

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E DE PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *Stricto sensu*  
MESTRADO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

NATHANNA TESSARI JENZURA

REMOÇÃO DE DQO, NITROGÊNIO E FÓSFORO DE ESGOTO SANITÁRIO EM  
REATOR DE LEITO ESTRUTURADO COM AERAÇÃO INTERMITENTE EM  
FASE ÚNICA

PONTA GROSSA  
2017

NATHANNA TESSARI JENZURA

REMOÇÃO DE DQO, NITROGÊNIO E FÓSFORO DE ESGOTO SANITÁRIO EM  
REATOR DE LEITO ESTRUTURADO COM AERAÇÃO INTERMITENTE EM  
FASE ÚNICA

Dissertação apresentada para obtenção do  
título de Mestre na Universidade Estadual  
de Ponta Grossa, Área de Engenharia  
Sanitária e Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cláudia  
Barana

PONTA GROSSA  
2017

**Ficha Catalográfica**  
**Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG**

J54           Jenzura, Nathanna Tessari  
Remoção de DQO, nitrogênio e fósforo de  
esgoto sanitário em reator de leito  
estruturado com aeração intermitente em  
fase única/ Nathanna Tessari Jenzura.  
Ponta Grossa, 2017.  
68f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia  
Sanitária e Ambiental - Área de  
Concentração: Saneamento Ambiental e  
Recursos Hídricos), Universidade Estadual  
de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ana Cláudia  
Barana.

1.Nitrificação. 2.Desnitrificação.  
3.Remoção de fósforo. 4.Reator biológico e  
recirculação do efluente. I.Barana, Ana  
Cláudia. II. Universidade Estadual de  
Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia  
Sanitária e Ambiental. III. T.

CDD: 628.35

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

Título da Dissertação: "Remoção de DQO, Nitrogênio e Fósforo de Esgoto Sanitário em Reator de Leito Estruturado com Aeração Intermitente em Fase Única"

Nome: Nathanna Tessari Jenzura

Orientadora: Profª Drª Ana Cláudia Barana

Aprovado pela Comissão Examinadora:



---

Profª Drª Ana Cláudia Barana  
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG



---

Profª Drª Karina Querne de Carvalho Passig  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR



---

Drª. Mariele Katherine Jungles  
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

Ponta Grossa, 17 de março de 2017.

*Dedico ao meu filho*

*Bernardo!*

## AGRADECIMENTO

À Deus, que sempre esteve presente e me guiando.

Aos meus pais Jackson e Glaucianne, aos meus irmãos Kammyla e Jackson, e ao meu sobrinho Guilherme pelo carinho, apoio e auxílio em todos os momentos.

Ao meu noivo, Luís Carlos, pela paciência, amor e companheirismo de todas as horas.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cláudia Barana, pela oportunidade do mestrado, orientação e ajuda durante toda a pesquisa realizada.

À minha amiga, Ana Cláudia Wendling, por todo o apoio na execução do trabalho, pelos momentos divertidos que passamos dentro do laboratório e fora também, e pela nossa amizade de tantos anos.

Às minhas amigas, Andréia, Andressa, Hioná e Karoline que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

À técnica laboratorial, Denise, que sempre que precisei de ajuda, foi muito atenciosa e proativa.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, junto com o departamento de Engenharia Civil e ao Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental por terem aberto as portas para minha formação.

À SANEPAR pela ajuda ao projeto e por permitir a coleta do afluente utilizado sempre que preciso.

A CAPES, pela bolsa de estudo concedida.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

## RESUMO

O fenômeno da eutrofização é caracterizado pelo crescimento excessivo de algas devido ao excesso de nitrogênio e fósforo em corpos d'água. Combinado a esse fator, temos o fato de que as ETEs (Estação de Tratamento de Efluentes) brasileiras foram projetadas para remover a DQO (Demanda Química de Oxigênio) e não os nutrientes, com isso é necessário o tratamento terciário para atendimento à legislação. Pesquisas mostram que há a possibilidade de remover DQO e nitrogênio em um único compartimento, o que geraria economia na implantação e operação de ETEs. O objetivo dessa pesquisa foi avaliar a eficiência de um reator de leito estruturado com aeração intermitente e fluxo contínuo na remoção de nitrogênio e DQO do esgoto sanitário bruto misturado com efluente de RALF (Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado). O reator apresentava volume útil de 8,6 L. O leito estruturado era composto por 13 cilindros de espuma de poliuretano com diâmetro igual a 2,5 cm e comprimento de 63 cm, dispostos verticalmente no interior do reator. A alimentação era feita continuamente com 50% de esgoto sanitário bruto e 50% de efluente de RALF. O experimento foi feito seguindo-se planejamento fatorial  $2^2$ , que resultou em sete ensaios com quatro pontos nos níveis extremos (+1 e -1) e a triplicata do ponto central. Os fatores e respectivos níveis estipulados foram TDH (Tempos de Detenção Hidráulica) de 8, 10 e 12 horas, e tempo de aeração de 60, 75 e 90 minutos, em ciclos de 180 minutos. A razão de recirculação foi igual a 2 vezes a vazão de entrada. Nestas condições foram encontrados como média de remoção de DQO de 76% e NT (nitrogênio total) de 83%. O melhor resultado de eficiência de DQO (92%) e NT (88%), foi encontrado quando o reator operou com tempo de aeração de 60 minutos e TDH de 8 horas, tendo como concentração final DQO igual a  $18 \text{ mg.L}^{-1}$  e NT de  $4,3 \text{ mg.L}^{-1}$ . A superfície de resposta foi utilizada para se avaliar os efeitos dos fatores sobre as respostas encontradas, e para desenvolver um modelo matemático que possibilitasse prever a eficiência do reator em relação à nitrificação e remoção de NT. Os resultados obtidos indicaram que o reator de leito estruturado com aeração intermitente é uma alternativa viável para remoção simultânea de DQO e NT. O modelo matemático obtido mostrou ser preditivo com relação à eficiência de nitrificação e remoção de NT. Com TDH de 9 horas e aeração de 60 minutos a eficiência teórica de nitrificação e remoção de NT obtida com os modelos propostos foi de 94 e 85%, respectivamente, e os resultados experimentais obtidos foram de 89 e 81%, respectivamente, próximos aos teóricos.

Palavras-chave: nitrificação, desnitrificação, remoção de fósforo, reator biológico e recirculação do efluente.

## ABSTRACT

The phenomenon of eutrophication is characterized by excessive growth of algae due to excess nitrogen and phosphorus in water bodies. Combined with this factor, we have the fact that the Brazilian Effluent Treatment Plants (ETP) were designed to remove COD (Chemical Oxygen Demand) and not nutrients, so it is necessary the tertiary treatment to comply with the legislation. Research shows that there is the possibility of removing COD and nitrogen in a single compartment, which would generate savings in the implementation and operation of ETP. The objective of this research was to evaluate the efficiency of a structured bed reactor with intermittent and continuous flow in the removal of nitrogen and COD from the raw sanitary sewage mixed with UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) effluent. The reactor had a useful volume of 8,6 L. The structured bed was composed of 13 cylinders of polyurethane foam with a diameter of 2,5 cm and a length of 63 cm, arranged vertically inside the reactor. The feed was continuously fed with 50% crude sanitary sewage and 50% RALF effluent. The experiment was done following a factorial design  $2^2$ , which resulted in seven tests with four points at the extreme levels (+1 and -1) and the triplicate of the central point. The factors and respective stipulated levels were HRT (Hydraulic Retention Times) of 8, 10 and 12 hours, and aeration time of 60, 75 and 90 minutes in 180 minute cycles. The recirculation ratio was equal to 2 times the inlet flow rate. Under these conditions were found to be COD removal average of 76% and NT (Total Nitrogen) of 83%. The best COD (92%) and NT (88%) efficiency results were found when the reactor operated with 60 minute aeration time and 8 hour HRT, having a final COD concentration of  $18 \text{ mg.L}^{-1}$  and NT of  $4.3 \text{ mg.L}^{-1}$ . The response surface was used to verify the effects of the factors on the responses and to design a mathematic model to predict NT removal and nitrification. The results obtained allow us to consider that the structured bed reactor with intermittent aeration is a viable alternative for the simultaneous removal of COD and nitrogen compounds. The mathematical model obtained was predictive, and with a HRT of 9 hours and aeration of 60 minutes, the experimental responses for TN removal and nitrification efficiency was 81% and 89%, respectively, very close to the predicted one, that was 85% and 94%.

**Keywords:** nitrification, denitrification, phosphorus removal, biological reactor and effluent recirculation.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Ciclo do nitrogênio.....	16
<b>Figura 2:</b> Perfil de OD na espuma de poliuretano usada como material suporte usado no reator de leito estruturado com aeração intermitente.....	26
<b>Figura 3:</b> Estrutura do biofilme na espuma de PU usada no reator de leito estruturado com aeração intermitente.....	28
<b>Figura 4:</b> Representação esquemática do reator de leito estruturado com aeração intermitente.....	31
<b>Figura 5:</b> Fotografia do reator.....	32
<b>Figura 6:</b> Fluxograma da Estação de Tratamento de Esgoto – ETE Verde.....	33
<b>Figura7:</b> Foto dos cilindros de espuma já inoculados.....	34
<b>Figura 8:</b> Variação da relação DQO/NTK afluente em função da eficiência de remoção de DQO nos 7 ensaios experimentais.....	45
<b>Figura 9:</b> Eficiência de nitrificação, desnitrificação e remoção de NT em função da relação DQO/NTK.....	46
<b>Figura 10:</b> Superfície resposta para remoção de NT, em função do tempo de aeração e TDH.....	48
<b>Figura 11:</b> Superfície resposta para nitrificação, em função do tempo de aeração e TDH.....	49

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Características da Espuma de Poliuretano usado como meio suporte do reator de leito estruturado com aeração intermitente.....	34
<b>Tabela 2:</b> Análises físico-químicas realizadas no experimento de acordo com o método descrito em <i>Standard Methods for the Evaluation of Water and Wastewater</i> .....	35
<b>Tabela 3:</b> Caracterização dos lotes de afluente utilizados no presente projeto.....	35
<b>Tabela 4:</b> Planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> usando variáveis codificadas e reais.....	37
<b>Tabela 5:</b> Duração de cada ensaio, com seus respectivos TDH e tempo de aeração, caracterização do afluente, efluente e eficiência de remoção de DQO.....	40
<b>Tabela 6:</b> Concentração dos compostos nitrogenados presentes no afluente e efluente do reator, nos diferentes ensaios estudados.....	41
<b>Tabela 7:</b> Eficiência de remoção de NT, eficiência de nitrificação e desnitrificação, expresso em porcentagem com média e desvio padrão geral, juntamente com a média da relação DQO/NTK.....	42
<b>Tabela 8:</b> Efeitos e coeficientes estimados para remoção de NT e nitrificação (%)......	47
<b>Tabela 9:</b> Valores médio encontrados de pH e alcalinidade e sua diferença significativa durante todo o experimento.....	50
<b>Tabela 10:</b> Comparação entre as eficiências obtidas e as calculadas através da superfície de resposta para eficiência de remoção NT e de nitrificação.....	51
<b>Tabela 11:</b> Valores médios afluente e efluente encontrado na otimização do processo com TDH de 9 horas e tempo de aeração de 60 minutos.....	51
<b>Tabela 12:</b> Concentração afluente e efluente de fósforo total no final das fases aeradas e não aeradas nos diferentes ensaios.....	52
<b>Tabela 13:</b> Média dos parâmetros físico-químicos obtidos no final de uma fase aerada e de uma fase não aerada de cada ensaio.....	53

## LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

- ANAMMOX – *Anaerobic Ammonium Oxidation*
- C/N – Carbono/Nitrogênio
- CANON - *Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite*
- DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional
- DQO – Demanda Química de Oxigênio ( $\text{mgDQO.L}^{-1}$ )
- ETE – Estação de Tratamento de Efluente
- MO – Matéria Orgânica
- $\text{N}_2$  – Gás Nitrogênio
- NDS – Nitrificação Desnitrificação Simultânea
- $\text{NH}_3$  - Amônia Livre ( $\text{mgNH}_3.\text{L}^{-1}$ )
- $\text{NH}_4^+$  - Íon Amônio ( $\text{mgNH}_4^+.\text{L}^{-1}$ )
- $\text{HNO}_2^-$  - Íon Nitrito ( $\text{mgNO}_2^-\text{.L}^{-1}$ )
- $\text{HNO}_3^-$  - Íon Nitrato ( $\text{mgNO}_3^-\text{.L}^{-1}$ )
- NO – Óxido Nítrico ( $\text{mgNO.L}^{-1}$ )
- $\text{N}_2\text{O}$  – Óxido Nitroso ( $\text{mgN}_2\text{O.L}^{-1}$ )
- NT – Nitrogênio Total ( $\text{mgNT.L}^{-1}$ )
- NTK – Nitrogênio Total *Kjeldahl* ( $\text{mgNTK.L}^{-1}$ )
- OD – Oxigênio Dissolvido ( $\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$ )
- OLAND - *Oxygen Limited Autotrophic Nitrification and Denitrification*
- ONU – Organização das Nações Unidas
- PU – Poliuretano
- $\text{PO}_4^{-3}$  – Fósforo Inorgânico ( $\text{mgPO}_4^{-3}.\text{L}^{-1}$ )
- Q – Vazão de Entrada
- QR – Vazão de Recirculação
- RALF – Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado
- SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná
- SF – Sólidos Fixos
- SHARON - *Single Reactor High Activity Ammonium Removal Over Nitrite*
- SSF - Sólidos Suspensos Fixos
- SST – Sólidos Suspensos Totais
- SSV – Sólidos Suspensos Voláteis
- ST – Sólidos totais

SUDERHSA - Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Estado do Paraná

SV – Sólidos Voláteis

TDH – Tempo de Detenção Hidráulica

TRC – Tempo de Retenção Celular

UEPG – Universidade Estadual de Ponta Grossa

UEL – Universidade Estadual de Londrina

USP – Universidade de São Paulo

## Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	Objetivo principal.....	16
2.2	Objetivos específicos.....	16
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	17
3.1	Ciclo do nitrogênio.....	17
3.2	Eutrofização.....	18
3.3	Processos utilizados para remoção de nitrogênio.....	18
3.3.1	Processo convencional: nitrificação e desnitrificação sequencial.....	18
3.3.2	Nitrificação e Desnitrificação Simultânea (NDS).....	22
3.3.2.1	Fatores que influenciam o processo NDS.....	23
3.3.2.2	Reator de leito estruturado.....	28
3.4	Remoção biológica de fósforo.....	30
3.5	Delineamento experimental.....	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1	Reator.....	32
4.2	Substrato.....	33
4.3	Meio suporte.....	35
4.4	Análises físico-químicas.....	35
4.5	Cálculo da eficiência do processo.....	37
4.6	Perfil de remoção de DQO, nitrogênio e fósforo.....	37
4.7	Planejamento fatorial e análise estatística.....	38
4.8	Validação dos modelos matemáticos preditivos.....	39
4.9	Condução do experimento.....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1	Escolha dos fatores e níveis utilizados no experimento.....	40
5.2	Remoção de DQO.....	40
5.3	Remoção de nitrogênio.....	42
5.4	Validação dos modelos matemáticos preditivos.....	51
5.5	Remoção de fósforo.....	53
5.6	Perfil de remoção DQO e compostos nitrogenados durante as fases aeradas e não aeradas.....	54
6	CONCLUSÃO.....	56
	REFERÊNCIAS.....	57

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial, o crescimento da urbanização e as mudanças causadas na agricultura, dentre outros fatores antropogênicos, geraram grande aumento no uso dos recursos hídricos, causando deterioração da qualidade dos mesmos e aumento dos impactos negativos sobre o ambiente.

Efluentes ricos em nitrogênio e fósforo, quando lançados sem tratamento prévio nos corpos hídricos, podem causar eutrofização, que é o fenômeno responsável pelo crescimento excessivo de fitoplâncton e de macrófitas. As águas eutrofizadas apresentam elevada turbidez, odor desagradável, variação do pH, floração de cianobactérias, produção de toxinas e também decaimento da concentração do OD (Oxigênio Dissolvido). Estes fatores podem vir a causar a mortalidade dos peixes e de outros organismos aquáticos, modificando a diversidade das espécies aquáticas.

No Brasil, os processos utilizados na maioria das ETEs, como lagoas de estabilização, sistema de lodos ativados, reatores anaeróbios de manta de lodo, possibilitam boa remoção de DQO, mas não de nutrientes como fósforo e nitrogênio, tornando-se necessário a implementação de uma etapa de tratamento terciário. Assim, para que seja possível conseguir um efluente com qualidade que atenda aos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação vigente, é necessário submetê-lo ainda a tratamento terciário, complementar. A implantação de uma etapa terciária em ETE envolve maior custo, não só na construção, mas também em sua operação.

Reatores que apresentam biomassa imobilizada estão apresentando destaque em pesquisas que envolvem a remoção de nitrogênio de águas residuárias, pois apresentam algumas vantagens quando comparado com o crescimento disperso. Não é necessário realizar a manutenção dos microrganismos no interior do reator, pois não é preciso realizar o retorno de lodo no sistema para que aumente o tempo de retenção celular, esse fenômeno faz com que os microrganismos nitrificantes sejam favorecidos

Uma das tecnologias que vem sendo estudadas para remover DQO e nitrogênio de maneira concomitante envolve o uso de reator biológico de leito estruturado com aeração intermitente, esse modelo de reator está se tornando uma excelente alternativa de tratamento devido ao fato de a biomassa estar aderida junto ao meio suporte utilizado sem ocorrer a colmatação do mesmo. Com esta configuração é possível promover simultaneamente a nitrificação, onde ocorre a oxidação da amônia a nitrito e deste a nitrato, e desnitrificação,

onde o nitrito e nitrato são reduzidos a gás nitrogênio. As duas etapas ocorrem em um único compartimento com a remoção conjunta de DQO.

