicada foi, conseqüentemente, a mesma daquela consumida pelas células, levando a diminuição da concentração de bactérias filamentosas no lodo.

Observa-se que a concentração de filamentosas voltou a aumentar no 8º choque. Neste caso, seu desenvolvimento pode estar relacionado à baixa concentração de OD. Durante este choque, no qual a carga orgânica aplicada foi de 2,5 kgDQO/(kgSSV.d), a concentração de OD atingiu um mínimo de 0,90 mg/L. O IVL e a turbidez do sobrenadante altos sugerem que os dois tipos de flocos estavam presentes, tanto os “*pin point flocs*” quanto o “*bulking*”.

A concentração de OD aumentou novamente para 3,0 mg/L no 9º choque e a concentração de filamentosas diminuiu, resultando num IVL mais baixo. A turbidez, no entanto, aumentou muito. Este fato pode estar relacionado à concentração insuficiente de micro-organismos filamentosos que torna a estrutura dos flocos fraca e que, devido à alta concentração do composto tóxico, podem ter se desintegrado em pequenos flocos, formando os “*pin point flocs*”.

No 10º choque, mais uma vez, grande parte da carga orgânica aplicada não foi efetivamente metabolizada e a concentração de bactérias filamentosas voltou a aparecer em grande quantidade, formando, novamente, o “*bulking*” filamentoso.

A biomassa apresentou uma grande mudança visual ao longo dos choques aplicados. Essa mudança pode ser visualizada por meio de fotografias que foram tiradas durante os testes de IVL e que estão apresentadas nas Figuras 5.18, 5.19 e 5.20. Observa-se que no 10º choque a biomassa retorna à coloração escura apresentada pela biomassa anterior aos choques. Aparentemente, o lodo considerado “jovem”, cujo crescimento foi acelerado, possui uma coloração mais clara e o lodo “antigo”, uma coloração mais escura.

Os choques de carga ocasionaram muitas alterações no processo, tanto em termos de características da biomassa como em termos de remoção. Assim ocorre também em muitas plantas industriais que lidam com oscilações nas características dos efluentes. Esse estudo apresentou alguns dos parâmetros mais importantes a serem considerados na aplicação e no desempenho desse sistema (LA+MBBR), mostrando que são propensos a mudanças repentinas e que conferem resultados, muitas vezes, inesperados.



Figura 5.18: Evolução da sedimentação durante o teste de IVL (fotos tiradas a cada 5 min) realizado antes da aplicação dos choques.

