

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

TAISA NAIARA DE SOUZA

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ALCALINIDADE E RELAÇÃO C/N NO  
PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEA DE  
EFLUENTE DE MICROCERVEJARIA EM UM REATOR DE LEITO  
ESTRUTURADO

PONTA GROSSA  
2019

TAISA NAIARA DE SOUZA

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ALCALINIDADE E RELAÇÃO C/N NO  
PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEA DE  
EFLUENTE DE MICROCERVEJARIA EM UM REATOR DE LEITO  
ESTRUTURADO

Dissertação apresentada para a  
obtenção do título de Mestre do  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Sanitária e Ambiental  
da Universidade Estadual de Ponta  
Grossa.

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

PONTA GROSSA

2019

S729

Souza, Taisa Naiara de

Influência da concentração de alcalinidade e relação C/N no processo de nitrificação e desnitrificação simultânea de efluente de microcervejaria em um reator de leito estruturado/ Taisa Naiara de Souza. Ponta Grossa, 2019.

67 f.

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

Orientadora: Profa. Dra. Ana Cláudia Barana

1. Efluente de microcervejaria. 2. Nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS). 3. Reator de leito estruturado. 4. Aeração intermitente. I. Barana, Ana Cláudia. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa - Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental. III. T.

CDD : 628.4



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA  
GROSSA



## CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação: "INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ALCALINIDADE E RELAÇÃO C/N NO PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO E DENITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEA DE EFLUENTE DE MICROCERVEJARIA EM UM REATOR DE LEITO ESTRUTURADO"

Nome: **Táisa Naiara de Souza**

Orientador: **Profª. Drª. Ana Cláudia Barana**

Aprovado pela Comissão Examinadora:

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

**Profa. Dra. Deize Dias Lopes**  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

**Profª. Drª. Maria Magdalena Ribas Doll**  
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

Ponta Grossa, 09 de maio de 2019.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, por me dar coragem e fé para continuar, apesar das adversidades que surgem ao longo do caminho.

Aos meus pais e ao meu irmão, por estarem presentes em todos os momentos da minha vida, sempre me apoiando e incentivando.

Ao meu namorado, Wellington Dias, 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 contribuição de seus conhecimentos.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, Departamento de Engenharia Civil e ao Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental, pela oportunidade.

À técnica Denise Mendes, que sempre esteve disposta a ajudar, sempre atenciosa e querida.

À Gabriela Roveroto, Jéssica Teles e João de Oliveira, por transmitirem seus conhecimentos e pelo convívio.

À professora Jesiane Batista pelo ensinamento das análises de NMP.

À cervejaria Brauerei Schultz, pela doação da água residuária.

Aos colegas de turma, pela troca de experiências e momentos de descontração.

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

Muito obrigada!

## RESUMO

O despejo de efluentes ricos em nitrogênio podem causar a eutrofização de corpos d'água, com conseqüente depleção da concentração de oxigênio e morte dos seres aeróbios. As tecnologias mais utilizadas para a remoção de nitrogênio utilizam mais de uma unidade durante o processo. Estudos mostram que há a possibilidade de se remover DQO (Demanda Química de Oxigênio) e nitrogênio em um único compartimento, o que geraria economia na implantação e operação de ETEs (Estação de Tratamento de Efluentes). O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da concentração de alcalinidade e relação C/N no processo de nitrificação e desnitrificação simultânea de efluente de microcervejaria em um reator de leito estruturado e fluxo contínuo com aeração intermitente e recirculação do efluente. O reator apresentava volume útil de 8,4 L. O leito estruturado era composto por 45 Biobobs®, dispostos verticalmente no interior do reator. A razão de recirculação foi igual a 2 vezes a vazão de entrada. Para avaliar o desempenho do reator, foram testadas 2 condições de alcalinidade, com e sem correção, e 3 condições de relação C/N expresso em termos de DQO/NTK igual a 2, 6 e 10, resultando em um experimento com 6 ensaios. A relação DQO/NTK foi variada mantendo-se a concentração de DQO fixa em 600 mg DQO.L<sup>-1</sup>, e alterando-se a concentração de nitrogênio pela adição de cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl). A correção da alcalinidade do afluente foi realizada de acordo com o valor de NTK referente a cada condição estudada. Para cada mg de NTK presente no afluente foram necessários 7,14 mg de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>). Nas condições estudadas, foram encontradas como média de redução de DQO valor de 88% e de NT (nitrogênio total) máximo de 32,6%. O melhor resultado de eficiência de redução de DQO, de 94%, obtido foi na condição 6, com relação DQO/NTK igual a 10 e sem correção da alcalinidade do afluente. Já a maior eficiência de remoção de NT (32,6%), foi obtida na condição 1, com a relação DQO/NTK de 10 e com correção da alcalinidade do afluente. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, foi possível observar que quanto menor a concentração de N-amoniaco no afluente maior foi a eficiência de nitrificação. Já a eficiência de desnitrificação foi satisfatória e não foi detectado a presença de nitrato em nenhuma das condições testadas.

**Palavras-chave:** Efluente de microcervejaria, nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS), reator de leito estruturado, aeração intermitente.