Experimentos realizados por grupos de pesquisadores da Universidade de São Paulo (USP) (Moura, 2011; Moura et al., 2012; Santos, 2014; Santos et al., 2016), da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) (Barana et al., 2013; Wosiack, 2014; Wosiack et al., 2015; Leick, 2016; Oliveira, 2016), e da Universidade Estadual de Londrina (UEL) (Correa et al., 2016), têm mostrado que o reator de leito estruturado é eficiente na remoção de nitrogênio e DQO de diversos efluentes, inclusive esgoto sanitário. Porém, os TDHs utilizados nestes experimentos foram sempre maiores ou iguais a 12 h, o que implica em maior custo de construção, devido ao elevado volume necessário ao reator.

Correa (2015), Moura et al. (2012) e Wosiack (2014) e outros pesquisadores, trabalharam com reator de leito estruturado com aeração intermitente em escala de bancada juntamente com recirculação do efluente na remoção conjunta de DQO e nitrogênio. Todos os resultados apresentados mostraram elevada eficiência de remoção desses parâmetros. Correa (2014), tratando esgoto sanitário obteve remoção de DQO superior a 80% e de nitrogênio total (NT) de 70%. Moura et al. (2012), trabalhando com esgoto sanitário sintético atingiram remoção de DQO igual a 89% e de NT de 82%. Wosiack (2014) trabalhou com efluente de indústria de ração animal, conseguiu remoção de DQO superior a 80% e remoção de média de NT de 78%.

Para atender à demanda das empresas de saneamento, que buscam por projetos eficientes, compactos e com boa relação custo/benefício, este projeto se justifica por se aproximar das condições reais de tratamento, avaliando o tratamento de esgoto sanitário em reator de leito estruturado com valores de TDH utilizados pelas ETEs.

Portanto, para minimizar os impactos causados pelo excesso de nutrientes lançados nos corpos hídricos e atender aos padrões de lançamento exigidos pela legislação, este trabalho propõe avaliar o processo de NDS (Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas) e remoção concomitante de DQO para o tratamento de esgoto sanitário em reator de leito estruturado com aeração intermitente e recirculação do efluente.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo principal

O objetivo principal dessa pesquisa foi verificar a eficiência de um reator de leito estruturado com aeração intermitente e recirculação do efluente na remoção de DQO e NT (Nitrogênio Total) tratando esgoto sanitário bruto misturado com efluente de reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF).

### 2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência do tempo de aeração na remoção de DQO e NT;
- Avaliar a influência de diferentes TDHs na remoção DQO e NT;
- Avaliar a influência do período aerado e não aerado na remoção de fósforo total no último dia de cada ensaio;
- Avaliar o desempenho do sistema na fase aerada e não aerada na nitrificação e desnitrificação;
- Utilizar o planejamento experimental e a metodologia de superfície de resposta para se desenvolver um modelo matemático que permita prever resultados de eficiência de nitrificação e remoção de NT.

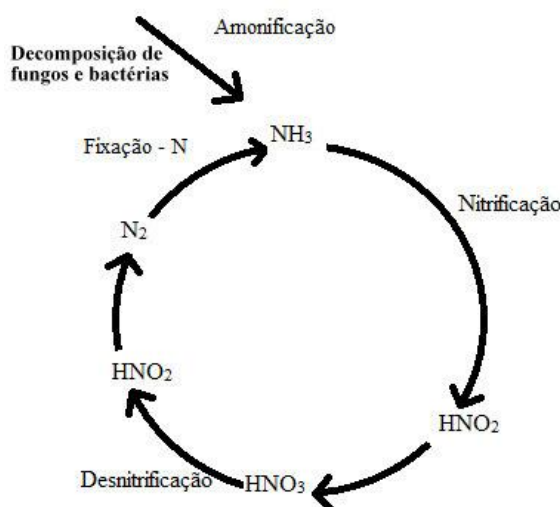


### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Ciclo do nitrogênio

O nitrogênio é o quarto elemento mais abundante da natureza sendo um dos componentes das proteínas e ácidos nucleicos. O nitrogênio é disponibilizado pelas plantas devido à grande transformação microbiana que sustenta toda vida animal. Existem algumas etapas para que seja atingido tal fato como: fixação do nitrogênio, amonificação, nitrificação e desnitrificação (Figura 1). Apesar de o nitrogênio ser gerado e reciclado pelas bactérias, a produtividade agrícola, os fertilizantes químicos e outras fontes antropogênicas de contribuição do composto fazem com que o ambiente passe por degradação ambiental, devido ao excesso deste nutriente (STEIN; KLOTZ, 2016).

**Figura 1:** Ciclo do nitrogênio.



Fonte: Aautora.

A quantidade de nitrogênio fixada pelos organismos tem aumentado em todos os ecossistemas terrestres devido aos fatores antropogênicos, como agricultura, queima de combustíveis fósseis e queima da biomassa. Nas regiões que passaram grande deposição do composto como os solos e as águas ocorreram à acidificação, causando declínio da diversidade aquática, diminuição da concentração de OD, aumento da floração das algas (eutrofização), dentre outros malefícios. O ciclo do nitrogênio está entre os ciclos biogeoquímicos mais críticos do ecossistema terrestre. O aumento dos compostos

nitrogenados em corpos hídricos, além de causar a deterioração dos mesmos, é uma ameaça para a saúde pública (HIETZ et al., 2011).

### 3.2 Eutrofização

O fenômeno da eutrofização caracteriza-se por um processo natural que estimula o crescimento excessivo de algas e plantas aquáticas, podendo ser flutuantes e/ou aderidas, em uma quantidade que causa interferência nos corpos hídricos, sendo considerado um dos problemas ambientais mais difíceis de tratamento do mundo (SPERLING, 2014; ULRICH; MALLEY; WATTS, 2016; YAN et al., 2016a).

Mudanças naturais causadas pela industrialização, urbanização (assoreamento, drenagem pluvial e esgoto) e agricultura, vêm causando grandes impactos ao ambiente, diminuindo a qualidade e a disponibilidade das águas doces no mundo. Alguns pesquisadores citam que a maior causa de deterioração é devido ao excesso de fertilizantes como nitrogênio e fósforo que são utilizados na agricultura e carregados para os rios (PIZARRO et al., 2016; MEINIKMANN; LEWANDOWSKI; HUPFER, 2015).

Muitos sistemas hídricos são usados para atividades socioeconômicas e recreativas como agricultura, pesca, passeios de barcos ou turismo. Com a alteração da coloração das águas devido à floração das algas e crescimento excessivo de vegetação vários setores econômicos dependentes da água têm tido prejuízos (ONANDIA et al., 2015; FLEMING-LEHTINEN et al., 2014; PITOIS et al., 2001). Assim, torna-se vital o controle do aporte de nutrientes para os corpos de água para evitar a ocorrência da eutrofização.

O esgoto sanitário é uma fonte importante de nutrientes para os ciclos biogeoquímicos de todo o mundo. Foi estimado que no século XX o esgoto contribuiu com 7,7 ton/ano de nitrogênio e 1,0 ton/ano de fósforo para os oceanos do mundo. Valores estes considerados significativos para o fluxo total de nutrientes desses ambientes (NADEN et al., 2016).

### 3.3 Processos utilizados para remoção de nitrogênio

#### 3.3.1 Processo convencional: nitrificação e desnitrificação sequencial

Nos sistemas convencionais para remoção de nitrogênio de águas residuárias são utilizadas duas etapas sequenciais, nitrificação e desnitrificação (ZHANG et al., 2009). Neste processo a nitrificação ocorre em condições aeróbias, onde o nitrogênio amoniacal será

oxidado a nitrato por bactérias autotróficas. A desnitrificação ocorrerá em condições de ausência de oxigênio livre, reduzindo nitrato a gás nitrogênio pela ação das bactérias heterotróficas facultativas (RITTMANN, 1987; MUNCH; LANT; KELLER, 1996; SOUSA E FORESTI, 1999; MOURA, 2014).

Com a nitrificação seguida da desnitrificação em ambientes separados, a maior parcela da DQO é removida na fase da nitrificação, por bactérias heterotróficas não relacionadas ao processo. Com isto a desnitrificação acaba sendo menos eficiente, caso não seja adicionada uma fonte externa de DQO para as bactérias desnitrificantes heterotróficas. A quantidade de DQO que deve estar presente está diretamente relacionada à concentração de nitrito e/ou nitrato a ser reduzida (LIU et al., 2010).

Segundo Metcalf e Eddy (2003), a fonte de carbono é um fator limitante e crítico para que ocorra remoção de compostos nitrogenados em ambientes separados, pois servirá como doador de elétrons para as bactérias envolvidas no processo de desnitrificação.

Para utilização do método convencional, o tratamento requer várias unidades sequenciais, exigindo que as áreas para implementação do sistema sejam maiores quando comparados com o processo simultâneo de remoção, onde as duas etapas ocorrem dentro do mesmo compartimento (BARANA et al., 2013).

A exigência de oxigênio na nitrificação e ausência na desnitrificação fazem com que ETEs tenham que construir ambientes separados para tratamento convencional, pois ambas as fases precisam de condições específicas para ocorrerem. Portanto as desvantagens da utilização convencional para nitrificação são o maior gasto com energia visto que o ambiente precisa estar sempre aerado quando comparado com a aeração intermitente, e também é necessário acrescentar fonte externa de carbono visto que o efluente nitrificado apresenta baixa carga orgânica (PAETKAU; CICEK, 2011).

Comparando a emissão de gás  $N_2O$  nos dois processos, o convencional e o simultâneo, nota-se que a produção do gás é diferente em ambos os processos. No processo simultâneo a geração é maior, pois a nitrificação e desnitrificação heterotrófica ocorrem de forma mais intensificada quando comparado com o convencional, que envolve duas unidades separadas (JIA et al., 2013).

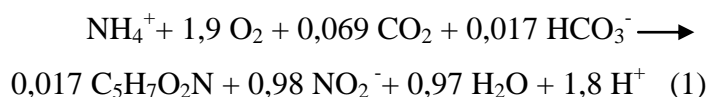
### **- Nitrificação**

A nitrificação é um processo biológico que ocorre em ambiente aeróbio, e envolve duas fases. Inicialmente os microrganismos autótrofos nitrificantes realizam a conversão do nitrogênio amoniacal ( $NH_4^+$ ) a nitrito ( $NO_2^-$ ), fase de nitrificação, posteriormente o nitrito é

oxidado a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), processo chamado de nitratação. O nitrito e nitrato servirão de doadores de elétrons na próxima etapa e a fonte de carbono servirá como fonte de carbono para as bactérias heterotróficas desnitrificantes, a qual pode estar em concentração suficiente no afluente ou ser acrescentada de fonte externa (ALZATE; CARAVELLI; ZARITZKY, 2016). Com base nas características fenotípicas amoníaco-oxidante.

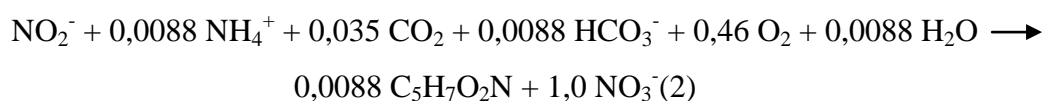
As bactérias envolvidas nas reações de nitratação são Gram-negativas da subclasse *beta* e *gama* Proteobactérias sendo as do gênero mais relatados *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus* e *Nitrosovibrio* (WAGNER et al., 1995)

MOURA (2014) e WEF (2010) dizem que a estequiometria das etapas da nitrificação está bem definida, sendo assim existe a produção celular de 0,2 mg (em função da DQO) por mg de  $\text{NH}_4^+$  oxidado. A equação estequiométrica para essa etapa é definida pela Equação 1:

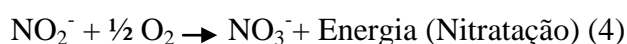
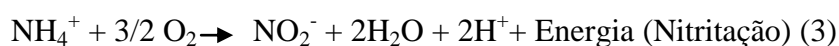


A nitratação também é realizada por bactérias Gram-negativas e pertencem às subclasses alfa, beta e gama das Proteobactérias, sendo os microrganismos do gênero das *Nitrobacter*, *Nitrococcus* e *Nitrospina* (ABELIOVICH, 2006).

MOURA (2014) e WEF (2010) também relatam que a produção celular formada nessa fase é de 0,1 mg (em função da DQO) por mg de  $\text{NO}_3^-$  produzido e um consumo de amônia devido somente ao crescimento celular. A estequiometria do processo é definida pela Equação 2:



Ambos os gêneros obtêm a energia necessária para o seu desenvolvimento a partir da oxidação dos compostos nitrogenados. Observando as reações simplificadas abaixo nota-se que durante a nitrificação o nitrogênio ainda não foi completamente removido, apenas convertido em compostos oxidados que serão removidos na etapa de desnitrificação (RUIZ 2006) (Equação 3 e 4).

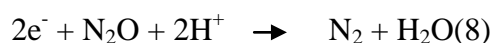
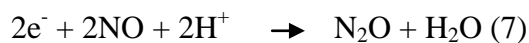
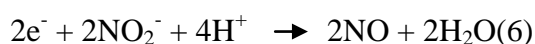
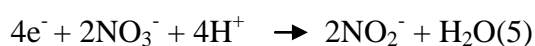


Nesta fase, o pH tende a baixar devido a liberação de  $H^+$  para o meio. Assim, é necessária a adição de um agente alcalinizante para manter o pH do meio com valores adequados para realização da nitrificação (ABREU et al., 2000).

### **-Desnitrificação**

A desnitrificação é a segunda fase do processo. Nessa etapa o processo é anóxico, meio no qual não existe presença de OD e as bactérias utilizam o oxigênio do nitrito e/ou nitrato. Os microrganismos responsáveis por essa degradação são bactérias heterótrofas, que realizam a redução dos compostos nitrogenados a nitrogênio gasoso.

Nesta fase o nitrito ou nitrato gerado na nitrificação servirão de doadores de elétrons e matéria orgânica será usada como fonte de carbono e energia. Na desnitrificação os compostos serão reduzidos a nitrito ( $NO_2^-$ ), em seguida para óxido nítrico (NO), óxido nitroso ( $N_2O$ ) e, finalmente, a gás nitrogênio ( $N_2$ ). Nas equações 5 a 8 são apresentadas as etapas da desnitrificação (RUIZ, 2006).



Durante a desnitrificação a geração da alcalinidade ocorre devido à conversão do nitrato a gás nitrogênio, por isso o pH eleva e realiza a manutenção e estabilidade do sistema (ISOLDI; KOETZ; ISOLDI, 2005)

BARANA et al. (2013) comentam que efluentes de reatores anaeróbios apresentam concentrações baixas de matéria orgânica. Portanto para que ocorra a desnitrificação de forma adequada em etapas subsequentes, precisa ser acrescentada uma fonte externa de carbono em quantidade adequada à desnitrificação. Dentre as fontes de carbono mais usuais estão metanol, etanol, ácido acético e acetato (FENG et al., 2015).

Portanto, visando melhoria nos custos operacionais, custo com reagentes e redução de consumo de energia nos experimentos buscou encontrar tecnologias que conseguissem promover a remoção da DQO, nitrogênio e fósforo em uma única unidade de tratamento. Levando em consideração que quando utiliza unidades independentes como é o caso do tratamento de remoção de nitrogênio e DQO convencional o sistema apresenta estas desvantagens. A partir disso, vem sendo desenvolvidas pesquisas em modelos de reatores que

conseguem realizar a nitrificação e desnitrificação em um único compartimento, sendo denominado nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS).

### 3.3.2 Nitrificação e Desnitrificação Simultânea (NDS)

O tratamento convencional de remoção de nutrientes vem deixando a desejar, com isso novos estudos e alternativas de tratamento têm sido feitos para conseguir melhor remoção destes compostos. Vários processos têm sido desenvolvidos com o objetivo de reduzir custos de implantação e de operação, como a diminuição da área construída e redução no consumo de energia para oxigenação, como a NDS, que será o foco deste trabalho, *Anaerobic Ammonium Oxidation* (ANAMMOX), *Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite* (CANON), *Oxygen Limited Autotrophic Nitrification and Denitrification* (OLAND) e *Single Reactor High Activity Ammonium Removal Over Nitrite*(SHARON) (SCHMIDT et al., 2003).

A remoção de nitrogênio por NDS é caracterizada por duas fases que acontecem de maneira concomitante em um único ambiente. Neste processo a nitrificação é realizada por bactérias autotróficas aeróbias em ambientes com elevada concentração de OD. Já a desnitrificação é promovida por bactérias heterotróficas em ambientes com ausência de OD, que utilizam nitrato e nitrito como aceptores finais de elétrons, convertendo-os em gás nitrogênio(VIRDIS et al., 2011; ZHANG et al., 2015a).

Várias são as vantagens da NDS quando se compara com os processos convencionais de remoção de nitrogênio. Os custos de implantação do sistema são menores, já que se utiliza um único compartimento para remoção de DQO e nitrogênio, ao invés dos três reatores usualmente utilizados para promover remoção de DQO, nitrificação e desnitrificação. Também é possível reduzir os custos de operação do sistema. Há redução no consumo de energia, visto que utiliza menores concentrações de OD, já que parte da DQO é removida por bactérias desnitrificantes heterótrofas anaeróbias, que utilizam o nitrato e nitrito comoceptor final de elétrons. Há redução no consumo de agentes alcalinizantes, pois parte da alcalinidade adicionada no processo de nitrificação retorna ao processo durante a desnitrificação. Na NDS, muitas vezes, nãoé necessário adicionar fonte externa de carbono para que ocorra a desnitrificação, pois todas as etapas acontecem em um único reator (ZHANG et al., 2015b).

As bactérias mais comuns de serem encontradas no processo de NDS são as do gênero *Thiosphaerapantotropha* (*Paracoccusdenitrificans*), *Alcaligenesfaecalis*, *Citrobacterdiversus*, *Pseudomonasstutzeri* e *Pseudomonasaeruginosa* (CHEN et al., 2016).