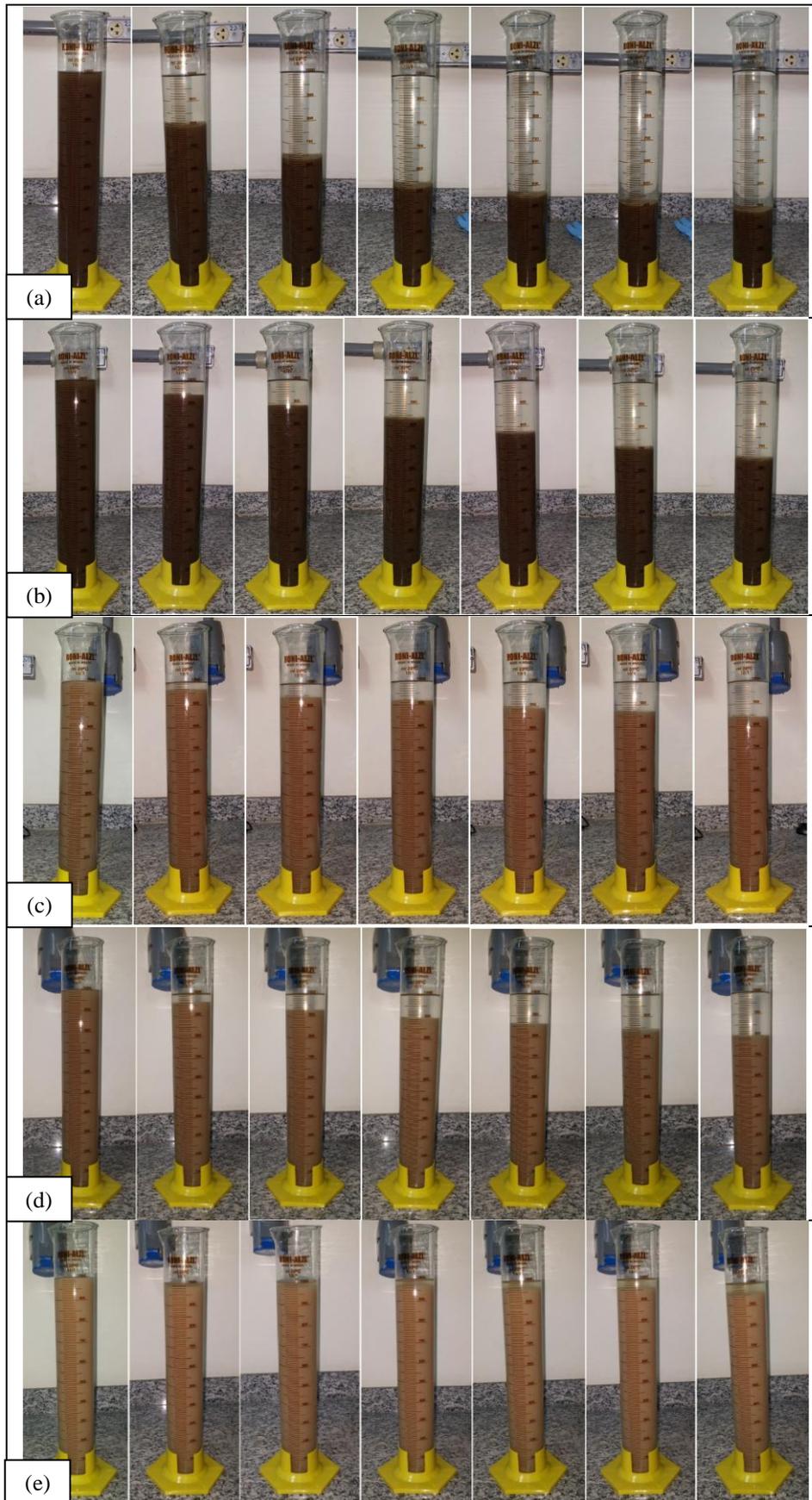


Figura 5.19: Evolução da sedimentação durante o teste de IVL (fotos tiradas a cada 5 min) realizado no 1º (a), 2º (b), 3º (c), 4º (d) e 5º (e) choque.