### 3.3.2.1 Fatores que influenciam o processo NDS

De acordo com SHE et al. (2016), diversos fatores podem afetar o desempenho dos processos citados, como teor de oxigênio dissolvido, pH, relação carbono/nitrogênio (C/N), temperatura, alcalinidade, aeração intermitente, entre outros.

#### **-Oxigênio Dissolvido**

No processo de nitrificação as bactérias oxidadoras de amônia utilizam 4,57 mgO<sub>2</sub> para cada 1 mg de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oxidado (METCALF; EDDY, 2003), sendo então, necessária a presença de uma fase aeróbia para que haja formação de nitritos e nitratos.

LIU et al. (2010) mostraram que o período de aeração é um dos fatores mais importantes na remoção de compostos nitrogenados, pois para que a nitrificação ocorra, o ambiente precisa ser aeróbio. Variando a concentração de OD de 1,0 a 3,0 mg.L<sup>-1</sup>, concluíram que quanto maior for a concentração de OD, maior será a taxa de nitrificação. Em contrapartida, a eficiência de desnitrificação diminui rapidamente com o aumento da concentração de OD. De modo geral a desnitrificação é inibida se a concentração de OD for superior a 0,5 mg.L<sup>-1</sup>.

CANTO et al. (2008) avaliaram o pós-tratamento de águas residuárias sintéticas, em reator de batelada sequencial com aeração intermitente, contendo 50 mg.L<sup>-1</sup> de nitrogênio amoniacal e 100 mg.L<sup>-1</sup> de DQO. O teor de OD no reator variou de 0,7 a 2,5 mg.L<sup>-1</sup>. Os autores observaram que a melhor condição foi com concentrações de OD de 2 mg.L<sup>-1</sup>, sendo possível remover 80% do nitrogênio amoniacal, indicando viabilidade do sistema para operações de pós-tratamento de efluentes.

WOSIACK et al. (2015) tratando efluente de processamento de ração animal, conseguiram manter a aeração nos períodos aerados entre 4 e 6 mg.L<sup>-1</sup>. O período de aeração influenciou significativamente a remoção de DQO. Quando a aeração foi de 100% do tempo, a porcentagem de remoção de DQO foi de 85%, e no menor tempo de aeração, de 30 minutos a cada ciclo de 180 minutos, foi encontrada a menor eficiência, de 35%.

#### **-pH**

De acordo com YOO et al. (1999), para que a nitrificação ocorra é ideal que o pH esteja entre 7,5 e 8,5. Quando o pH é superior a 8,5 o nitrito começa a ser acumulado no sistema diminuindo a eficiência de remoção e inibindo o processo de desnitrificação e em pH superior a 11 o gás amônia (NH<sub>3</sub>) começa a ser volatilizado.

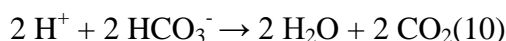
A redução do pH durante a nitrificação está ligada diretamente com a geração de íons  $H^+$  proveniente da amônia oxidada e da quantidade de alcalinidade fornecida ao sistema. Caso a quantidade de alcalinidade não seja suficiente, os valores de pH diminuem muito, inibindo a ação dos microrganismos nitrificantes e tornando a nitrificação incompleta. Todavia, em um reator NDS, quando existe a conclusão desta etapa, o pH começa a aumentar novamente devido ao processo de desnitrificação, que devolve metade da alcalinidade consumida ao sistema (GUO et al., 2007).

A etapa da desnitrificação é caracterizada por aumentar o pH no meio, caso a nitrificação tenha ocorrido de maneira eficiente. Este fenômeno ocorre devido ao fato de as bactérias desnitrificantes liberarem alcalinidade no meio durante a transformação do nitrato a gás nitrogênio (KUMMER, 2008).

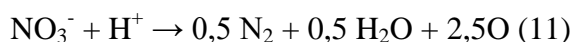
A etapa da nitrificação consome alcalinidade, a cada 1 mol de amônia, 2 moles de  $H^+$  são gerados (Equação 9).



Seguindo o sistema de consumo e produção de alcalinidade, existe a formação do tamponamento com o bicarbonato que reage com os 2 moles de  $H^+$  e formam gás carbônico e água (Equação 10).



Finalizando a desnitrificação aumenta a alcalinidade do sistema NDS em 50% do que foi consumido na nitrificação (Equação 11).



HE et al. (2009) avaliaram a nitrificação e desnitrificação em diferentes faixas de pH. Inicialmente ao testarem o pH 4,8, os autores observaram remoção de 56% de amônia e 45% de nitrogênio total. Em seguida o pH foi ajustado para 7,2 e atingiram remoção de 99% de amônia e 91% nitrogênio total. Por último avaliaram pH de 9,7 o que fez com que a remoção dos compostos de amônia e nitrogênio diminuísse para 75% e 60%, respectivamente. Contudo, observaram as três faixas de pH e notaram a importância desse fator e que o mesmo deveria ser sempre controlado para maior eficiência de remoção dos compostos nitrogenados



e DQO.

### **-Relação Carbono Nitrogênio**

O processo de desnitrificação é realizado por bactérias heterotróficas que precisam de carbono orgânico como fonte energia. Muitas vezes, quando o teor de carbono no substrato não é suficiente, pode ser adicionada uma fonte externa, que geralmente eleva os custos de operação (WU et al., 2015). Assim, a remoção de nitrogênio combinada com a remoção de DQO, mostra-se como alternativa interessante para que não haja necessidade de adição de uma fonte externa de carbono e, assim, evitar o aumento de custos.

Quando se trata de tratamento de esgoto sanitário, estudos têm indicado que a relação carbono/nitrogênio (C/N) de 3,5, considerando-se DQO/NT, é adequada para promover a desnitrificação (WANG et al., 2015). Se a relação C/N ficar abaixo de 3,5, a remoção de nitrogênio pode ser prejudicada (KOCATURK; ERGUDER, 2016).

FONTENOT et al. (2007) trabalharam com efluente de aquicultura de camarão, com processo de nitrificação e desnitrificação simultânea, e obtiveram remoção de compostos nitrogenados superiores a 90% quando a relação C/N era de 10/1. Também utilizaram afluente com razão C/N de 5/1 e observaram que a porcentagem de remoção foi inferior a 90%.

### **-Temperatura**

A temperatura ótima para a nitrificação encontra-se entre 28 e 32°C. As bactérias *Nitrosomonas* desenvolvem-se a temperaturas entre 5 e 30°C enquanto as *Nitrobacter* de 5 e 40°C e as desnitrificantes entre 5 e 35°C. Todavia as desnitrificantes se desenvolvem mais rapidamente a medida que a temperatura aumenta. Os organismos nitrificantes autotróficos são menos tolerantes à variação de temperatura que os desnitrificantes heterotróficos (MEES, 2011; WIESMANN; CHOI; DOMBROWSKI, 2007).

Yao et al. (2013) verificaram que os microrganismos nitrificantes, especialmente os autótrofos, sofreram inibição quando a temperatura se encontrava abaixo de 25°C. JIA et al. (2013) verificaram que à temperatura de 25°C o processo NDS aconteceu de forma eficiente. YOO et al. (1999) observaram aumento das atividades das bactérias em processo NDS quando aumentaram a temperatura de 22 para 27°C. Já ZHANG et al. (2009) avaliaram temperaturas de 15, 21, 26, 31 e 35°C para ocorrência de NDS. Eles observaram uma correlação positiva entre oxidação da amônia e temperatura até o valor de 31°C. Porém, acima dessa temperatura, os autores observaram diminuição da nitrificação, causada, provavelmente pela desnaturação das proteínas do biofilme.

### **-Alcalinidade**

A alcalinidade necessária ao processo está diretamente relacionada com a concentração de nitrogênio total do afluente (GUO et al., 2013).

No processo da nitrificação há geração de 2 moles de  $H^+$  por mol de nitrato formado, enquanto na desnitrificação há consumo de 1 mol de  $H^+$  por mol de nitrato reduzido. Sabe-se que 1 mol de  $H^+$  equivale a 1 mol de alcalinidade ( $50gCaCO_3$ ), assim a alcalinidade consumida é de  $100g CaCO_3$  por mol de N (14g), e a produzida é de  $50g CaCO_3$  por mol de N (BUENO, 2011). Portanto a cada 1 mg de NTK presente no substrato são necessários 7,14 mg  $CaCO_3$  para a oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrato. O consumo e a liberação de alcalinidade podem ser quantificados pelas seguintes relações:

$$(\Delta alc/\Delta N)_n = -100/14 = -7,14 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{mgN}^{-1}$$

$$(\Delta alc/\Delta N)_d = 50/14 = 3,57 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{mgN}^{-1}$$

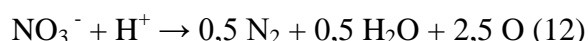
Em que:

$\Delta alc/\Delta N$  – Variação da alcalinidade ( $\text{mg} \cdot \text{N}^{-1}$ );

n – nitrificação;

d – desnitrificação.

Na Equação 12 é identificada a produção de alcalinidade durante a desnitrificação.



SHANAHAN E SEMMENS (2015) estudaram a variação da alcalinidade no processo de NDS, e notaram que quando diminuíam a alcalinidade para menos de  $7,14 \text{ mg CaCO}_3$  por mg de  $NH_4^+$ , existia uma queda no valor de pH, desfavorecendo a etapa da nitrificação. Os autores concluíram que a relação estequiométrica da alcalinidade deveria ser obedecida para favorecer a remoção dos compostos nas duas etapas.

### **-Aeração intermitente**

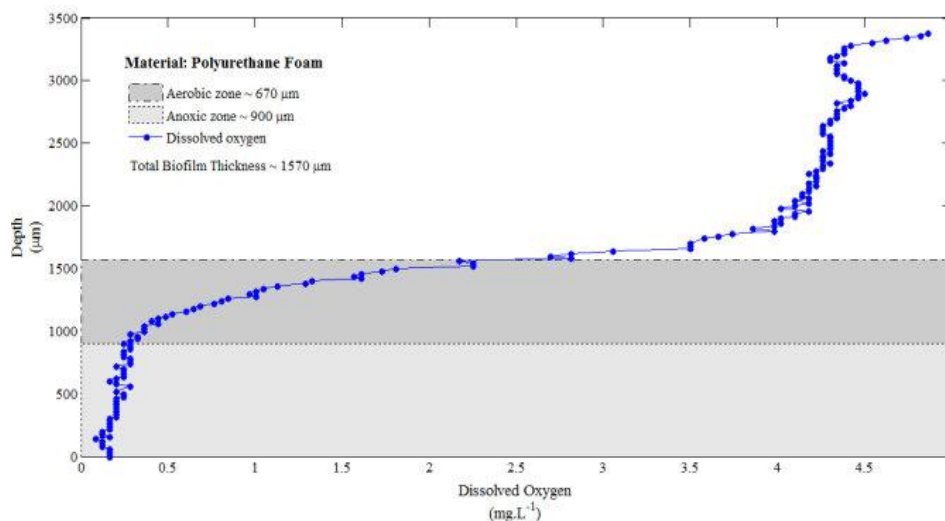
O processo de nitrificação ocorre nas regiões mais externas do meio suporte através da ação de bactérias autotróficas aeróbias nitrificantes, onde irão oxidar o íon amônio a nitrito. Há dois gêneros de bactérias envolvidas na nitrificação, as *Nitrosomonas* e as *Nitrobacter*, que

desenvolvem suas atividades biológicas somente quando existe presença de oxigênio dissolvido, sendo então aeróbias estritas (KUMMER, 2008).

A desnitrificação ocorre nas regiões mais internas da espuma de poliuretano (PU). As bactérias desnitrificantes facultativas com maior predominância no sistema de tratamento são as heterotróficas, por apresentarem maior tempo de retenção celular. O processo de transformação do composto ocorre na ausência de oxigênio molecular e na presença de doadores de elétrons como o nitrito e nitrato, ou seja, em um ambiente anóxico (SOUSA E FORESTI, 1999).

SANTOS (2014) mediu a concentração de OD em diversos pontos da espuma de PU, a medição começou no diâmetro externo e terminou no diâmetro mais interno do suporte. A medida que os micro sensores penetram no meio suporte, aproximando-se do centro do mesmo, a concentração de OD diminui, atingindo na parte mais interna valores inferiores a  $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$  (Figura 2). Com este gradiente de temperatura é possível, em um único ambiente, o desenvolvimento de bactérias aeróbias nas regiões externas do meio suporte, e o desenvolvimento de bactérias anaeróbias nas regiões mais internas.

**Figura 2:** Perfil de OD na espuma de poliuretano usada como material suporte usado no reator de leito estruturado com aeração intermitente.



Fonte: adaptado de SANTOS(2014).

Costuma-se usar aeração intermitente no processo NDS para seja possível a ocorrência de bactérias nitrificantes aeróbias e desnitrificantes anaeróbias. O processo da nitrificação necessita de OD, por ser aeróbio, enquanto a desnitrificação precisa de condições anóxicas, baixo nível de oxigênio (SANTOS et al.; 2016).

As bactérias desnitrificantes heterotróficas facultativas só farão a desnitrificação em ambientes ausentes de oxigênio molecular. Em ambientes com concentração superior a  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  ocorre a inibição da desnitrificação, pois as bactérias passarão a utilizar o oxigênio dissolvido como receptor final de elétrons. Portanto, durante o período sem aeração o nitrito e nitrato servirão como receptores de elétrons para oxidação da matéria orgânica, ocorrendo assim a desnitrificação heterotrófica (SANTOS et al.; 2016; SOUSA E FORESTI, 1999).

As vantagens de utilizar ciclos alternados de aeração e não aeração são a redução do consumo de energia e a facilidade em se manter as concentrações de OD (GUADIE et al., 2014). O processo, comparado a sistemas de aeração contínua, também apresenta melhora na remoção de nitrogênio, gera menor quantidade de lodo e consegue promover a remoção de DQO em cerca de 95% (CAPODICI et al., 2015).

Há vários outros processos de transformação biológica do nitrogênio amoniacal a nitrogênio gasoso, como o ANAMMOX, CANON, OLAND e SHARON.

Como observado, a necessidade de remover nutrientes de efluentes é eminente. Novas tecnologias e processos de tratamentos têm surgido para este propósito, como os biorreatores de estágio único, que reduzem custos de implantação e operacionais (ASADI; ZINATIZADEH; VAN LOOSDRECHT, 2016).

### 3.3.2.2 Reator de leito estruturado

Um dos modelos de reator que têm sido utilizados para processos de NDS é o reator de leito estruturado com aeração intermitente. Estes reatores operam como se fossem filtros biológicos com meio suporte. Possuem a biomassa imobilizada, crescimento aderido, permitindo que as bactérias permaneçam mais tempo dentro do sistema de tratamento, quando comparado com sistema de crescimento disperso, assim tendo um tempo de retenção celular (TRC) maior, mesmo com baixo TDH (MOURA et al., 2012).

Este modelo de reator possui sistemas de fluxo contínuo de alimentação e recirculação do efluente, conseguindo boa eficiência de remoção simultânea de DQO e nitrogênio. O meio suporte mais estudado para este modelo de reator é a espuma de PU. A espuma consegue ser um ótimo apoio para desenvolvimento das bactérias nitrificantes e desnitrificantes, atingindo maior desempenho e estabilidade (BARANA et al., 2013).

Vários pesquisadores vêm usando este modelo de reator de biomassa aderida devido à sua alta eficiência de remoção de DQO e compostos nitrogenados, concomitantemente, em um único compartimento (JIA et al., 2013; BARANA, et al., 2013; MOURA et al., 2012;

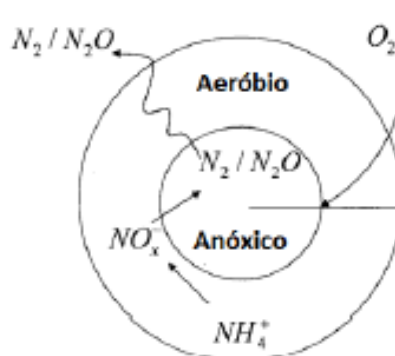
MOUSSAVI; KHAVANIN; SHARIFI, 2011; LIM et al., 2011; DANIEL et al., 2009).

Reatores com biomassa aderida apresentam algumas vantagens quando comparados aos reatores com biomassa em suspensão, como maior concentração de microrganismos, tolerância a impacto de cargas, lodo com maior idade, utilização de áreas construtivas menores e, geralmente, menor volume de lodo gerado (LEYVA-DÍAZ et al., 2013).

Dentre os meios suportes existentes, a espuma de PU vem sendo utilizada por apresentar porosidade elevada, maior concentração de biomassa, boa resistência mecânica e custo relativamente baixo. Pesquisas mostraram que em espumas de PU a biomassa aderida consegue estabelecer zonas aeróbias e anóxicas promovendo nitrificação nas zonas externas e desnitrificação nas zonas internas (LIM et al., 2011; CHU e WANG, 2011; YAN et al., 2016b; GUO et al., 2010).

No biofilme aderido existe um fator importante relacionado ao sistema de NDS, que é o gradiente da concentração de OD em diferentes profundidades do biofilme. A concentração de OD é maior na parte externa, permitindo o desenvolvimento de bactérias nitrificantes aeróbias e ocorrência de nitrificação. Já na parte interna a concentração de OD tende a zero, o que favorece o desenvolvimento de bactérias anaeróbias desnitrificantes e a DQO é removida em ambas as partes da espuma. Na Figura 3 ilustra melhor a situação descrita (MOURA, 2014).

**Figura 3:** Estrutura do biofilme na espuma de PU usada no reator de leito estruturado com aeração intermitente.



Fonte: adaptado de Zheng et al., (2003).