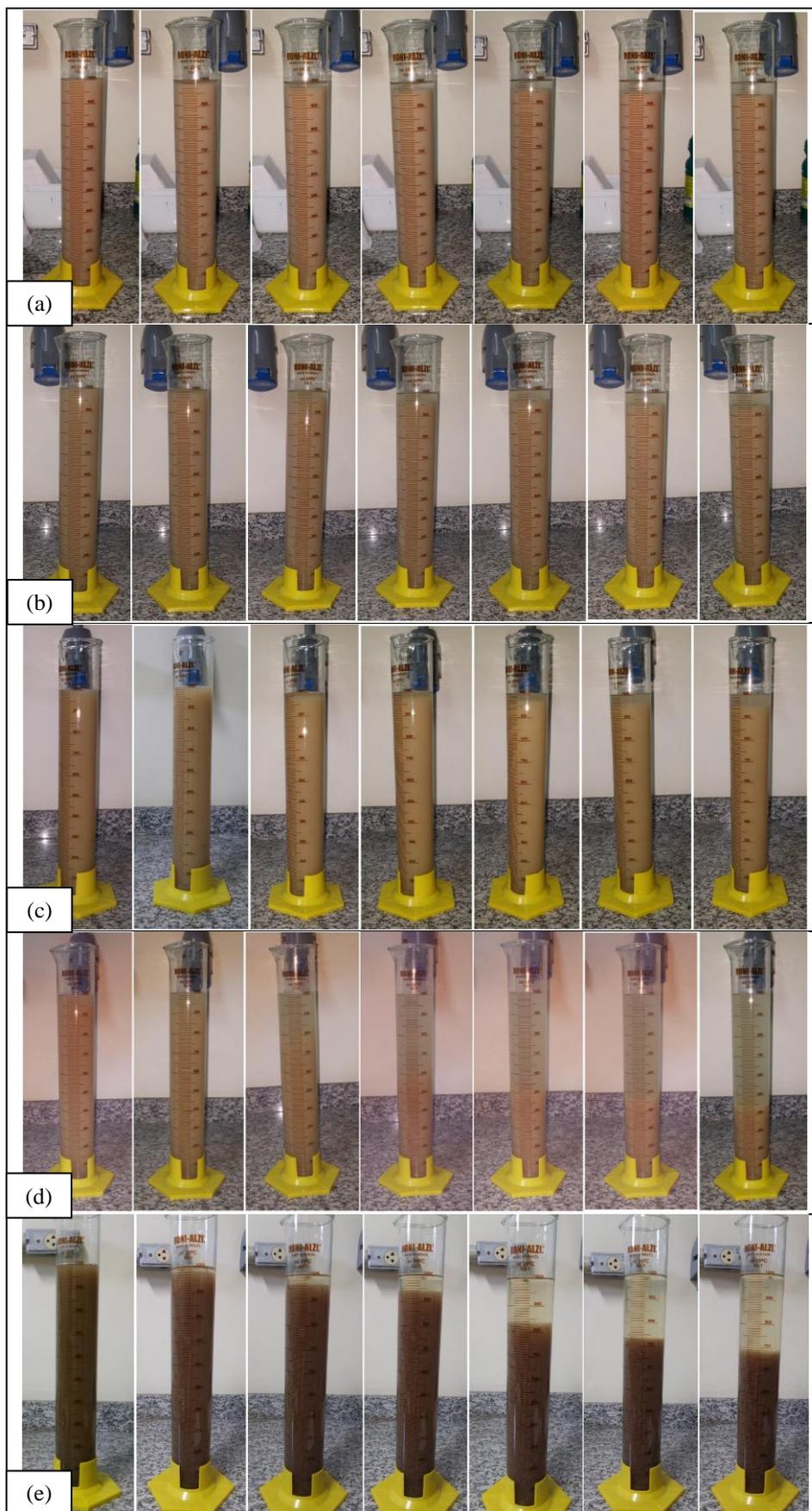


Figura 5.20: Evolução da sedimentação durante o teste de IVL (fotos tiradas a cada 5 min) realizado no 6º (a), 7º (b), 8º (c), 9º (d) e 10º (e) choque.

CAPÍTULO VI

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 Conclusões

Um resumo contendo os principais resultados das análises realizadas durante a operação do sistema está apresentado no Anexo 1. As principais conclusões obtidas a partir desse trabalho de pesquisa estão sumarizadas a seguir:

- Em CN de operação (concentração de fenol equivalente a 25 mg/L), o reator de LA desempenhou muito bem todo o processo de tratamento e o MBBR não apresentou nenhuma funcionalidade;
- No 2º choque de fenol (250 mg/L), as bactérias nitrificantes do LA foram afetadas. No entanto, as nitrificantes do MBBR se mantiveram ativas e contribuíram para manter o nível elevado de remoção de nitrogênio amoniacal.
- Do 2º choque em diante, a concentração de nitrato no efluente passou a ser menor que de nitrito, ou seja, as BON foram mais sensíveis à presença do fenol em relação às BOA;
- O sistema combinado LA + MBBR se mostrou eficiente nas remoções de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal para choques de até 1000 mg fenol/L (carga orgânica de 4,63 kgDQO/(m³.d) no sistema e 0,86 kgDQO/(kgSSVd) no LA);
- Concentrações de fenol acima de 1000 mg/L provocaram perturbações no sistema e prejudicaram a eficiência do processo como um todo;
- O choque de 1500 mg fenol/L (carga orgânica de 6,53 kgDQO/(m³.d) aplicada no sistema e 1,36 kgDQO/(kgSSV.d) no LA) abalou o sistema severamente. O efluente final apresentou elevada concentração de poluentes e houve piora da sedimentabilidade do lodo (“*bulking*” filamentoso);
- Na repetição do choque de 1500 mg/L de fenol (6º choque), as BOA e as bactérias heterotróficas desenvolveram tolerância ao composto inibidor (fenol), apresentando boas remoções de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal.

Observou-se a diminuição da quantidade de bactérias filamentosas e, conseqüentemente, do IVL;

- O 7º e o 8º choques (2000 mg/L de fenol) apresentaram comportamentos similares. Boas eficiências de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal foram alcançadas graças à presença do pós-tratamento no MBBR. Entretanto, a sedimentabilidade do lodo ficou comprometida nesses choques devido à alta taxa de crescimento celular no 7º e à proliferação de bactérias filamentosas no 8º (possivelmente relacionada à baixa concentração de oxigênio dissolvido);
- Concentrações de fenol acima de 2000 mg/L (carga orgânica acima de 8,44 kgDQO/(m³.d) aplicada no sistema e 2,5 kgDQO/(kgSSV.d) no LA) inviabilizaram o processo de tratamento;
- A aplicação do MBBR a jusante do LA, como pós-tratamento, pode ser considerada, dado que este contribuiu para o aumento das eficiências de remoção do processo. Contudo, sua contribuição nem sempre é significativa e sua aplicação irá depender da qualidade do efluente final requerida e da existência de perturbações diversas (como choques de carga).

6.2 Sugestões

Os seguintes tópicos podem ser investigados mais detalhadamente em trabalhos futuros:

- Avaliação da toxicidade do efluente final após os choques de fenol;
- Investigação das espécies de bactérias nitrificantes que são inibidas pelo fenol;
- Investigação da fração de enchimento do MBBR que propicie as melhores eficiências de remoção;
- Aplicação de choques de carga orgânica utilizando outros compostos, tóxicos e não tóxicos;
- Aplicação de choques de fenol mantendo a carga orgânica fixa;
- Avaliação do comportamento do sistema utilizando o MBBR como pré-tratamento.

CAPÍTULO VII

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGHAPOUR, A. A., MOUSSAVI, G., YAGHMAEIAN, 2013, “Investigating the performance of a novel cyclic rotating-bed biological reactor compared with a sequencing continuous-inflow reactor for biodegradation of catechol in wastewater”, *Bioresource Technology*, 138, pp. 369-372.
- AMOR, L., EIROA, M., KENNES, C., VEIGA, M. C., 2005, “Phenol biodegradation and its effect on the nitrification process”, *Water Research*, v. 39, pp. 2915-2920.
- ANTHONISEN, A. C., LOEHR, R. C., PRAKASAM, T. B. S., SRINATH, E. G., 1976, “Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid”, *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 48, n. 5, pp. 835-852.
- ANTONIOU, P., HAMILTON, J., KOOPMAN, B., JAIN, R., HOLLOWAY, B., LYBERATOS, G., SVORONOS, S. A., 1990, “Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria”, *Water Research*, v. 24, n. 1, pp. 97-101.
- APHA, 2005, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21a ed., Washington, DC, USA: American Public Health Association.
- BANERJEE, A., GHOSHAL, A. K., 2010. “Phenol degradation by *Bacillus cereus*: Pathway and kinetic modeling” *Bioresource Technology*, 101, pp. 5501-5507.
- BARWAL, A., CHAUDHARY, R., 2014, “To study the performance of biocarriers in moving bed biofilm reactor (MBBR) technology and kinetics of biofilm for retrofitting the existing aerobic treatment systems: a review”, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*.
- 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.
- BISOONI JR., J. J., LAWRENCE, A. W., 1971, “Relationships between biological solids retention time and settling characteristics of activated sludge”, *Water Research Pergamon Press*, v. 5, pp. 753-763.
- BLUM, D., SPEECE, R., 1991, “A data base of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and correlations” *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, v. 63, n. 3, pp. 198-207.
- BUITRÓN, G., GONZÁLEZ, A., LÓPEZ-MARÍN, L.M., 1998, “Biodegradation of phenolic compounds by an acclimated activated sludge and isolated bacteria” *Water Science and Technology*, v. 37, n. 4-5, pp. 371-378.
- BUSCA, G., BERARDINELLI, S., RESINI, C., ARRIGHI, L., 2008, “Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments”, *Journal of Hazardous Materials*, 160, pp. 265-288.
- CAMARGO, J. A., ALONSO, A., 2006, “Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment”, *Environmental International*, 32, pp. 831-849.
- COELHO, E. B. A. P., 2002, *Curso de formação de operadores de refinaria: aspectos ambientais de uma refinaria e respectivas formas de controle*. Curitiba, Petrobras, UnicenP.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011, Brasil.