GUO et al. (2010), observaram que quanto menor o diâmetro dos suportes de PU (1, 2 e 3 cm), maior será o favorecimento da nitrificação. Já quanto maior o diâmetro, maior a ocorrência de desnitrificação. Isso acontece porque em suportes com diâmetros maiores há maior volume de ambientes anóxicos, pois a difusão do oxigênio através do biofilme se limita

às camadas externas. Já os suportes com diâmetros menores favorecem a nitrificação devido ao fato de sua área superficial ser maior e, assim, maior a concentração de OD.

### 3.4 Remoção biológica de fósforo

O fósforo presente nas águas residuárias geralmente encontra-se na forma iônica, como fosfato. Nos esgotos sanitários, o fósforo encontra-se como fósforo orgânico, polifosfato e ortofosfato. Nas excretas humanas e de animais predominam o fósforo orgânico, quando o mesmo sofre decomposição são gerados os ortofosfatos, enquanto os polifosfatos tem sua origem geralmente dos detergentes (MARCHETTO, CAMPOS, REALI, 2003).

A remoção biológica do fósforo é uma técnica muito comum, todavia requer que o sistema de remoção apresente zonas aeróbias e anaeróbias para que ocorra a acumulação do fósforo. Na fase aeróbia ou anóxica, os microrganismos acumuladores de polifosfato ou organismos desnitrificantes que acumulam polifosfato, estão captando o ortofosfato a partir do meio líquido para produzir polifosfato intracelular, enquanto nas condições anaeróbias o polifosfato é degradado e o fósforo liberado novamente no meio como ortofosfato. Porém apenas uma parcela do polifosfato armazenado será liberado para a etapa anaeróbica (LU et al., 2016).

Ambos os grupos de microrganismos envolvidos na produção do polifosfato podem realizar a remoção de fósforo, enquanto os microrganismos desnitrificantes que acumulam polifosfato conseguem remover o nitrogênio e fósforo a partir da produção de nitrito ou nitrato. A fonte de carbono pode ser um fator limitante no processo, pois pode aumentar a liberação de fósforo na fase líquida devido à competição dos microrganismos envolvidos na remoção do composto (HE et al., 2017).

### 3.5 Delineamento experimental

Segundo HAALAND (1989), existem três caminhos que podem ser adotados na resolução dos problemas experimentais. No primeiro fixa-se um fator e os níveis são testados um por um, este procedimento é conhecido como “um fator por vez”. Porém esse método é considerado ineficiente, visto que se existirem interações entre as variáveis e não é possível encontrar solução para o problema experimental por não se explorar todo espaço amostral. O segundo método é conhecido como Matriz, onde todas as possíveis combinações são testadas

até se obter uma solução final, esse método explora todo o campo amostral, todavia a desvantagem é que existe um número muito grande de experimentos a serem feitos. O terceiro método é o planejamento estatístico conhecido como Planejamento Experimental Fatorial. Este método emprega um número menor de experimentos, atingindo todo o espaço experimental, podendo-se calcular o erro repetindo-se pelo menos três vezes o ponto central.

Para obter a otimização do processo de nitrificação e desnitrificação, e alcançar o objetivo desejado, a realização do planejamento experimental possibilita avaliar o desempenho do reator com menor quantidade de ensaios e minimizar possíveis erros experimentais. Com o planejamento é possível avaliar os efeitos de mais de um fator, ao mesmo tempo, sobre as respostas, atingindo eficiência na precisão experimental dos dados (SHARMA et al., 2016; DASHAMIRI et al., 2016). A utilização do delineamento experimental possibilita a obtenção de uma superfície de resposta que ajuda a encontrar os efeitos das variáveis respostas sobre o espaço amostral, encontrando a melhor resposta para o experimento (ABBASI; HABIBI, 2016; DE CONTO; GROSSO; GONÇALVES, 2013).

KUMMER et al. (2011) realizaram delineamento composto central rotacional (DCCR) para avaliar a desnitrificação de efluente de abatedouro de tilápia. Nesse estudo os autores avaliaram a influência das variáveis velocidade de agitação (rpm) e relação DQO/N sobre a variável resposta de remoção de nitrito e nitrato. Para as variáveis estudadas, os autores observaram que a agitação do processo não teve efeito significativo no intervalo de 95% de confiança.

MEES et al. (2011) avaliaram a remoção de nutrientes e matéria orgânica de efluente proveniente do abate e industrialização de aves, utilizando planejamento fatorial. As variáveis independentes foram o TDH de 8, 12 e 16 horas e a relação carbono/nitrogênio (C/N) de 3, 6 e 9. Os autores estudaram 20 ciclos de remoção, onde apresentaram eficiência média de remoção de matéria orgânica de 54% e 85% de nitrogênio inorgânico total. Os melhores percentuais de remoção foram com TDH de 12 e 16 horas e relação C/N de 3 a 6.

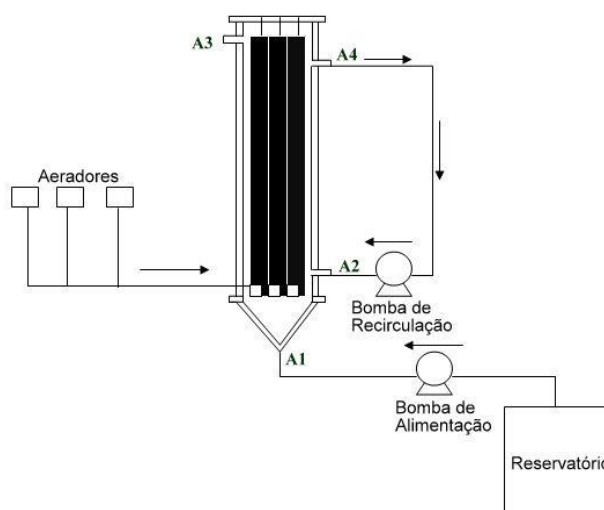
ANDRADE et al. (2010) usaram planejamento fatorial para avaliar a eficiência do processo de nitrificação e desnitrificação em efluente de abatedouro de peixes com elevada concentração de nitrogênio. Os autores testaram a influência da vazão de ar e a concentração de nitrogênio amoniacal inicial. A concentração de nitrato aumentou significativamente com o aumento da vazão de ar.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reator

A pesquisa foi realizada em escala de bancada em um reator de fluxo contínuo, fabricado em acrílico com formato cilíndrico, medindo 80,0cm de altura, 14,5cm de diâmetro interno, 15,5cm de diâmetro externo e volume útil de 8,6L. O reator foi preenchido com 13 cilindros de espuma de PU com 63,0cm de altura e 2,0cm de diâmetro cada um, dispostos longitudinalmente, que serviram de suporte para o desenvolvimento da biomassa (Figuras 4 e 5).

**Figura 4:** Representação esquemática do reator de leito estruturado com aeração intermitente.



Fonte: A autora.

A alimentação do reator era feita pela base inferior (A1) com a ajuda de uma bomba peristáltica e a coleta do efluente tratado era feita no topo (A3). A recirculação (QR) do efluente era feita pela bomba A2. A saída (A4) do efluente para recirculação estava localizada 10cm abaixo da saída A3. Para a recirculação utilizou-se uma bomba de diafragma *Pro Minent Dosiertechnik*, modelo GmbH-69123 e para a alimentação contínua do reator uma bomba peristáltica *Ecoline ISMATEC*.

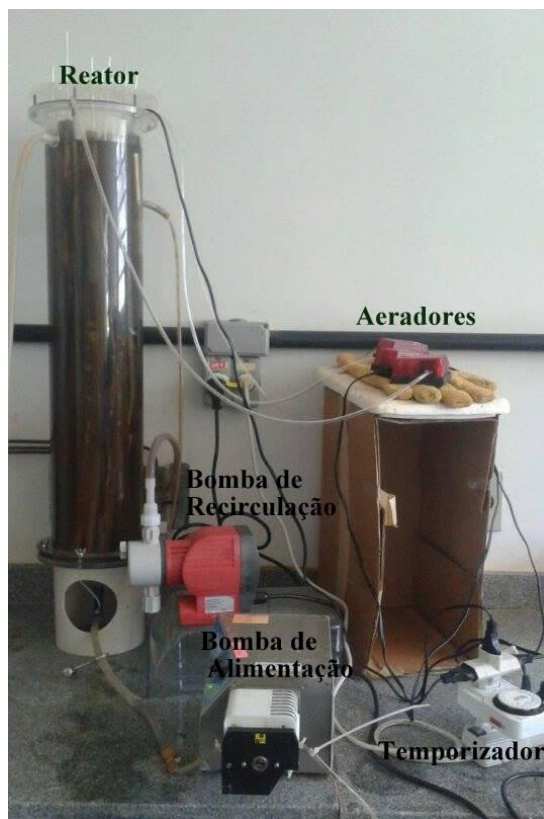
As bases de cálculos de vazão afluente eram feitos a partir dos TDH estipulados e do volume útil do reator. O afluente que era alimentado no reator ficava acondicionado em temperatura ambiente, evitando a diminuição da temperatura no interior do mesmo.

Para o sistema manter-se aerado foram utilizados três compressores de ar comuns de aquário, *ACQUA FLUX série A 01*, conectados a mangueiras de saída de ar providas de



pedras porosas, as quais eram trocadas quando existia desgaste mecânico das mesmas e ficavam localizadas na parte inferior do reator. Os aeradores foram ligados a um temporizador programado para manter em funcionamento durante períodos variados.

**Figura 5:** Fotografia do reator.



Fonte: A autora.

O sistema foi operado durante 180 dias com temperatura mantida em 30 °C com o auxílio de aquecedores de aquário ligados a um termostato.

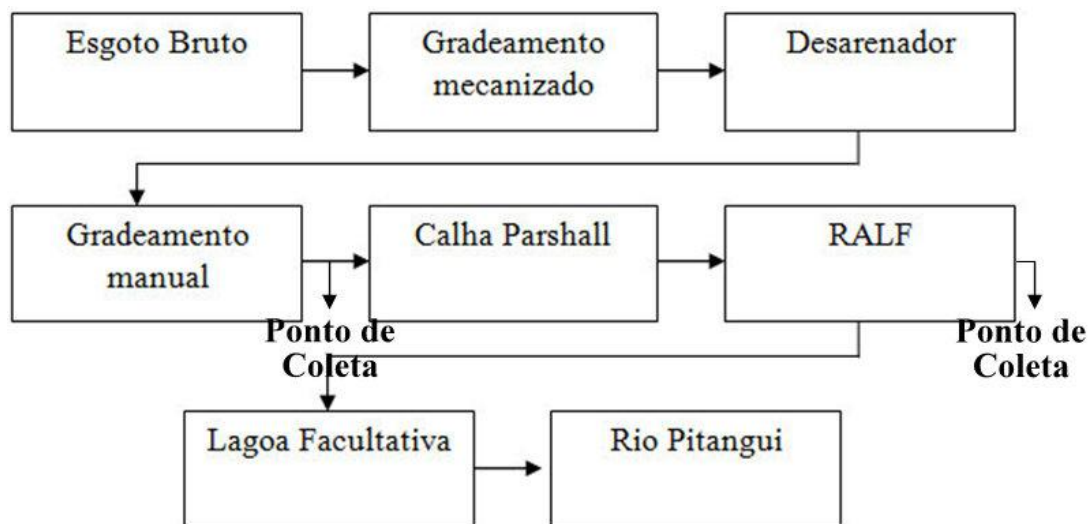
#### 4.2 Substrato

O substrato foi a mistura de esgoto sanitário bruto e efluente de RALF, ambos coletados na Estação de Tratamento de Efluente (ETE) Verde da Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), localizada no município de Ponta Grossa-PR. Esta estação foi projetada para atender aproximadamente 170.000 habitantes, a qual foi projetada para fazer o tratamento de 50% de todo o esgoto coletado no município, sendo a capacidade (vazão) da estação de 300 litros por segundo.

O esgoto sanitário bruto foi coletado após o tratamento preliminar (gradeamento e desarenação) e antes da calha Parshall, conseguindo-se obter o efluente livre de sólidos grosseiros (Fig.6). O efluente do RALF foi coletado na saída do reator.

O afluente desta pesquisa foi escolhido em função dos resultados obtidos com as pesquisas de Oliveira (2016) o qual trabalhou com a mistura de 50% de efluente do RALF e 50% esgoto sanitário bruto, e Leick (2016), que trabalhou apenas com o esgoto sanitário bruto. Analisando-se os resultados obtidos por esses dois pesquisadores, verificou-se que Oliveira (2016) atingiu melhores resultados na remoção de DQO e nitrogênio total em comparação à Leick (2016). Oliveira (2016) justifica seus bons resultados ao fato de que, com a diluição do esgoto bruto com efluente de RALF, há redução na DQO de entrada favorecendo, assim, tanto o crescimento de bactérias autotróficas nitrificantes, quanto o de heterotróficas desnitrificantes. Frente a esses resultados, optou-se, neste experimento, por se trabalhar com afluente composto pela mistura de 50% esgoto sanitário bruto e 50% efluente do RALF.

**Figura 6:** Fluxograma da Estação de Tratamento de Esgoto – ETE Verde.



Fonte: A autora.

As coletas do substrato eram realizadas às segundas-feiras às 9 horas. Após coletados, as amostras eram acondicionadas em recipientes de polipropileno, com capacidade variando entre 05 e 20 litros, e armazenados à -18°C.

### 4.3 Meio suporte

O reator foi preenchido com meio suporte de espuma de poliuretano, sendo essa modelada longitudinalmente em formato cilíndrico. O diâmetro mede 2,5cm e o comprimento de 63cm. Para o preenchimento do reator foram utilizados 13 cilindros de espuma de PU, sendo o mesmo fixado na base e topo do reator. As características da espuma estão descritas na Tabela 1.

**Tabela1:** Características da Espuma de Poliuretano usado como meio suporte do reator de leito estruturado com aeração intermitente.

Características	Espuma de Poliuretano
Forma	Cilíndrica
Densidade (g.L <sup>-1</sup> )	22
Porosidade da espuma (%)	92
Diâmetro (cm)	2,5
Altura (cm)	63

Fonte: Adaptado de Moura, 2014.

Na Figura 7 está apresentada a fotografia das espumas utilizadas já inoculadas.

**Figura7:** Foto dos cilindros de espuma já inoculados.



### 4.4 Análises físico-químicas

Para caracterização do substrato e acompanhamento do processo foram realizadas análises de pH, alcalinidade, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), Nitrogênio amoniacal(N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), Nitrogênio na forma de nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), Nitrogênio na forma de nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Fósforo (PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>), Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF), Sólidos Totais Voláteis (STV), Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Fixos (SSF) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV). Todas as análises, com exceção da determinação de alcalinidade e nitrato, foram realizadas de acordo com método descrito no *Standard Methods for the Evaluation of Water and Wastewater* (APHA, 2005). A determinação de alcalinidade foi realizada segundo método descrito por Ripley et al. (1986), e

a de nitrato segundo o descrito por Cataldo(1975). Na Tabela 2 estão descritas as metodologias do *Standard Methods for the Evaluation of Water and Wastewater* utilizadas.

**Tabela 2:** Análises físico-químicas realizadas no experimento de acordo com o método descrito em *Standard Methods for the Evaluation of Water and Wastewater*.

Parâmetro/Unidade	Método	Número	Frequência de análise/semana
pH	Potenciométrico	4500H+ B	5
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	Colorimétrico	5220 D	3
NTK (mg.L <sup>-1</sup> )	Micro-Kjeldahl	4500-NorgC	2
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	Titulométrico	4500-NH <sub>3</sub> C	3
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	Cromatografia iônica	4500-NO <sub>2</sub> B	5
P-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	Colorimétrico	2540- P	1*
ST (mg.L <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	2540	1
STF (mg.L <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	2540	1
STV (mg.L <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	2540	1
SST (mg.L <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	2540	1
SSF (mg.L <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	2540	1
SSV (mg.L <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	2540	1

Fonte: A autora. \*Análise realizada sempre no último dia de cada ensaio.

Na Tabela 3, são apresentados os valores médios da caracterização do afluente utilizado no presente projeto (esgoto sanitário bruto + efluente de RALF). Para as amostras de DQO, NTK e N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> eram feitos testes em duplicatas para minimizar os possíveis erros, melhorando a precisão dos valores e garantido maior segurança nos resultados encontrados. Os valores de alcalinidade afluente foram medidos após a correção da mesma com bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>).

**Tabela 3:** Caracterização dos lotes de afluente utilizados no presente projeto.

Ensaio	DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	NTK (mg.L <sup>-1</sup> )	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	Alcalinidade (mg.L <sup>-1</sup> )
1	167±47	41±7	22±2	6,9±0,2	160±33
2	166±54	60±17	31±6	7,2±0,2	205±11
3	139±21	36±9	24±1	6,8±0,2	113±56
4	164±100	37±11	28±4	7,1±0,2	156±27
5	206±14	75±16	46±5	6,8±0,2	215±20
6	166±38	53±13	36±13	7,1±0,2	174±59
7	189±110	45±13	19±8	7,0±0,2	143±20
Média	171±21	50±14	29±9	6,9±0,1	166±35

Fonte: A autora.

#### 4.5 Cálculo da eficiência do processo

Para realizar a avaliação de eficiência do processo foram realizados cálculos que serão baseados no valor encontrado no início e no final do tratamento (Equação 13).

$$E = \frac{Ca - Ce}{Ca} \times 100 \quad (13)$$

Em que:

E = eficiência de remoção (%)

Ca = concentração afluenta (mg.L<sup>-1</sup>)

Ce = concentração do efluente (mg.L<sup>-1</sup>)

Para o cálculo de eficiência de remoção de nitrogênio total, nitrificação e desnitrificação foram usadas as Equações 14, 15 e 16, respectivamente.

$$NT = \frac{NTKa - NTKe - N.\text{nitrito} - N.\text{nitrito}}{NTKa} \times 100 \quad (14)$$

$$\text{Nitrificação} = \frac{NTKa - NTKe}{NTKa} \times 100 \quad (15)$$

$$\text{Desnitrificação} = \frac{NTKa - NTKe - N.\text{nitrito} - N.\text{nitrito}}{NTKa - NTKe} \times 100 \quad (16)$$

Em que:

NT = nitrogênio total (%);

Nitrificação (%);

Desnitrificação (%);

NTKa = Nitrogênio Total Kjeldahl afluenta (mg.L<sup>-1</sup>)

NTKe = Nitrogênio Total Kjeldahl efluente (mg.L<sup>-1</sup>)

N.nitrito = nitrogênio na forma de nitrito (mg.L<sup>-1</sup>)

N.nitrato = nitrogênio na forma de nitrato (mg.L<sup>-1</sup>)

#### 4.6 Perfil de remoção de DQO, nitrogênio e fósforo

Para verificar o comportamento do reator com aeração intermitente na remoção de DQO, nitrogênio e fósforo total, foi realizado no último dia de cada ensaio coletas abrangendo

2 ciclos de aeração e não aeração, totalizando 360 minutos de operação e monitoramento. As coletas eram retiradas do reator nos últimos minutos de cada ciclo (aerando e não aerando), conseguindo dessa maneira encontrar o comportamento do reator nas duas fases. As amostras para análises eram coletadas de hora em hora para determinação de DQO,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e P-total.

#### 4.7 Planejamento fatorial e análise estatística

Para as condições experimentais desta dissertação, foi utilizado planejamento fatorial com esquema  $N^K$  de  $2^2$ , em que N representa o número de níveis e K o número de fatores envolvidos no experimento. Foram obtidos 2 níveis, o mais alto (+1), o mais baixo (-1) e o ponto central (ponto médio) com três repetições, resultando dessa maneira em um experimento com 7 ensaios. A duração de cada ensaio ficou condicionada à obtenção do estado estacionário. Assim, os ensaios foram realizados até que os valores de remoção de nitrito e nitrato se mantivessem constantes.

Considerou-se estado estacionário para cada ensaio a situação em que havia pequena variação entre os resultados obtidos.

Os fatores utilizados foram tempo de aeração, com valor máximo de 90 minutos e mínimo de 60 minutos, completando ciclos de 180 minutos, e TDH, com valor máximo de 12 horas e mínimo 8 horas. A vazão de alimentação foi calculada a partir do volume útil do reator com o TDH usado em casa experimento, com isso resultou em valores de vazões de 1,07, 0,86 e 0,71L/h.

Na Tabela 4, encontram-se os valores de parâmetros adotados em cada ensaio. Para este fatorial foi utilizado o *Software Statistic 7.0*.

**Tabela 4:** Planejamento fatorial  $2^2$  usando variáveis codificadas e reais.

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Tempo sem aeração (min)
	TDH	Aeração	TDH (h)	Tempo de Aeração (min)	
1	+1	+1	12	90	90
2	+1	-1	12	60	120
3	-1	+1	8	90	90
4	-1	-1	8	60	120
5 (C)	0	0	10	75	105
6 (C)	0	0	10	75	105
7 (C)	0	0	10	75	105

Fonte: A autora. (C): Ponto central.

Para as respostas nitrificação, desnitrificação, remoção de NT e remoção de DQO foi utilizado um programa computacional para verificar os possíveis efeitos e interações causados pelos fatores TDH e tempo de aeração. Para avaliação dos demais parâmetros: remoção de NTK, remoção de  $\text{NH}_4^+$ , remoção de  $\text{NO}_2^-$  e remoção de  $\text{NO}_3^-$ , foi feito teste de normalidade para verificar se os dados apresentavam distribuição normal e testes de variância foram realizados para verificar a existência de diferença estatística entre os ensaios. Na ocorrência de diferença significativa foi realizado o teste de Tukey, sempre levando em consideração o nível de significância de 95% ( $p\text{-valor} \leq 0,05$ ).

#### 4.8 Validação dos modelos matemáticos preditivos

Após a realização experimental dos 7 ensaios, foi realizado um ensaio para confirmação do processo de tratamento com base nos dados encontrados de remoção de nitrogênio total e nitrificação. Para a validação dos modelos utilizou-se TDH de 9 horas e tempo de aeração de 60 minutos.

#### 4.9 Condução do experimento

O reator utilizado nesta pesquisa já vinha sendo operado para tratamento de esgoto sanitário há cerca de dois anos, portanto para o início desta pesquisa não precisou ser inoculado. Quando começou a ser utilizado, em agosto de 2013, OLIVEIRA (2016), o reator foi inoculado com lodo proveniente do sistema de lodos ativados da ETE-Belém da Sanepar localizada no município de Curitiba- PR.

Neste projeto o reator foi operado durante 180 dias com alimentação contínua. O afluente tinha sua alcalinidade corrigida com bicarbonato de sódio para que tivesse uma relação alcalinidade/NTK sempre igual a  $3,57\text{mgCaCO}_3/\text{mgNTK}$  removido.

Os dados coletados para o cálculo da eficiência do reator eram obtidos após se atingir o estado estacionário. No último dia de cada ensaio, procedeu-se à coleta de amostras em intervalos de uma hora, durante um período de seis horas para avaliar os períodos de nitrificação e desnitrificação.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão discutidos os resultados encontrados durante a pesquisa em laboratório e respectivas análises estatísticas.

### 5.1 Escolha dos fatores e níveis utilizados no experimento

A primeira etapa do experimento teve como objetivo definir os fatores e níveis estudados, garantindo que os valores estipulados pudessem satisfazer às demandas apresentadas pelas empresas de saneamento: atendimento aos padrões de lançamento e baixo custo de operação. Para se obter menores custos de operação, optou-se por utilizar menores TDHs e baixos tempos de aeração.

Depois dessas demandas foram estipulados os TDHs de 8, 10 e 12h e tempos de aeração de 60, 75 e 90min, em ciclos de operação de 180 minutos.

Outro fator que poderia ter sido variado era a razão de recirculação. Porém, analisando-se os resultados obtidos por Oliveira (2016), que utilizou o mesmo reator e razão de recirculação igual a 1, 2 e 3 vezes, observou-se que os melhores níveis de remoção de nitrogênio, de 65%, foram obtidos com razão de recirculação igual 2. Assim, este parâmetro foi fixado em 2.

### 5.2 Remoção de DQO

A Secretaria de Meio Ambiente do Estado do Paraná decretou, por meio da SEMA 021/2009, que efluentes das ETEs somente poderão ser lançados em corpos hídricos se os mesmos possuírem DQO máxima de  $225\text{mg.L}^{-1}$ . Entretanto, cada ETE pode ter seu limite máximo modificado através de portarias municipais que consideram a capacidade de autodepuração do corpo hídrico receptor, tornando o padrão de lançamento mais restritivo.

A ETE Verde, por exemplo, onde foi coletado o esgoto sanitário utilizado no presente experimento, deve atender aos padrões descritos na portaria municipal nº 1304/2007, da Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Estado do Paraná (SUDERHSA), que determina o valor limite de  $125\text{mg.L}^{-1}$  como padrão de lançamento para DQO.



Observa-se que todos os valores de DQO obtidos atendem aos padrões de lançamento estipulados pela portaria 1304/2007 do município de Ponta Grossa, variando de 18 a 59mg.L<sup>-1</sup> (Tabela 5).

**Tabela 5:** Duração de cada ensaio, com seus respectivos TDH e tempo de aeração, caracterização do afluente, efluente e eficiência de remoção de DQO.

Ensaio	TDH (h)	Aeração (min)	Duração (d)	DQO (mg.L <sup>-1</sup> )		Remoção de DQO (%)
				Afluente	Efluente	
1	12	90	21	166±47	38±28	78 <sup>ab</sup>
2	12	60	11	165±54	36±24	74 <sup>ab</sup>
3	8	90	14	138±20	37±24	73 <sup>ab</sup>
4	8	60	18	242±120	18±11	92 <sup>a</sup>
5	10	75	15	206±14	54±20	75 <sup>ab</sup>
6	10	75	22	166±38	59±19	64 <sup>b</sup>
7	10	75	16	189±109	43±13	77 <sup>ab</sup>
Média				181±34	40±13	76±8

Fonte: A autora.

O monitoramento da vazão de alimentação do reator foi realizado durante todo o período operacional do reator. A cada coleta do efluente, era feito o ajuste da vazão com relação ao volume útil (8,6L) e ao TDH estipulado, quando necessário.

Reatores com NDS costumam apresentar elevada eficiência de remoção de DQO devido ao fato de esta ser removida tanto na etapa aeróbia quanto na anóxica. O excesso de DQO pode levar ao crescimento excessivo de bactérias heterotróficas aeróbias e isso fará com que elas consumam a DQO presente. Já durante a etapa anóxica, bactérias heterotróficas desnitrificantes também utilizam a DQO como fonte de carbono.

Os valores de eficiência de remoção de DQO encontrados mostram que durante os 7 ensaios a remoção foi superior a 64%. Realizando o teste estatístico ao nível de significância de 95% ( $p \leq 0,05$ ), foi verificado que não houve diferença estatística entre os ensaios para remoção de DQO. Analisando-se os resultados apresentados, pode-se supor que, no intervalo de valores estudados, os fatores TDH e tempo de aeração não apresentaram efeito significativo sobre a remoção de DQO. Este resultado se deve ao fato de que em um processo NDS, com períodos aeróbios e não aeróbios, a DQO é removida tanto por bactérias heterotróficas aeróbias quanto anaeróbias. Na presença de OD, as bactérias heterotróficas aeróbias têm velocidade de consumo de substrato mais alta, e assimilam a DQO rapidamente. Em um ambiente anóxico, na ausência de OD livre, bactérias heterotróficas desnitrificantes

também agem, utilizando o nitrato como acceptor final de elétrons e a DQO como fonte de carbono. Portanto, sistemas de NDS apresentam elevada eficiência de remoção de DQO.

JIA et al.(2013) avaliaram a NDS para tratamento de água residuária sintética e observaram que a DQO foi facilmente removida com TDH de 6h, 90min sem aeração e 180min com aeração. A DQO afluente e efluente foi, respectivamente, de 373mg.L<sup>-1</sup> e 25,9mg.L<sup>-1</sup>, apresentando eficiência de remoção de DQO de 93%. A eficiência de remoção citada foi semelhante a encontrada no ensaio 4 onde apresentou TDH de 8h, tempo de aeração de 60 minutos.

CORREA et al. (2016) utilizaram um reator de leito estruturado com aeração intermitente (4h com aeração e 2h sem aeração) e TDH de 16h para tratar esgoto sanitário com DQO afluente média de 367±152mg.L<sup>-1</sup>. Os autores obtiveram média de remoção de DQO de 88±4%.

MOURA(2011) utilizou o mesmo modelo de reator para avaliar o tratamento de água residuária sintética, em TDH de 8, 10 e 12 h, sendo 2h com aeração e uma hora sem aeração. O autor encontrou maior eficiência de remoção de DQO, de 91%, com TDH de 12h. O autor também observou queda da eficiência na remoção de DQO com menores TDHs, e associou essa queda à diminuição da eficiência de nitrificação. Pois, segundo o autor, a redução da nitrificação significa menor geração de nitrito e nitrato e, portanto, menor atividade das bactérias heterotróficas desnitrificantes, devido à diminuição de receptores de elétrons para as mesmas.

### 5.3 Remoção de nitrogênio

Na Tabela 6, encontram-se os valores médios das diferentes formas de nitrogênio encontradas no afluente e efluente do reator obtidos em cada ensaio.

**Tabela 6:** Concentração dos compostos nitrogenados presentes no afluente e efluente do reator, nos diferentes ensaios estudados.

Ensaio	Afluente (mg.L <sup>-1</sup> )		Efluente (mg.L <sup>-1</sup> )			
	NTK	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NTK	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1	45±7 <sup>b</sup>	22±2 <sup>d</sup>	7±6 <sup>ab</sup>	1,2±0,9 <sup>b</sup>	0,2±0,4 <sup>b</sup>	2,2±0,1 <sup>c</sup>
2	60±17 <sup>ab</sup>	31±6 <sup>bc</sup>	8±4 <sup>a</sup>	1,0±0,8 <sup>b</sup>	1,1±0,8 <sup>ab</sup>	2,3±0,2 <sup>b</sup>
3	36±9 <sup>b</sup>	24±1 <sup>cd</sup>	3±2 <sup>ab</sup>	0,6±0,9 <sup>b</sup>	0,7±0,4 <sup>b</sup>	2,1±0,1 <sup>c</sup>
4	37±11 <sup>b</sup>	28±3 <sup>bcd</sup>	1±1 <sup>b</sup>	1,3±0,9 <sup>b</sup>	0,8±0,4 <sup>b</sup>	2,0±0,1 <sup>c</sup>
5	75±16 <sup>a</sup>	46±5 <sup>a</sup>	5±2 <sup>ab</sup>	3,0±2,1 <sup>ab</sup>	2,0±1,2 <sup>a</sup>	2,5±0,2 <sup>a</sup>
6	53±13 <sup>ab</sup>	36±13 <sup>b</sup>	5±4 <sup>ab</sup>	4,7±6,0 <sup>a</sup>	2,2±1,8 <sup>a</sup>	2,2±0,1 <sup>c</sup>
7	45±13 <sup>b</sup>	19±8 <sup>d</sup>	4±3 <sup>ab</sup>	0,4±0,4 <sup>b</sup>	1,0±0,6 <sup>b</sup>	2,1±0,1 <sup>c</sup>
Média	50±14	29±9	5±2	1,7±1,5	1,1±0,7	2,2±0,2

Fonte: A autora.

Na Tabela 7, estão expressas as eficiências de remoções de NT, nitrificação e desnitrificação, juntamente com a relação DQO/NTK.

**Tabela 7:** Eficiência de remoção de NT, eficiência de nitrificação e desnitrificação, expresso em porcentagem com média e desvio padrão geral, juntamente com a média da relação DQO/NTK.

Ensaio	NT (%)	Nitrificação (%)	Desnitrificação (%)	Relação DQO/NTK
1	76 <sup>c</sup>	83±4,9 <sup>d</sup>	93 <sup>a</sup>	4,1±1,1 <sup>a</sup>
2	81 <sup>bc</sup>	87±4,0 <sup>cd</sup>	93 <sup>a</sup>	2,9±1,2 <sup>a</sup>
3	84 <sup>ab</sup>	90,7±4,5 <sup>abc</sup>	91 <sup>a</sup>	3,4±0,4 <sup>a</sup>
4	88 <sup>a</sup>	96±2,1 <sup>a</sup>	91 <sup>a</sup>	4,7±2,6 <sup>a</sup>
5	86 <sup>a</sup>	94±6,9 <sup>ab</sup>	93 <sup>a</sup>	2,8±0,3 <sup>a</sup>
6	82 <sup>ab</sup>	91±3,4 <sup>ab</sup>	91 <sup>a</sup>	3,1±0,7 <sup>a</sup>
7	84 <sup>ab</sup>	90,2±4,3 <sup>bc</sup>	93 <sup>a</sup>	4,5±3,0 <sup>a</sup>
Média	83±4	90±4	92±1	3,6±0,7

Fonte: A autora.

Analisando-se as Tabela 6 e 7, observa-se a elevada eficiência de nitrificação e desnitrificação em todos os ensaios, e, portanto, elevada remoção de NT. Estatisticamente não houve diferença significativa na eficiência de remoção de NT entre os ensaios 3, 4, 5, 6 e 7, na nitrificação foi observada maior eficiência no ensaio 4 com menor TDH e tempo e aeração, já na desnitrificação e relação média de DQO/NTK não houve diferença entre os ensaios.

Avaliando a eficiência de remoção de NT e nitrificação, nota-se que quanto maior a taxa de nitrificação, maior a remoção de NT, podendo-se supor que a etapa limitante na remoção de nitrogênio foi a nitrificação. Este fato pode ser explicado devido à concorrência entre bactérias heterotróficas aeróbias, responsáveis pela remoção da DQO, e as autotróficas nitrificantes, pois as mesmas competem pelo oxigênio e espaços no biofilme. Como as heterotróficas aeróbias têm maior velocidade de crescimento que as autotróficas nitrificantes, elas conseguem ocupar o biofilme mais rapidamente.

Em todos os ensaios foi possível observar eficiência de desnitrificação superior a 90%, resultando em baixas concentrações de nitrito e nitrato no efluente. Outro fato que pode ser observado foi que a DQO não agiu como fator limitante na desnitrificação. Concluindo que a concentração de matéria orgânica presente no afluente foi suficiente para as bactérias desnitrificantes realizarem o processo.

Caso seja considerado o padrão de lançamento de efluentes para empresas, disposto na Resolução CONAMA 430/2011, onde o valor máximo estabelecido para nitrogênio amoniacal

total é de  $20\text{mg.L}^{-1}$ , qualquer uma das condições aqui utilizadas teria atendido ao determinado. O ensaio que gerou efluente com maior teor de nitrogênio amoniacal foi o ensaio 6, com  $4,7\text{mg.L}^{-1}$ , cujas condições de operação foram TDH de 10 horas e aeração de 75 minutos. Já entre os ensaios 1, 2, 3, 4, 5 e 7, não houve diferença estatística entre os resultados com  $p\text{-valor} \leq 0,05$ . Assim, poderia se escolher como condição operacional do reator as condições utilizadas no ensaio 4, com menor TDH, de 8h, e menor tempo de aeração de 60 minutos. Menor TDH significa menor custo de implantação do sistema, e menor tempo de aeração resulta em menor custo de operação do sistema.

Na literatura têm sido reportados diversos trabalhos com reator de leito estruturado com aeração intermitente, o mesmo utilizado nesta pesquisa. A seguir serão citados alguns autores que utilizaram o mesmo modelo de reator com diferentes TDH e tempo de aeração, mostrando resultados satisfatórios na remoção conjunta de DQO e nitrogênio de diversos tipos de afluentes.