- DAIMS, H., NIELSEN, J. L., NIELSEN, P. H., SCHLEIFER, K., WAGNER, M., 2001, "In situ characterization of *Nitrospira*-Like nitrite-oxidizing bacteria active in wastewater treatment plants", *Applied and Environmental Microbiology*, v. 67., n. 11, pp. 5273-5284.
- DEZOTTI, M., 2008, *Parâmetros para caracterização de efluentes qualidade das águas de despejo*. In: DEZOTTI, M., *Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos*, Rio de Janeiro: E-papers.
- GERARDI, M. H., 2003, *Settleability Problems and Loss of Solids in the Activated Sludge Process*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons.
- GU, Q., SUN, T., WU, G. LI, M., QIU, W., 2014, "Influence of carrier filling ratio on the performance of moving bed biofilm reactor in treating coking wastewater", *Bioresource Technology*, 166, pp. 72-78.
- HANAKI, K., WANTAWIN, C., OHGAKI, S., 1990, "Effects of the activity of heterotrophs on nitrification in a suspended-growth reactor", *Water Research*, v. 24, n. 3, pp. 289-296.
- HEM, L. J., RUSTEN, B., ØDEGAARD, H., 1994, "Nitrification in a moving bed biofilm reactor", *Water Research*, v. 28, n. 6., pp. 1425-1433.
- HOCKENBURY, M. & GRADY, C., 1977. "Inhibition of nitrification—effects of selected organic compounds", *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 49, n. 5, pp. 768-777.
- HOSSEINI, S. H., BORGHEI, S. M., 2005, "The treatment of phenolic wastewater using a moving bed bio-reactor", *Process Biochemistry*, 40, pp. 1027-1031.
- HUSSAIN, A., DUBEY, S. K., KUMAR, V., 2015, "Kinetic study for aerobic treatment of phenolic wastewater", *Water Resources and Industry*, 11, pp. 81-90.
- JIN, B., WILÉN, B., LANT, P., 2003, "A comprehensive insight into floc characteristics and their impact on compressibility and settleability of activated sludge", *Chemical Engineering Journal*, 95, 221-234.
- JULIASTUTI, S. R., BAEYENS, J., CREEMERS, C., BIXIO, D., LODEWYCKX, E., 2003, "The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge", *Journal of Hazardous Materials*, B100, pp. 271-283.
- JURETSCHKO, S., TIMMERMANN, G., SCHMID, M., SCHLEIFER, K., POMMERENING-ROSER, A., KOOPS, H., WAGNER, M., 1998, "Combined molecular and conventional analyses of nitrifying bacterium diversity in activated sludge: *Nitrosococcus mobilis* and *Nitrospira*-Like bacteria as dominant populations", *Applied and Environmental Microbiology*, v. 64, n. 8, pp. 3042-3051.
- KIM, Y. M., CHO, H. U., LEE, D. S., PARK, D., PARK, J. M., 2011, "Influence of operational parameters on nitrogen removal efficiency and microbial communities in a full-scale activated sludge process", *Water Research*, 45, pp. 5785-5795.
- KNOBELOCH, L., SALNA, B., HOGAN, A., POSTLE, J., ANDERSON, H., 2000, "Blue babies and nitrate-contaminated well water", *Environmental Health Perspectives*, v. 108, n. 7, pp. 675-678.
- LEE, S., CHUN, Y., KIM, S., 2009, "Characteristics of phenol degradation by immobilized activated sludge", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, pp. 323-327.
- LEONG, M. L., LEE, K. M., LAI, S. O., OOI, B. S., 2011, "Sludge characteristics and performances of the sequencing batch reactor at different influent phenol concentrations", *Desalination*, 270, 181-187.