BARANA et al. (2013), trabalharam com efluente de UASB de um abatedouro de frango, TDH de 24 horas e diferentes tempos de aeração: aeração contínua, 4h de aeração e 2h sem aeração, 2h de aeração e 1h sem aeração, 1,5h com aeração e 1,5h sem aeração, e 1h com a aeração e 2h sem aeração. Os melhores resultados de remoção de NT, de 62%, foram obtidos com 1h com aeração e 2 horas sem aeração. Nestas condições, com afluente com DQO de  $418\text{mg.L}^{-1}$ , NTK de  $169\text{mg.L}^{-1}$  e  $\text{N-NH}_4^+$  de  $112\text{mg.L}^{-1}$ , obteve-se efluente com DQO de  $22\text{mg.L}^{-1}$ , NTK de  $6,4\text{mg.L}^{-1}$ ,  $\text{N-NH}_4^+$  de  $6,4\text{mg.L}^{-1}$  e  $\text{N-NO}_3$  de  $58\text{mg.L}^{-1}$ .

CORREA et al. (2016) trabalhando com esgoto sanitário em mesmo modelo de reator, mas com TDH de 16 horas, aeração intermitente de 4 horas aerando e 2 horas sem aeração, observaram eficiência de nitrificação de  $70 \pm 21\%$  e desnitrificação de  $70 \pm 20\%$ .

WOSIACK et al. (2015), usando mesmo modelo de reator, mas tratando efluente de fábrica de ração e usando TDH de 24h e aeração contínua, obtiveram taxas de remoção de NT de 79%, nitrificação de 100% e desnitrificação de 79%. Os autores comprovaram com esses resultados a existência de regiões aeróbias e anóxicas na espuma de PU, que possibilitaram a ocorrência de desnitrificação mesmo com aeração contínua.

Trabalhando com sistema NDS, porém alimentado com esgoto sintético e aeração intermitente de 2h aerando e 1h não aerando, MOURA et al. (2012) analisaram 3 diferentes TDHs, de 12, 10 e 8h, e observaram remoção de NT de 82%, 45% e 49%, respectivamente. Nota-se que os resultados não tiveram o mesmo perfil do apresentado nesta dissertação. Provavelmente, o melhor desempenho do reator alimentado com esgoto sanitário real, pode ser explicado pelo fato de o esgoto sintético não ser um meio tão rico quanto o real. Assim, o

esgoto sanitário real, talvez, apresente nutrientes que favoreçam o crescimento de microrganismos e, assim, promovem maior eficiência do reator.

LI et al. (2008) avaliaram um reator em batelada sequencial com aeração intermitente para o tratamento de efluente de abatedouro. As condições de operação foram TDH de 8h e aeração de 50min seguidos de 50min sem aeração. Os autores obtiveram eficiência de remoção de DQO e NT, em média, de 96%.

SANTOS et al. (2016) trabalharam com o mesmo modelo de reator desta dissertação para avaliar a remoção de DQO e NT. Utilizaram água residuária sintética com diferentes relações C/N, de 9,7; 7,6; 2,9 e 2,9. OTDH foi fixo em 11,2 horas e aeração foi intermitente, 2h aerando e 1h em aeração. Obtiveram remoção mínima de NT de 63% e máxima de 84%, e remoção média de DQO de 95% em todas as condições empregadas. Os valores encontrados indicam a viabilidade deste modelo de reator para remoção conjunta de DQO e NT.

LEICK (2016) também trabalhando com reator de leito estruturado e aeração intermitente, tratou esgoto sanitário em reator de leito estruturado, com TDH fixo de 12h, tempo de aeração de 180, 90 e 60min em ciclos de 180min, e razão de recirculação igual a 1, 2 e 3. Percebeu que a remoção de NT foi proporcional a razão de recirculação, com remoção máxima de 55%, com razão de recirculação igual a 3. A remoção de DQO variou entre 69% e máxima de 89%, e não se correlacionou com a razão de recirculação.

OLIVEIRA (2016), utilizando mesmo modelo de reator e condições operacionais de LEICK (2016), porém com afluente composto por esgoto sanitário e efluente de RALF na proporção de 1:1 (v/v), encontrou eficiência de NT e DQO superior a 70 e 66%, respectivamente. Observa-se que a eficiência de remoção de NT obtida por OLIVEIRA (2016) foi maior que a obtida por LEICK (2016), fato atribuído ao diferente afluente empregado, já que as demais condições foram semelhantes.

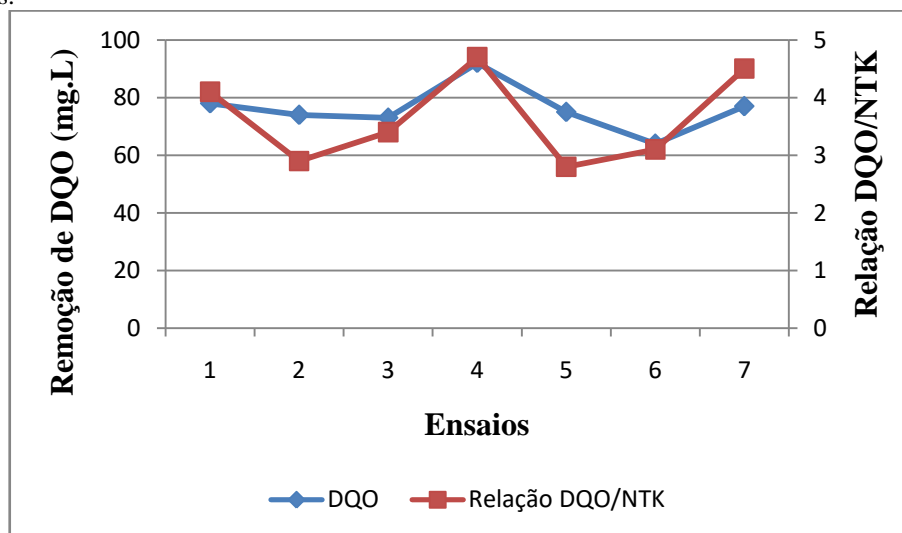
A elevada remoção de NT obtida em todos os ensaios pode ser atribuída ao fato de o meio suporte de poliuretano possibilitar a ocorrência de ambientes aeróbios e anóxicos em diferentes profundidades dos cilindros de espuma. Assim, nas regiões mais externas, onde ocorre difusão de OD, há ocorrência da nitrificação, pois há presença de oxigênio e, portanto, bactérias aeróbias nitrificantes. Nas regiões mais profundas, onde o oxigênio não consegue se difundir, prevalece a ação das bactérias heterotróficas facultativas desnitrificantes, que consomem a DQO e fazem a redução do nitrito e nitrato a nitrogênio gasoso.

Para a ocorrência da NDS, a relação C/N é um parâmetro importante, pois é necessária fonte de carbono para ocorrência da remoção de nitratos pela via heterotrófica. Nesta pesquisa

a fonte de carbono era a que estava disponível no afluente, não sendo acrescentada fonte externa no tratamento.

Pode-se observar que a eficiência de remoção de DQO aumentou a medida que a relação DQO/NTK aumentava (Figura 8), chegando a 92% com DQO/NTK acima de 4,5.

**Figura 8:** Variação da relação DQO/NTK afluente em função da eficiência de remoção de DQO nos 7 ensaios experimentais.

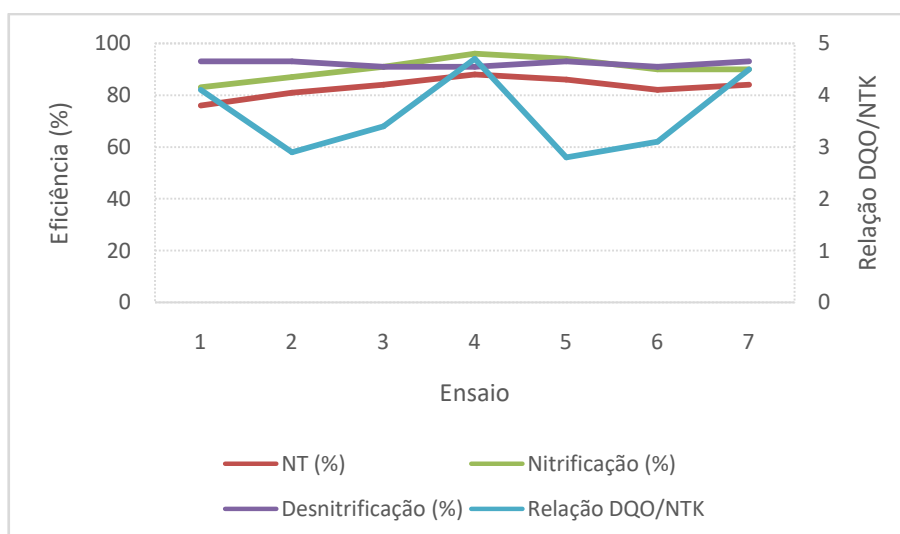


Fonte: A autora.

Segundo LIU et al. (2010), a relação DQO/NTK mais elevada pode resultar em maior remoção de NT, pois quanto mais fonte de carbono for adicionada, maior será a taxa de desnitrificação, pois favorecerá as bactérias heterotróficas desnitrificantes. Porém, alguns autores como SCHMIDT et al. (2003), MOURA et al. (2012), SANTOS et al. (2016), o excesso de matéria orgânica, ou seja, relação DQO/NTK muito elevada, também pode desfavorecer os processos de nitrificação e, assim, reduzir a eficiência de remoção de NT. Segundo os mesmos autores, a explicação é que haveria competição por oxigênio e matéria orgânica entre bactérias heterotróficas aeróbias e autotróficas nitrificantes, e, sendo as primeiras mais eficientes na conversão de substrato à energia, elas dominariam o processo.

Porém, neste trabalho, não foi possível correlacionar DQO/NTK e eficiência de nitrificação, desnitrificação e remoção de NT (Figura 9).

**Figura 9:** Eficiência de nitrificação, desnitrificação e remoção de NT em função da relação DQO/NTK.



Fonte: A autora.

Como pode ser observado, a relação DQO/NTK não é elevada, o que pode favorecer o desenvolvimento de bactérias nitrificantes e, também, o de bactérias desnitrificantes. Quando a concentração de matéria orgânica afluyente é muito alta, bactérias heterotróficas aeróbias, de crescimento rápido, prevalecem sobre as autotróficas aeróbias nitrificantes e, assim, consomem o OD que as nitrificantes necessitariam para transformar nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato, diminuindo a eficiência de nitrificação. Além disso, essas mesmas heterotróficas também consumiriam a maior parte da DQO necessária para as heterotróficas desnitrificantes, diminuindo-se, assim, também a eficiência de desnitrificação (SCHMIDT et al., 2003).

ZHANG et al. (2015b) mostraram que pode existir problemas durante o processo de NDS caso haja presença de nitrato em excesso. Esse acúmulo faria com que o nitrito se acumulasse durante o NDS. Nesta pesquisa não existiu acúmulo visto que as concentrações finais de nitrato  $2,2 \pm 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  e nitrito  $2,1 \pm 0,7 \text{ mg.L}^{-1}$  mantiveram-se sempre baixas.

KUMMER et al. (2011) avaliaram a adição de uma fonte externa de carbono na fase anóxica de um reator tratando efluente de uma lagoa anaeróbia de indústria de abate de tilápia. O reator foi operado com TDH de 24h. Constataram que quanto maior a relação C/N, menor foi remoção de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ . Os autores concluíram que o fato pode ter ocorrido devido ao crescimento de bactérias heterotróficas aeróbias que competiram com as heterotróficas desnitrificantes facultativas pela fonte de carbono.

ZHANG et al. (2015b) obtiveram resultado diferente. Avaliando a relação C/N de 5, 10, 15, 20 e 30 na etapa da desnitrificação em um processo NDS, observaram que quanto

maior a relação C/N, maior foi a eficiência de remoção de  $\text{NO}_3^-$ . Obtiveram, para relação C/N de 5 e 30, remoção de  $\text{NO}_3^-$  de 71% e 98%, respectivamente, e de 27% e 100%, respectivamente, de  $\text{NO}_2^-$ .

HSIEH; TSENG; CHANG(2003) trabalharam com água residuária sintética e diferentes concentrações de metanol, de 5 a  $30\text{g.L}^{-1}$ , como fonte externa de carbono para desnitrificação. Os autores notaram que a eficiência da desnitrificação aumentava conforme aumentava a concentração de carbono, variando de 24,3% para 79,0%. Além disso, mesmo com a elevada concentração de carbono, a nitrificação foi eficiente, mantendo-se entre 93,7% a 98,3%.

Na Tabela 8 estão apresentados os valores estatísticos da análise de remoção de nitrogênio total, ao nível de significância de 95%, ou seja,  $p \leq 0,05$ .

**Tabela 8:** Efeitos e coeficientes estimados para remoção de NT e nitrificação (%).

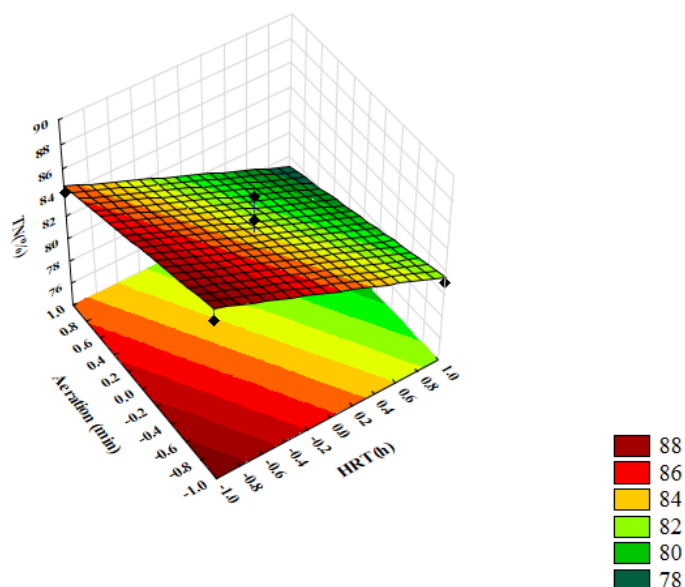
Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t-valor	p-valor	- 90%	+ 90%
<b>Remoção de NT (%) - <math>R^2 = 0.85</math>; <math>R^2_{aju} = 0.78</math>; p-valor (modelo) = &lt; 0.05</b>						
Média	83.00	0.69	119.53	<0.01	81.52	84.48
(1)TDH	-3.75	0.92	-4.08	0.02	-5.71	-1.79
(2)Aeração	-2.25	0.92	-2.45	0.07	-4.21	-0.29
p-valor (falta de ajuste)	0.59					
<b>Nitrificação (%) - <math>R^2 = 0.83</math>; <math>R^2_{aju} = 0.75</math>; p-valor (modelo) = &lt; 0.05</b>						
Média	90.29	0.82	109.81	<0.01	88.53	92.04
(1)TDH	-4.25	1.09	-3.91	0.02	-6.57	-1.93
(2)Aeração	-2.25	1.09	-2.07	<0.10	-4.57	0.07
p-valor (falta de ajuste)	0.46					

Observando-se os valores apresentados na Tabela 9, verifica-se, para os níveis testados, os fatores tempo de aeração e TDH foram estatisticamente significativos ao nível de probabilidade de 95%

Analisando-se a Figura 10, observa-se que, caso o tempo de aeração fosse superior a 90 ou inferior a 60 minutos, a tendência da eficiência seria diminuir, conforme se observa na região mais clara da figura.



**Figura 10:** Superfície resposta para remoção de NT, em função do tempo de aeração (aeration) e TDH (HRT).



Fonte: Statistic 7.0

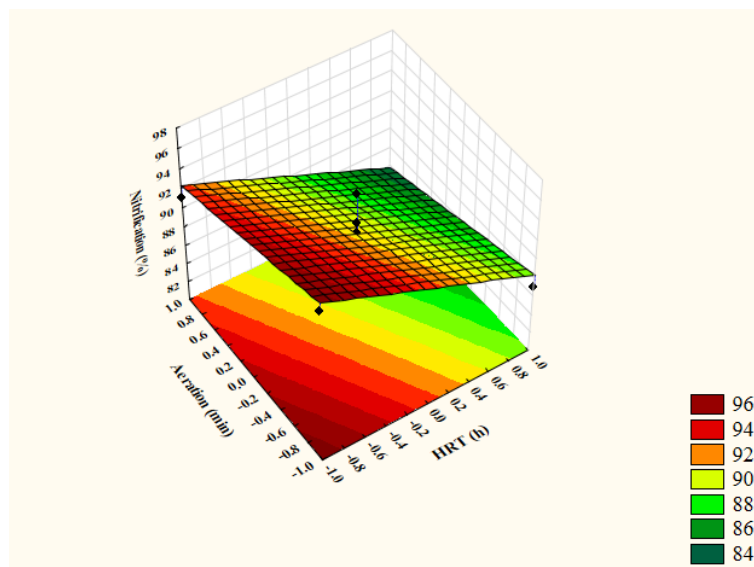
A superfície resposta gera uma equação matemática com forte correlação entre o TDH, tempo de aeração e média de cada ensaio de remoção de NT, pois o modelo apresenta o valor de  $R^2$  ajustado igual a 0,78, indicando que o modelo matemático é preditivo para a remoção de NT. Segundo Granato (2014), pode-se considerar como “bom” valores de  $R^2$  acima de 0,7. Equação 17 permite que pesquisas futuras e semelhantes a essa, diminuam custos com a operação e reagentes, utilizando essa equação.

$$NT(\%) = 83.00 - 3.75 * TDH - 2.25 * Aeração \text{ (Equação 17)}$$

Com base nos valores encontrados de p-valor, acima de 0,05, verifica-se que os fatores TDH, tempo de aeração, dentro dos níveis estudados, foram significativos na nitrificação.

Observando-se a Figura 11, é possível verificar que, com tempo de aeração maior que 90 minutos, poderá haver redução da eficiência de nitrificação. Portanto, sugere-se que sejam estudados delineamentos com tempo de aeração fora do intervalo utilizado.

**Figura 11:**Superfície resposta para nitrificação, em função do tempo de aeração e TDH.



Fonte: Statistic 7.0

A superfície de resposta gera uma equação matemática em função do TDH e tempo de aeração. A Equação 18, poderá ser usada para trabalhos cuja metodologia utilizada seja semelhante à empregada nesta pesquisa, pois apresenta valor de  $R^2$  igual a 0,75, indicando uma capacidade preditiva do modelo matemático.

$$\text{Nitrificação (\%)} = 90.29 - 4.25 \cdot \text{TDH} - 2.25 \cdot \text{Aeração} \quad (\text{Equação 18})$$

Com relação à desnitrificação, os valores de p-valor encontrados estão acima do limite de significância  $p \leq 0,05$ , indicando que, nos níveis estudados, o parâmetro desnitrificação não pode ser explicado pelo TDH e tempo de aeração, pois não houve diferença significativa no efeito obtido na desnitrificação. Assim, esse parâmetro não poderá ser modelado com os resultados experimentais obtidos.

O monitoramento e a manutenção dos valores de alcalinidade são importantes para viabilizar os processos de nitrificação e, também, verificar a ocorrência de NDS no reator. Quando utilizado sistema NDS, geralmente há equilíbrio do pH dentro do reator, e, algumas vezes, não é necessário acrescentar agente alcalinizante. Pois a medida que existe o consumo de alcalinidade na nitrificação, também ocorre geração da mesma durante a desnitrificação, ocorrendo, muitas vezes, este equilíbrio.

Na Tabela 9 estão apresentados os valores de pH e alcalinidade afluente e efluente nos diferentes ensaios. Os valores de alcalinidade afluente foram medidos após a correção com  $\text{NaHCO}_3$ .

**Tabela 9:** Valores médio encontrados de pH e alcalinidade e sua diferença significativa durante todo o experimento.

Ensaio	pH		Alcalinidade	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
1	7,0±0,4	7,1±0,6	161±3	115±28
2	7,2±0,2	7,0±0,3	205±12	74±45
3	6,8±0,2	6,6±0,3	135±56	48±33
4	7,1±0,3	6,6±0,4	156±76	56±69
5	6,9±0,2	6,6±0,5	215±20	53±78
6	7,1±0,2	6,8±0,6	174±59	76±57
7	7,0±0,2	6,6±0,7	143±19	39±49
Média	7,0±0,1	6,7±0,2	170±30	66±25

Fonte: A autora.

Como pode se observar, nos valores de pH afluente e efluente ocorreu pouca variação, mantendo-se próximo da neutralidade, o que favorece o desenvolvimento de microrganismos nitrificantes e desnitrificantes durante o processo NDS. Segundo AHN (2006), se durante nitrificação o pH estiver abaixo de 7,0, a eficiência pode diminuir.

Para que a nitrificação ocorra é necessário que a alcalinidade do meio seja de 7,14g de  $\text{CaCO}_3$  por grama de nitrogênio amoniacal. Já durante a desnitrificação, metade da alcalinidade consumida durante a nitrificação, é devolvida ao meio (CHANG; TSENG, 1999).

Segundo SOUSA e FORESTI (1999) existe uma queda na atividade das bactérias desnitrificantes quando o valor de pH está abaixo de 6,0 e acima de 9,0, sendo a faixa de pH ótima de atuação das desnitrificantes de 6,5 a 8,0.

YAO et al. (2013) avaliaram a remoção de DQO e nitrogênio em água residuária sintética com pH nas amostras afluente de 7,0 a 9,0. Os autores obtiveram maior eficiência de remoção com pH de 7,5, chegando a 89% para remoção de DQO e 23% para nitrogênio amoniacal.

#### 5.4 Validação dos modelos matemáticos preditivos

Considerando-se um futuro dimensionamento deste reator, pode-se prever possíveis valores médios para as eficiências de nitrificação e remoção de nitrogênio total (NT) utilizando-se as Equações 17 e 18.

Equação 17:

$$NT(\%) = 83.00 - 3.75*TDH - 2.25*Aeração$$

Equação 18:

$$\text{Nitrificação } (\%) = 90.29 - 4.25*TDH - 2.25*Aeração$$

Assim, nesta etapa do experimento, operou-se o reator com TDH de 9 horas (valor codificado = -0,5) e tempo de aeração de 60 minutos (valor codificado = -1) e verificou-se se os resultados obtidos experimentalmente foram coerentes com os calculados pelas equações.

Na Tabela 10 estão os resultados de eficiência de remoção de NT e de nitrificação obtidos experimentalmente e os calculados. Nota-se que os resultados são semelhantes, indicando a possibilidade de se utilizar as equações obtidas para se prever resultados.

**Tabela 10:** Comparação entre as eficiências obtidas e as calculadas através da superfície de resposta para eficiência de remoção NT e de nitrificação

Parâmetros	Eficiência obtidos (%)	Eficiência teórica calculada (%)	Intervalo de predição (%)
NT	81	85	82,40 a 91,85
Nitrificação	89	94	89,07 a 100,26

Fonte: A autora.

Na tabela 11 é possível visualizar os resultados de NTK,  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ , DQO, pH e alcalinidade obtidos com TDH de 9 horas e tempo de aeração de 60 minutos. Os resultados obtidos atenderiam aos padrões de lançamento de DQO estabelecidos pela legislação local para a ETE Verde, máximo de  $125\text{mg.L}^{-1}$ , e, também, aos padrões de  $NH_4^+$  estabelecidos para as indústrias pela Resolução CONAMA 430/2011, de  $20\text{mg.L}^{-1}$ , indicando boa eficiência do reator.

**Tabela 11:** Valores médios afluente e efluente encontrado na otimização do processo com TDH de 9 horas e tempo de aeração de 60 minutos.

Parâmetros	Afluente	Efluente
NTK ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	38±14	4,0±4,4
$NH_4^+$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	24±8	3,8±4,2
$NO_2^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	*	1,2±1,2
$NO_3^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	*	1,9±0,1
DQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	120±10	48±35
pH	6,9±0,3	6,4±0,7
Alcalinidade( $\text{mg.L}^{-1}$ )	97±73	62±44

Fonte: A autora. \*Não determinado no afluente, considerando sua concentração inicial igual  $0\text{mg.L}^{-1}$ .

Verifica-se, portanto, que modelo matemático gerado pelo DCCR é preditivo e pode ser utilizado para se antecipar resultados sem necessidade de realização de experimentação prática, resultando em economia de tempo e custo com reagentes.

### 5.5 Remoção de fósforo

A avaliação da remoção de fósforo foi avaliada apenas no último dia de cada ensaio. Nesse dia eram coletadas duas amostras, uma na fase aerada e outra na fase não aerada. Na Tabela 12 estão apresentados os valores de fósforo total obtido nas fases aeradas e não aeradas de cada ensaio.

**Tabela 12:** Concentração afluente e efluente de fósforo total no final das fases aeradas e não aeradas nos diferentes ensaios.

Ensaio	Teor de fósforo afluente (mg.L <sup>-1</sup> )	Fase aerada		Fase não aerada	
		Teor de fósforo efluente (mg.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Teor de fósforo efluente (mg.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
1	3,73±0,06	2,49±0,01	34	2,24±0,04	40
2	5,18±0,05	3,39±0,02	34	4,12±0,01	20
3	0,82±0,06	0,18±0,00	78	0,18±0,00	78
4	1,29±0,15	0,26±0,00	79	0,28±0,00	79
5	5,58±0,01	4,80±0,00	14	4,44±0,06	20
6	2,80±0,22	2,80±0,00	0	4,42±0,05	0
7	0,15±0,00	0,16±0,00	0	0,15±0,00	0
Otimização	1,66±0,06	3,17±1,54	0	2,80±0,08	0

Fonte: A autora.

Observa-se na Tabela 12 que as concentrações nas amostras do afluente e efluente de fósforo total foram baixas e sem variação significativa, indicando que o sistema não foi eficiente na remoção deste composto. Outro fato que pode ser analisado, é que alguns valores de concentração no efluente foram superiores ao afluente, o fato pode ter ocorrido devido as características das bactérias envolvidas no processo de remoção do composto, que acumulam fósforo nas fases aeróbias e o liberam nas anaeróbias (DU et al., 2012).

A concentração de fósforo efluente maior que a afluente pode ter ocorrido devido a liberação de fosfato para o meio líquido durante a fase não aerada. Sabe-se que as bactérias acumuladores de fósforo liberam o mesmo nas fases anaeróbias e o acumulam nas fases aeróbias (BASSIN et al., 2011).

## 5.6 Perfil de remoção DQO e compostos nitrogenados durante as fases aeradas e não aeradas.

No final de cada ensaio também foram feitas determinações de DQO,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  com amostras de efluente coletadas no final da fase aerada (nitrificação) e durante a fase não aerada (desnitrificação). Foram coletadas amostras de hora em hora, totalizando 6 coletas de efluente, completando desta maneira 2 ciclos de 180 minutos. Na Tabela 13 estão apresentadas as concentrações afluentes de  $\text{NH}_4^+$  e DQO e concentrações efluentes de DQO,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  obtidos em cada ensaio no final de uma fase aerada e uma não aerada.

**Tabela 13:** Média dos parâmetros físico-químicos obtidos no final de uma fase aerada e de uma fase não aerada de cada ensaio.

Ensaio	Fase	$\text{NH}_4^+$ afluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\text{NH}_4^+$ efluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\text{NO}_2^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	DQO afluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	DQO efluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
1	Aerada	22,1±0,0	0,5±0,6	0,2±0,4	2,2±0,0	168±0,0	41±6
	Não aerada	22,1±0,0	1,2±0,4	0,1±0,1	2,2±0,0	168±0,0	36±4
2	Aerada	33,2±0,0	0,6±0,0	1,8±0,3	2,5±0,3	163±0,0	32±8
	Não aerada	33,2±0,0	0,9±0,4	0,6±0,7	2,5±0,1	163±0,0	34±5
3	Aerada	23,9±0,0	0,1±0,0	0,2±0,1	2,1±0,0	154±0,0	17±2
	Não aerada	23,9±0,0	0,1±0,0	0,7±0,1	2,0±0,1	154±0,0	21±1
4	Aerada	31,3±0,0	1,9±0,6	1,5±0,1	2,1±0,1	203±0,0	12±7
	Não aerada	31,3±0,0	1,3±0,3	0,4±0,1	2,1±0,0	203±0,0	8±1
5	Aerada	50,6±0,0	4,8±2,6	2,4±0,6	2,6±0,0	214±0,0	57±8
	Não aerada	50,6±0,0	5,1±2,1	3,1±1,1	2,3±0,4	214±0,0	54±2
6	Aerada	23,1±0,0	1,0±0,1	0,9±0,2	2,1±0,1	143±0,0	42±5
	Não aerada	23,1±0,0	1,0±0,8	1,6±0,1	2,1±0,0	143±0,0	59±6
7	Aerada	15,6±0,0	0,4±0,1	0,2±0,1	2,1±0,0	137±0,0	46±21
	Não aerada	15,6±0,0	0,9±1,0	1,2±0,4	2,1±0,0	137±0,0	55±52
Otimização	Aerada	17,4±0,0	1,2±0,0	0,1±0,0	1,9±0,1	113±0,0	87±35
	Não aerada	17,4±0,0	2,2±1,4	0,1±0,0	1,9±0,1	113±0,0	76±20
Média	Aerada	27,1±13,5	1,3±1,5	0,9±0,8	2,2±0,2	162±33,0	42±23
	Não aerada	27,1±11,2	1,4±1,6	1,0±0,9	2,1±0,2	162±33,0	43±22

Fonte: A autora.

Durante toda a parte experimental, a eficiência média de remoção de NT, nitrificação, desnitrificação na fase aerada e não aerada foram iguais a 83%, 95% e 88%, respectivamente. O fato de não ter sido encontrado diferenças estatísticas na remoção dos compostos nitrogenados pode ser explicado devido ao uso do NDS, pois o sistema apresenta aeração intermitente com recirculação do efluente. A recirculação faz com que o afluente seja diluído

e apresente menores concentrações de compostos nitrogenados, isso pode acarretar na não variação da eficiência em ambas as fases.

O valor de eficiência de DQO em ambas as fases (aerada e não aerada) foi de 74% o que implica em dizer que o NDS tinha elevada concentração de microrganismos heterotróficos facultativos, que os mesmos atuam em ambas as fases.

Com base nos valores estatísticos e nas porcentagens de eficiência de remoção de DQO e compostos nitrogenados, consegue-se concluir que o sistema apresentava estabilidade e mistura completa.

CORREA et al., (2016), também analisaram o perfil de remoção de DQO e nitrogênio na fase aerada e não aerada, a remoção de DQO e de compostos nitrogenados não diferiram estatisticamente as duas fases, conseguindo um percentual de remoção de  $\text{NH}_4^+$  de 49% e 46% na aeração e não aeração.

## 6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, foi possível concluir que, dentro dos parâmetros utilizados, o reator de leito estruturado com aeração intermitente foi eficiente para remoção simultânea de DQO e NT, com afluente composto por 50% de esgoto sanitário bruto e 50% de efluente de RALF.

Os resultados de DQO no efluente do reator situaram-se entre 18 e 59mg.L<sup>-1</sup>. Análises estatísticas indicaram que a remoção de DQO não sofreu interferência nem do TDH e nem da aeração. A eficiência de remoção de DQO variou entre 64% e 93%.

A eficiência de remoção de NT variou entre 76% e 88% e apresentou diferença estatística significativa ao nível de 95% entre os ensaios.

A eficiência de nitrificação mostrou diferença estatística entre os ensaios ao nível de 95%, com média de 90±4,3%, mínima de 83±4,9 e máxima de 96±2,1.

A desnitrificação não apresentou diferença significativa entre os ensaios. A média de eficiência de desnitrificação foi de 92%, com mínima de 91±3,8% e máxima de 93±2,5%.

A remoção do fósforo apresentou valores de eficiência de cerca de 50%, que é a eficiência média encontrada em outros tipos de processos para tratamento de efluentes.

O modelo estatístico gerado pela superfície de resposta para cálculo de eficiência de remoção de NT e de nitrificação foi preditivo. Assim, a utilização das equações geradas dentro do experimento pode vir a ajudar em pesquisas futuras, poupando tempo e custo experimental.

Como sugestão para trabalhos futuros recomenda-se:

- Quantificar e identificar os microrganismos nitrificantes e desnitrificantes;
- Realizar ensaios cinéticos de nitrificação e desnitrificação, a fim de se verificar a velocidade de cada etapa do processo;
- Avaliar o mesmo modelo de reator em escala maior;
- Avaliar a eficiência do reator com valores de TDH inferiores a 8 horas e tempo de aeração inferior a 60 min para melhorar a relação custo/benefício;
- Acrescentar os pontos axiais (+1,414 e -1,414) para elaborar um DCCR, aumentar o espaço amostral do experimento e possibilitar a obtenção de um modelo preditivo mais exato.



## REFERÊNCIAS

- ABBASI, M.; HABIBI, M. M. Optimization and characterization of Direct Blue 71 removal using nanocomposite of Chitosan-MWCNTs: Central composite design modeling. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, p. 1–10, 2016.
- ABELIOVICH, A. **The Nitrite-Oxidizing Bacteria**. New York: Springer. Proteobacteria: Alpha and Beta Subclasses, v. 5, p. 861-872, 2006.
- ABREU, A. F.; CATUNDA, Y. S. C.; GUIMARÃES, P.; HAANDEL, A. V. Uso de respirometria para a determinação experimental da cinética de nitrificação. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre-RS, 2000.
- AHN, Y. H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A Review. **Process Biochemistry**, v.41, n.8, p.1709-1721, 2006.
- APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21ed., Washington DC, 2005.
- ALZATE, J. C.; CARAVELLI, A. H.; ZARITZKY, N. E. Nitrification and aerobic denitrification in anoxic – aerobic sequencing batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 380–387, 2016.
- ANDRADE, L.; KUMMER, A. C. B.; FAZOLO, A.; DASMACENO, S.; HASAN, S. D. M. Influência de nitrogênio amoniacal e vazão de ar no processo de nitrificação, etapa de tratamento de efluente de abatedouro de peixe. **Engenharia Agrícola**, v.30, n.1, p.160-167, 2010.
- ASADI, A.; ZINATIZADEH, A. A.; VAN LOOSDRECHT, M. A novel continuous feed and intermittent discharge airlift bioreactor (CFIDAB) for enhanced simultaneous removal of carbon and nutrients from soft drink industrial wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 292, p. 13–27, 2016.
- BARANA, A. C.; LOPES, D. D.; MARTINS, T. H.; POZZI, E.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; DEL NERY, V.; FORESTI, E. Nitrogen and organic matter removal in an intermittently aerated fixed-bed reactor for post-treatment of anaerobic effluent from a slaughterhouse

wastewater treatment plant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 453–459, 2013.

BASSIN, J. P.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA, G. L. Nitrification of industrial and domestic saline wastewaters in moving bed biofilm reactor and sequencing batch reactor, **J. Hazard. Mater.**, v. 185, p. 242–248, 2011.

BUENO, R. F. **Nitrificação e desnitrificação simultânea em reator com biomassa em suspensão e fluxo contínuo de esgoto**. Dissertação. Mestrado em Saúde Pública. Faculdade de Saúde Pública. Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2011.

CANTO, C. S. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Feasibility of nitrification/denitrification in a sequencing batch biofilm reactor with liquid circulation applied to post-treatment. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 3, p.644-654, 2008.

CAPODICI, M.; DI BELLA, G.; DI TRAPANI, D.; TORREGROSSA, M. Pilot scale experiment with MBR operated in intermittent aeration condition: Analysis of biological performance. **Bioresource Technology**, v. 177, p. 398–405, 2015.

CATALDO, D. A.; HAROON, M.; SCHRADER, L. E.; YOUNGS, V. L. Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, v. 6, n. 1, p. 71 - 80, 1975.

CHANG, Y. J.; TSENG, S. K. A novel double-membrane system for simultaneous nitrification and denitrification in a single tank. **Latter in Applied Microbiology**, v. 28, p. 453 – 456, 1999.