- LI, H. Q., HAN, H. J., DU, M. A., WANG, W., 2011, "Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bed biofilm reactor", *Bioresource Technology*, 102, pp. 4667-4673.
- LIM, J., SENG, C., LIM, P., NG, S., TAN, K., KEW, S., 2013. "Response of low-strength phenol-acclimated activated sludge to shock loading of high phenol concentrations" *Water SA*, v. 39, n. 5, pp. 695-700.
- MADIGAN, M. T., MARTINKO, J. M., STAHL, D. A., CLARK, D. P., 2010, *Brock Biology of Microorganisms*. 13^a ed. São Francisco, Pearson Benjamin-Cummings.
- MARROT, B., BARRIOS-MARTINEZ, A., MOULIN, P., ROCHE, N., 2006, "Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor", *Biochemical Engineering Journal*, 30, pp. 174-183.
- MISITI, T. M., TEZEL, U., TANDUKAR, M., PAVLOSTATHIS, S. G., 2013, "Aerobic biotransformation potential of a commercial mixture of naphthenic acids", *Water Research*, 47, 5520-5534.
- MIZZOURI, N. S., SHAABAN, M. G., 2013, "Individual and combined effects of organic, toxic, and hydraulic shocks on sequencing batch reactor in treating petroleum refinery wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, 250-251, pp. 333-344.
- MORENO-ANDRADE, I., BUITRÓN, G., VARGAS, A., 2009, "Effect of starvation and shock loads on the biodegradation of 4-chlorophenol in a discontinuous moving bed biofilm reactor" *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 158, pp. 222-230.
- MOUSSAVI, G., BARIKBIN, B., MAHMOUDI, M., 2010, "The removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using aerobic granular SBR", *Chemical Engineering Journal*, 158, 498-504.
- NAKHLI, S. A. A., AHMADIZADEH, K., FERESHTEHNEJAD, M., ROSTAMI, M. H., SAFARI, M., BORGHEI, M., 2014, "Biological removal of phenol from saline wastewater using a moving bed biofilm reactor containing acclimated mixed consortia", *SpringerPlus*, 3:112.
- NEUFELD, R. D., HILL, A. J., ADEKOYA, D. O., 1980, "Phenol and free ammonia inhibition to *Nitrosomonas* activity", *Water research*, v. 14, pp. 1695-1703.
- NEUMEGEN, R. A., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., CHISTI, Y., 2005, "Toxicities of triclosan, phenol, and copper sulfate in activated sludge", *Wiley Periodicals*, pp. 160-164.
- NOGUEIRA, A. A., 2013, *Biofiltração e oxidação avançada para tratamento terciário e reúso de efluente de refinaria de petróleo*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ØDEGAARD, H., RUSTEN, B., WESSMAN, F., 2004, "State of the art in Europe of the moving bed biofilm reactor (MBBR) process", *Weftec*.
- OLLER, I., MALATO, S., SÁNCHEZ-PÉREZ J. A., 2011. "Combination of advanced oxidation process and biological treatments for wastewater decontamination-a review" *Science of the Total Environment* 409, pp. 4141-4166.
- ONU – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (2015), *Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos: água para um mundo sustentável (sumário executivo)*. Colombella, WWAP.
- ORHON, D., BABUNA, F. G., KARAHAN, O., 2009, *Industrial wastewater treatment by activated sludge*. London: IWA Publishing.
- PAINTER, H. A., 1986. *Nitrification in the treatment of the sewage and waste-water*. In: *Nitrification*, ed. J. I. Prosser, pp. 185-211. IRL Press, Oxford, UK. In: YAMAGISHI, T. LEITE, J., UEDA, S., YAMAGUSHI, F., SUWA, Y., 2001,

- “Simultaneous removal of phenol and ammonia by an activated sludge process with cross-flow filtration” *Water Research*, 35, pp. 3089-3096.
- PAINTER, H. A., LOVELESS, J. E., 1983, “Effect of temperature and pH value on the growth-rate constants of nitrifying bacteria in the activated sludge process”, *Water Research*, v. 17, n. 3, pp. 237-248.
- PAPADIMITRIOU, C. A., SAMARAS, P., SAKELLAROPOULOS, G. P., 2009, “Comparative study of phenol and cyanide containing wastewater in CSTR and SBR activated sludge reactors”, *Bioresource Technology*, 100, pp. 31-37.
- RANDALL, D. J., TSUI, T. K. N., 2002, “Ammonia toxicity in fish”, *Marine Pollution Bulletin*, 45, pp. 17-23.
- RUSTEN, B., EIKEBROKK, B., ULGENES, Y., LYGREN, E., 2006, “Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors”, *Aquacultural Engineering*, 34, pp. 322-331.
- SANT’ANNA JR., G. L., 2010, *Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações*. Rio de Janeiro: Interciência.
- SATO, T., QADIR, M., YAMAMOTO, S., ENDO, T., ZAHOO, A., 2013, “Global, regional, and country level need for data on wastewater generation, treatment, and use”, *Agricultural Water Management*, 130, pp. 1-13.
- SCHWARTZ-MITTELMANN, A., GALIL, N. I., 2000, “Biological mechanisms involved in biofouling disturbances caused by phenol”, *Water Science and Technology*, v. 42, n. 1-2, pp. 105-110.
- SHAMMAS, N. K., 1986, “Interactions of temperature, pH, and biomass on the nitrification process”, *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 58, n. 1, pp. 52-59.
- SHARIATI, S. R. P., BONAKDARPOUR, B., ZARE, N., ASHTIANI, F. Z., 2011, “The effect of hydraulic retention time on the performance and fouling characteristics of membrane sequencing batch reactors used for the treatment of synthetic petroleum refinery wastewater”, *Bioresource Technology*, 102, pp. 7692-7699.
- SILVA, M. R., COELHO, M. A. Z., ARAÚJO, O. Q. F., 2002, “Minimization of phenol and ammoniacal nitrogen in refinery wastewater employing biological treatment”, *Engenharia Térmica*, Edição Especial, pp. 33-37.
- STENSTROM, M. K., PODUSKA, R. A., 1980, “The effect of dissolved oxygen concentration on nitrification”, *Water Research*, v. 14, pp. 643-649.
- TEBBUT, T. H. Y., 1998, *The Principle of Water Quality Control*. 5^a ed. Butter Worth, Heineman, Linacre House Jordan Hills Oxford.
- TISLER, T., ZAGORC-KONCAN, J., 1996, “Comparative assessment of toxicity of phenol, formaldehyde, and industrial wastewater to aquatic organisms”, *Water, Air, and Soil Pollution*, 97, pp. 315-322.
- TOMLINSON, T. G., BOON, A. G., TROTMAN, G. N. A., 1966, “Inhibition of nitrification in the activated sludge process of sewage disposal”, *The Journal of applied bacteriology*, 29 (2), pp. 266-291.
- TRAPANI, D. D., MANNINA, G., TORREGROSSA, M., VIVIANI, G., 2008, “Hybrid moving bed biofilm reactors: a pilot plant experiment”, *Water Science & Technology*, pp. 1539-1545.
- VAN HAANDEL, A., MORAIS, G., 1999, *O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado: Teoria e Aplicações para Projetos e Operações*. Campina Grande: Epgraf.
- VON SPERLING, M., 1996, *Princípios básicos do tratamento de esgotos*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais.

- VON SPERLING, M., 2001, "Dimensionamento de lodos ativados por batelada utilizando os princípios da teoria do fluxo de sólidos", *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 6, n. 3-4, pp. 147-156.
- WAGNER, M., LOY, A., NOGUEIRA, R., PURKHOLD, U., LEE, N., DAIMS, H., 2002, "Microbial community composition and function in wastewater treatment plants", *Antonie van Leeuwenhoek*, 81, pp. 665-680.
- WAKE, H., 2005, "Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 62, pp. 131-140.
- YU, H. Q., GU, G. W., 1996, "Treatment of phenolic wastewater by sequencing batch reactors with aerated and unaerated fills", *Waste Management*, v. 16, n. 7, pp. 561-566.

ANEXO

ANEXO 1

Tabela A.1.1: Resultados correspondentes ao acompanhamento do sistema nas CN e do 1° ao 4° choque.

Fase experimental	Parâmetro	LA	MBBR
CN	DQO (remoção)	29 mg/L (95%)	21 mg/L (1%)
	Fenol (remoção)	0 mg/L (100%)	0 mg/L (0%)
	NH ₄ ⁺ -N (remoção)	3 mg/L (92%)	1 mg/L (5%)
	NO ₂ ⁻ -N	5 mg/L	5 mg/L
	NO ₃ ⁻ -N	10 mg/L	12 mg/L
	Remoção de NT	60%	
	IVL	56 mL/g	-
1° choque	DQO (remoção)	17 mg/L (98%)	17 mg/L (0%)
	Fenol (remoção)	0 mg/L (100%)	0 mg/L (0%)
	NH ₄ ⁺ -N (remoção)	1 mg/L (99%)	0 mg/L (1%)
	NO ₂ ⁻ -N	1 mg/L	1 mg/L
	NO ₃ ⁻ -N	17 mg/L	17 mg/L
	Remoção de NT	60%	
	IVL	68 mL/g	-
2° choque	DQO (remoção)	30 mg/L (97%)	30 mg/L (0%)
	Fenol (remoção)	0 mg/L (100%)	0 mg/L (0%)
	NH ₄ ⁺ -N (remoção)	11 mg/L (73%)	8 mg/L (8%)
	NO ₂ ⁻ -N	4 mg/L	6 mg/L
	NO ₃ ⁻ -N	4 mg/L	5 mg/L
	Remoção de NT	52%	
	IVL	99 mL/g	-
3° choque	DQO (remoção)	23 mg/L (99%)	24 mg/L (0%)
	Fenol (remoção)	0 mg/L (100%)	0 mg/L (0%)
	NH ₄ ⁺ -N (remoção)	0 mg/L (100%)	0 mg/L (0%)
	NO ₂ ⁻ -N	13 mg/L	13 mg/L
	NO ₃ ⁻ -N	3 mg/L	3 mg/L
	Remoção de NT	63%	
	IVL	111 mL/g	-
4° choque	DQO (remoção)	626 mg/L (77%)	165 mg/L (17%)
	Fenol (remoção)	232 mg/L (78%)	0 mg/L (22%)
	NH ₄ ⁺ -N (remoção)	21 mg/L (50%)	1 mg/L (49%)
	NO ₂ ⁻ -N	2 mg/L	17 mg/L
	NO ₃ ⁻ -N	6 mg/L	12 mg/L
	Remoção de NT	31%	
	IVL	120 mL/g	-