CHEN, J.; GU, S.; HAO, H.; CHEN, J. Characteristics and metabolic pathway of *Alcaligenes* sp. TB for simultaneous heterotrophic nitrification-aerobic denitrification. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 100, n. 22, p. 9787–9794, 2016.

CHU, L.; WANG, J. Comparison of polyurethane foam and biodegradable polymer as carriers in moving bed biofilm reactor for treating wastewater with a low C/N ratio. **Chemosphere**, v. 83, p. 63-68, 2011.

CORREA, C. Z. **Reator de leito estruturado com recirculação submetido à aeração intermitente no tratamento de esgoto sanitário**. Dissertação. Mestrado em Engenharia Ambiental. Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, 2015.

CORREA, C. Z.; PRATES, K. V. M. C.; AZEVEDO, C.; LOPES, D. D.; RODRIGUES, E. A.; PETERLINI, G.; BARANA, A. C. Comportamento da remoção de matéria orgânica (DQO) e nitrogênio amoniacal em um reator de leito estruturado operado sob aeração intermitente. **Scientia Plena**, v. 12, n. 3, p. 1–10, 2016.

DANIEL, L. M. C.; POZZI, E.; FORESTI, E.; CHINALIA, F. A. Removal of ammonium via simultaneous nitrification-denitrification nitrite-shortcut in a single packed-bed batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1100–1107, 2009

DASHAMIRI, S.; GHAEDI, M.; DASHTIAN, K.; RAHIMI, M. R.; GOUDARZI, A.; JANNESAR, R. Ultrasonic enhancement of the simultaneous removal of quaternary toxic organic dyes by CuO nanoparticles loaded on activated carbon: Central composite design, kinetic and isotherm study. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, p. 546–557, 2016.

DE CONTO, L. C.; GROSSO, C. R. F.; GONÇALVES, L. A. G. Chemometry as applied to the production of omega-3 microcapsules by complex coacervation with soy protein isolate and gum Arabic. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 218–224, 2013.

DU, H.; YANG, L.; WU, J.; XIAO, L.; WANG, X.; JIANG, L. Simultaneous removal of phosphorus and nitrogen in a sequencing batch biofilm reactor with transgenic bacteria expressing polyphosphate kinase. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 96, n. 1, p. 265–272, 2012.

FENG, L.; YANG, G.; YANG, Q.; ZHU, L.; XU, X.; GAO, F. Enhanced simultaneous nitrification and denitrification via addition of biodegradable carrier *Phragmites communis* in biofilm pretreatment reactor treating polluted source water. **Ecological Engineering**, v. 84, p. 346–353, 2015.

FLEMING-LEHTINEN, V.; ANDERSEN, J. H.; CARSTENSEN, J.; ŁYSIAK-

PASTUSZAK, E.; MURRAY, C.; PYHÄLÄ, M.; LAAMANEN, M. Recent developments in assessment methodology reveal that the Baltic Sea eutrophication problem is expanding. **Ecological Indicators**, v. 48, p. 380–388, 2014.

FONTENOT, Q.; BONVILLAIN, C.; KILGEN, M.; BOOPATHY, R. Effects of temperature, salinity, and carbon: nitrogen ratio on sequencing batch reactor treating shrimp aquaculture wastewater. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 9, p. 1700–1703, 2007.

GRANATO, D.; CALADO, V. M. A.; JARVIS, B. Observations on the use of statistical methods in Food Science and Technology. **Food Research International**, v.55, p. 137-149, 2014.

GUADIE, A.; XIA, S.; ZHANG, Z.; ZELEKE, J.; GUO, W.; NGO, H. H.; HERMANOWICZ, S. W. Effect of intermittent aeration cycle on nutrient removal and microbial community in a fluidized bed reactor-membrane bioreactor combo system. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 195–205, 2014.

GUO, J.; ZHANG, L.; CHEN, W.; MA, F.; LIU, H.; TIAN, Y. The regulation and control strategies of a sequencing batch reactor for simultaneous nitrification and denitrification at different temperatures. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 59–67, 2013

GUO, W.; NGO, H.; DHARMAWAN, F.; GAY, C. Roles of polyurethane foam in aerobic moving and fixed bed bioreactors. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 5, p. 1435–1439, 2010.

GUO, J.; YANG, Q.; PENG, Y.; YANG, A.; WANG, S. Biological nitrogen removal with real-time control using step-feed SBR technology. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, p. 1564–1569, 2007.

HAALAND, P. D. **Experimental Design in Biotechnology**. New York: Marcel Dekker, p.125-133, 1989.

HE, S.; XUE, G.; WANG, B. Factors affecting simultaneous nitrification and de-nitrification (SND) and its kinetics model in membrane bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v.

168, n. 2-3, p. 704–710, 2009.

HE, Q., SHUXIAN, G., ZHANG, S., ZHANG, W., WANG, H. Chronic responses of aerobic granules to zinc oxide nanoparticles in a sequencing batch reactor performing simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal. **Bioresource Technology**, v. 238, p. 95-101, 2017.

HSIEH, Y. L.; TSENG, S. K.; CHANG, Y. J. Nitrogen removal from wastewater using a double-biofilm reactor with a continuous-flow method. **Bioresource Technology**, v. 88, n. 2, p. 107–113, 2003.

ISOLDI, L. A.; KOETZ, P. R.; ISOLDI, L. A. Pós-tratamento de efluente nitrificado da parboilização de arroz utilizando denitrificação em reator UASB. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 4, p. 271-277, 2005.

JIA, W.; LIANG, S.; ZHANG, J.; NGO, H. H.; GUO, W.; YAN, Y.; ZOU, Y. Nitrous oxide emission in low-oxygen simultaneous nitrification and denitrification process: Sources and mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 444–451, 2013.

KOCATURK, I.; ERGUDER, T. H. Influent COD/TAN ratio affects the carbon and nitrogen removal efficiency and stability of aerobic granules. **Ecological Engineering**, v. 90, p. 12–24, 2016.

KUMMER, A. C. B. **Desnitrificação de efluente de abatedouro de tilápia utilizando manipueira como fonte de carbono**. Dissertação. Mestrado em Engenharia Agrícola. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel-PR, 2008.

KUMMER, A. C. B.; ANDRADE, L. De; GOMES, S. D.; FAZOLO, A.; HASAN, S. D. M.; MACHADO, F. Tratamento de Efluente de Abatedouro de Tilápia com Adição de Manipueira na Fase Anóxica. **Engenharia Agrícola**. p. 150–157, 2011.

LEICK, S. A. **Remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada de esgoto sanitário em reator de leito estruturado com aeração intermitente**. Dissertação. Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa-

PR, 2016.

LEYVA-DÍAZ, J. C.; CALDERÓN, K.; RODRÍGUEZ, F. A.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J. Comparative kinetic study between moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor and membrane bioreactor systems and their influence on organic matter and nutrients removal. **Biochemical Engineering Journal**, v. 77, p. 28–40, 2013.

LI, J. P.; HEALY, M. G.; ZHAN, X.M.; RODGERS, M. Nutrient removal from slaughterhouse wastewater in an intermittently aerated sequencing batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7644-7650, 2008.

LIM, J.; SENG, C.; LIM, P.; NG, S.; SUJARI, A. A. Nitrogen removal in moving bed sequencing batch reactor using polyurethane foam cubes of various sizes as carrier materials. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 21, p. 9876–9883, 2011.

LIU, Y.; SHI, H.; XIA, L.; SHI, H.; SHEN, T.; WANG, Z.; WANG, G.; WANG, Y. Study of operational conditions of simultaneous nitrification and denitrification in a Carrousel oxidation ditch for domestic wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 901–906, 2010.

LU, Y. Z., WANG, H. F., KOTSOPOULOS, T. A., ZENG, R. J. Advanced phosphorus recovery using a novel SBR system with granular sludge in simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal process. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 100, n.10, p.4367-4374, 2016.

MARCHETTO, M., CAMPOS, J. R., REALI, M. A. Remoção de fósforo de efluente de reator anaeróbio em reator com aeração intermitente seguido por flotação por ar dissolvido. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 8, n. 1, p. 77-83, 2003.

MEES, J. B. R.; GOMES, S.D.; BOAS, M. A. V.; GOMES, B. M.; PASSIG, F.H. Comportamento cinético da nitrificação em um reator em bateladas sequenciais usado no pós-tratamento de efluente avícola. **Engenharia Agrícola**, v.31, n.5, p. 954-964, 2011.

MEINIKMANN, K.; LEWANDOWSKI, J.; HUPFER, M. Phosphorus in groundwater

discharge - A potential source for lake eutrophication. **Journal of Hydrology**, v. 524, p. 214–226, 2015.

METCALF E EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4ed. New York, McGraw-Hill International Edition, 2003.

MOURA, R. B. de. **Desempenho de um reator vertical de fluxo contínuo e leito estruturado com recirculação do efluente, submetido à aeração intermitente, na remoção de carbono e nitrogênio de um efluente sintético**. Dissertação. Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2011.

MOURA, R. B. **Remoção de matéria orgânica e nitrogênio de esgoto sanitário em reator de leito estruturado submetido à aeração intermitente e recirculação do efluente**. Tese. Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento. Universidade São Paulo, São Carlos-SP, 2014.

MOURA, R. B.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. Nitrogen and carbon removal from synthetic wastewater in a vertical structured-bed reactor under intermittent aeration. **Journal of Environmental Management**, v.98, p. 163–167, 2012.

MOUSSAVI, G.; KHAVANIN, A.; SHARIFI, A. Ammonia removal from a waste air stream using a biotrickling filter packed with polyurethane foam through the SND process. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2517–2522, 2011.

MUNCH, E.V.; LANT, P.; KELLER, J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. **Water Research**, v. 30, n. 2, p. 277–284, 1996.

NADEN, P; BELL, V; CARNELL, E; TOMLISON, S; DRAGOSITS, U; CHAPLOW, J; MAY, L; TIPPING, E. Nutrient fluxes from domestic wastewater: A national-scale historical perspective for the UK 1800–2010. **Science of the Total Environment**, v.572, p.1471–1484, 2016.

OLIVEIRA, J. G. B. **Operação combinada para tratamento de esgoto sanitário e pós**

**tratamento de efluente de RALF em reator de leito estruturado com aeração intermitente.** Dissertação. Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa-PR, 2016.

ONANDIA, G.; GUDIMOV, A.; MIRACLE, M. R.; ARHONDITSIS, G. Towards the development of a biogeochemical model for addressing the eutrophication problems in the shallow hypertrophic lagoon of Albufera de Valencia, Spain. **Ecological Informatics**, v. 26, n. 3, p. 70–89, 2015.

PAETKAU, M.; CICEK, N. Comparison of nitrogen removal and sludge characteristics between a conventional and a simultaneous nitrification-denitrification membrane bioreactor. **Desalination**, v. 283, p. 165–168, 2011.

PITOIS, S.; JACKSON, M. H.; WOOD, B. J. B. Source of the eutrophication problems associated with toxic algae: an overview. **Journal of Environmental Health**, v. 64, n. 5, p. 25 - 31, 2001.

PIZARRO, J.; VERGARA, P. M.; CERDA, S.; BRIONES, D. Cooling and eutrophication of southern Chilean lakes. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 683–691, 2016.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, v.58, p. 406-411, 1986.

RITTMAN, B. E. Aerobic biological treatment. The final part of a six-part series on water treatment processes. **Environment Science Technology**, v.21, n.2, 1987.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos.** 2º Edição. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

RUIZ, G. Nitrification – denitrification via nitrite accumulation for nitrogen removal from wastewaters. **Bioresource Technology**, p. 330–335, 2006.

SANTOS, C. E. D. **Influência da relação carbono/nitrogênio e da fonte de carbono no**



**processo de nitrificação desnitrificação simultânea em reator de leito estruturado.** Dissertação. Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo, São Carlos –SP, 2014.

SANTOS, C. E. D.; MOURA, R. B. Influence of COD/N ratio and carbon source on nitrogen removal in a structured-bed reactor subjected to recirculation and intermittent aeration (SBRRIA ).**Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 519–524, 2016.

SCHMIDT, I.; SLIEKERS, O.; SCHMID, M.; BOCK, E.; FUERST, J.; KUENEN, J. G.; JETTEN, M. S. M.; STROUS, M. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 27, 2003.

SEMA. **Resolução Conjunta N° 021/2009**. Dispõe sobre licenciamento ambiental, estabelece condições e padrões ambientais e dá outras providências, para empreendimentos de saneamento.

SHANAHAN, J. W.; SEMMENS, M. J. Alkalinity and pH effects on nitrification in a membrane aerated bioreactor: An experimental and model analysis. **Water Research**, v. 74, p. 10–22, 2015.

SHARMA, N.; DESHPANDE, R. D.; SHARMA, D.; SHARMA, R. K. Development of locust bean gum and xanthan gum based biodegradable microparticles of celecoxib using a central composite design and its evaluation. **Industrial Crops and Products**, v. 82, p. 161–170, 2016.

SHE, Z.; ZHAO, L.; ZHANG, X.; JIN, C.; GUO, L.; YANG, S. Partial nitrification and denitrification in a sequencing batch reactor treating high-salinity wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 207–215, 2016.

SOUSA, J. T.; FORESTI, E. Utilização de lodo anaeróbio como fonte externa de carbono no processo de desnitrificação de águas residuárias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.3, n.1, p.69-73, 1999.

SPERLING, M.V.**Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**, ed. 4

Belo Horizonte: DESA, 2014.

STEIN, L. Y.; KLOTZ, M. G. The nitrogen cycle. **Current Biology**, v. 26, n. 3, p. 94-98, 2016.

ULRICH, A. E.; MALLEY, D. F.; WATTS, P. D. Lake Winnipeg Basin: Advocacy, challenges and progress for sustainable phosphorus and eutrophication control. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 1030–1039, 2016.

VIRDIS, B.; READ, S. T.; RABAEY, K.; ROZENDAL, R. A.; YUAN, Z.; KELLER, J. Biofilm stratification during simultaneous nitrification and denitrification (SND) at a biocathode. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 334–341, 2011.

WAGNER, M.; RATH, G. AMANN, R.; KOOPS, H.; SCHLEIFER, K. In situ identification of Ammonia-oxidizing Bacteria. **Systematic and Applied Microbiology**, v.18, n.2, p. 251-264, 1995.

WANG, X.; WANG, S.; XUE, T.; LI, B.; DAI, X.; PENG, Y. Treating low carbon/nitrogen (C/N) wastewater in simultaneous nitrification-endogenous denitrification and phosphorous removal (SNDPR) systems by strengthening anaerobic intracellular carbon storage. **Water Research**, v. 77, p. 191–200, 2015.

WEF (Water Environment Federation). **Nutrient Removal. WEF Manual of Practice n°34**. Mc Graw Hill: 2010.

WIESMANN, U.; CHOI, I. S.; DOMBROWSKI, E. M. **Fundamentals of biological wastewater treatment**. WILEY: 2007.

WOSIACK, P. A. **Remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada de águas residuárias da indústria de ração animal em reator de leito estruturado**. Dissertação. Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa-PR, 2014.

WOSIACK, P. A.; LOPES, D. D.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E.; GRANATO,

D.; BARANA, A. C. Removal of COD and nitrogen from animal food plant wastewater in an intermittently-aerated structured-bed reactor. **Journal of Environmental Management**, v.154, p.145-150, 2015.

WU, D.; WANG, C.; DOLFING, J.; XIE, B. Short tests to couple N<sub>2</sub>O emission mitigation and nitrogen removal strategies for landfill leachate recirculation. **Science of the Total Environment**, v. 512-513, p. 19–25, 2015.

YAN, H. Y.; ZHANG, X. R.; DONG, J. H.; SHANG, M. S.; SHAN, K.; WU, D.; YUAN, Y.; WANG, X.; MENG, H.; HUANG, Y.; WANG, G. Y. Spatial and temporal relation rule acquisition of eutrophication in Da'ning River based on rough set theory. **Ecological Indicators**, v. 66, p. 180–189, 2016a.

YAN, L.; ZHANG, S.; HAO, G.; ZHANG, X.; REN, Y.; WEN, Y.; GUO, Y. Simultaneous nitrification and denitrification by EPSs in aerobic granular sludge enhanced nitrogen removal of ammonium-nitrogen-rich wastewater. **Bioresource Technology**, v. 202, p. 101–106, 2016b.

YAO, Y.; ZHANG, Q.; LIU, Y.; LIU, Z. Simultaneous removal of organic matter and nitrogen by a heterotrophic nitrifying – aerobic denitrifying bacterial strain in a membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 83–87, 2013.

YOO, H.; AHN, K.; LEE, H.; LEE, K.; KWAK, Y.; SONG, K. Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. **Elsevier Science, Ltd**, v. 33, n. 1, p. 145-154, 1999.

ZHANG, L.; WEI, C.; ZHANG, K.; ZHANG, C.; FANG, Q.; LI, S. Effects of temperature on simultaneous nitrification and denitrification via nitrite in a sequencing batch biofilm reactor. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 32, n. 2, p. 175–182, 2009.

ZHANG, X.; ZHANG, H.; YE, C.; WEI, M.; DU, J. Effect of COD/N ratio on nitrogen removal and microbial communities of CANON process in membrane bioreactors. **Bioresource Technology**, v. 189, p. 302–308, 2015a.

ZHANG, Y.; SHI, Z.; CHEN, M.; DONG, X.; ZHOU, J. Evaluation of simultaneous nitrification and denitrification under controlled conditions by an aerobic denitrifier culture.

**Bioresource Technology**, v. 175, n. 3, p. 602–605, 2015b.

ZHENG, R. J.; LEMAIRE, R.; YUAN, Z.; KELLER, J. Simultaneous Nitrification, Denitrification, and Phosphorus Removal in a Lab-Scale Sequencing Batch Reactor.

**Biotechnology and Bioengineering**, v.84, n.2, p.170-178, 2003.