Tabela A.1.2: Resultados correspondentes ao acompanhamento do sistema do 5º ao 8º choque.

Fase experimental	Parâmetro	LA	MBBR
5º choque	DQO (remoção)	2625 mg/L (36%)	1792 mg/L (20%)
	Fenol (remoção)	901 mg/L (41%)	596 mg/L (20%)
	NH ₄ ⁺ -N (remoção)	31 mg/L (28%)	14 mg/L (41%)
	NO ₂ ⁻ -N	1 mg/L	2 mg/L
	NO ₃ ⁻ -N	0 mg/L	0 mg/L
	Remoção de NT	40%	
	IVL	146 mL/g	-
6º choque	DQO (remoção)	88 mg/L (98%)	13 mg/L (2%)
	Fenol (remoção)	27 mg/L (98%)	0 mg/L (2%)
	NH ₄ ⁺ -N (remoção)	0 mg/L (100%)	0 mg/L (0%)
	NO ₂ ⁻ -N	18 mg/L	18 mg/L
	NO ₃ ⁻ -N	0 mg/L	0 mg/L
	Remoção de NT	57%	
	IVL	115 mL/g	-
7º choque	DQO (remoção)	1445 mg/L (73%)	674 mg/L (15%)
	Fenol (remoção)	300 mg/L (85%)	0 mg/L (15%)
	NH ₄ ⁺ -N (remoção)	0 mg/L (100%)	0 mg/L (0%)
	NO ₂ ⁻ -N	7 mg/L	6 mg/L
	NO ₃ ⁻ -N	2 mg/L	3 mg/L
	Remoção de NT	78%	
	IVL	211 mL/g	-
8º choque	DQO (remoção)	1655 mg/L (69%)	424 mg/L (23%)
	Fenol (remoção)	492 mg/L (76%)	1 mg/L (24%)
	NH ₄ ⁺ -N (remoção)	3 mg/L (94%)	2 mg/L (2%)
	NO ₂ ⁻ -N	13 mg/L	13 mg/L
	NO ₃ ⁻ -N	2 mg/L	2 mg/L
	Remoção de NT	59%	
	IVL	212 mL/g	-

Tabela A.1.3: Resultados correspondentes ao acompanhamento do sistema do 9º e 10º choques.

Fase experimental	Parâmetro	LA	MBBR
9º choque	DQO (remoção)	4177 mg/L (43%)	3907 mg/L (4%)
	Fenol (remoção)	1817 mg/L (38%)	1458 mg/L (12%)
	NH ₄ ⁺ -N (remoção)	30 mg/L (28%)	25 mg/L (13%)
	NO ₂ ⁻ -N	2 mg/L	7 mg/L
	NO ₃ ⁻ -N	0 mg/L	1 mg/L
	Remoção de NT	22%	
	IVL	123 mL/g	-
10º choque	DQO (remoção)	6264 mg/L (15%)	6878 mg/L (0%)
	Fenol (remoção)	2204 mg/L (24%)	2204 mg/L (0%)
	NH ₄ ⁺ -N (remoção)	1 mg/L (9%)	0 mg/L (0%)
	NO ₂ ⁻ -N	3 mg/L	4 mg/L
	NO ₃ ⁻ -N	1 mg/L	1 mg/L
	Remoção de NT	0%	
	IVL	178 mL/g	-