## ABSTRACT

Dumping of effluents rich in nitrogen can cause the eutrophication in water bodies, with consequent depletion of the oxygen concentration and death of the aerobic beings. The technologies most used for nitrogen removal use more than one unit process. Studies show the possibility of removing COD (Chemical Oxygen Demand) and nitrogen in a single compartment, which would generate savings in the implementation and operation of ETPs (Effluent Treatment Plants). The objective of this work was to evaluate the influence of the alkalinity concentration and C/N ratio on the simultaneous nitrification and denitrification of microbrewery effluent in a structured bed reactor and continuous flow with intermittent aeration and effluent recirculation. The reactor had a useful volume of 8.4 L. The structured bed was composed of 45 Biobobs®, arranged vertically inside the reactor. The recirculation ratio was equal to 2 times the inlet flow rate. To evaluate the performance of the reactor, 2 alkalinity conditions, with and without correction, and 3 C/N ratio conditions expressed in terms of COD/TKN equal to 2, 6 and 10 were tested, resulting in an experiment with 6 trials. The COD/TKN ratio was varied by keeping the COD concentration fixed at 600 mg COD.L<sup>-1</sup>, and changing the concentration of nitrogen by the addition of ammonium chloride (NH<sub>4</sub>Cl). The alkalinity correction of the influent was performed according to the TKN value for each studied condition. For each mg of TKN present in the influent, 7.14 mg of calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) was required. Under the conditions studied, the average COD reduction was 88% and the best TN (total nitrogen) reduction was 32.6%. The best COD reduction efficiency result of 94% was in condition 6 with the COD/TKN ratio of 10, without correction of the alkalinity of the influent. The highest TN removal efficiency (32.6%), was obtained in condition 1 with the COD/TKN ratio of 10, with correction of the alkalinity of the influent. From the results obtained in this work, it was possible to observe that the lower N-ammoniacal concentration in the influent, higher was the nitrification efficiency obtained. The denitrification efficiency was satisfactory and the presence of nitrate was not detected in any of the conditions tested.

**Keywords:** Microbrewery wastewater, simultaneous nitrification and denitrification (SND), structured bed biofilm reactor, intermittent aeration.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Representação do gradiente de oxigênio dissolvido no biofilme, formando zonas aeróbias e anóxicas.....	19
FIGURA 2 - Esquema ilustrativo do sistema utilizado. ....	25
FIGURA 3 - Fotografia do reator e seus equipamentos. ....	26
FIGURA 4 - Fotos ilustrativas do material suporte Biobob® sem biomassa aderida (A) e com biomassa aderida (B).....	27
FIGURA 5 - Biofilme aderido aos Biobobs® presentes no interior do reator.....	45



## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - Distribuição entre amônia livre e íon amônio em função do pH do meio.....	14
GRÁFICO 2 - Variação de pH afluente e efluente durante as todas as condições testadas. ....	39
GRÁFICO 3 - Variação da concentração de DQO nas amostras afluente, efluente e a eficiência de redução de DQO em todas as condições testadas. ....	43
GRÁFICO 4 - Variação da concentração de NTK no afluente, efluente e eficiência de oxidação de NTK durante todo o período experimental. ....	44
GRÁFICO 5 - Variação da eficiência da nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total, em função da relação do DQO/NTK em todas as condições experimentais.....	54
GRÁFICO 6 - Variação da concentração de sólidos no afluente e no efluente em todas as condições operacionais.....	57

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Características físico-químicas de água residuária de cervejaria.....	24
TABELA 2 - Parâmetros, frequência e Métodos de Análises. ....	29
TABELA 3 - Alcalinidade e relação de DQO/NTK em cada condição experimental avaliada. ....	30
TABELA 4 - Caracterização da água residuária bruta da microcervejaria. ....	37
TABELA 5 - Caracterização do afluente utilizado em cada condição experimental (valores médios com respectivos desvios padrões).....	38
TABELA 6 - Média do pH e alcalinidade em cada ensaio. ....	38
TABELA 7 - Balanço de massa referente à alcalinidade consumida e gerada em cada condição. ....	41
TABELA 8 - Concentrações médias e desvio padrão da DQO afluente e efluente e eficiência de redução para cada condição experimental. ....	42
TABELA 9 - Concentrações médias e desvio padrão de NTK, N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> e N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , afluente e efluente, em cada condição. ....	46
TABELA 10 - Eficiência de nitrificação, desnitrificação e eficiência de remoção de NT expresso em porcentagem com média e desvio padrão geral, juntamente com a média da relação C/N. ....	46
TABELA 11 - Concentração de amônia livre em relação ao total de N-amoniacal, em função do pH e da temperatura.....	48
Tabela 12 - Correlação estatística de variáveis.....	55
Tabela 13 - Concentração média de sólidos no afluente em todas as condições experimentais testadas. ....	56
Tabela 14 - Concentração média de sólidos no efluente em todas as condições experimentais testadas. ....	56
Tabela 15 - Número mais provável de bactérias nitrificantes (BOA e BON) e desnitrificantes na melhor condição (condição 1).....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BOA - Bactérias Oxidantes de Amônia  
BON - Bactérias Oxidantes de Nitrito  
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente  
C/N – Carbono/Nitrogênio  
DQO – Demanda Química de Oxigênio  
NDS – Nitrificação e Desnitrificação Simultânea  
NH<sub>3</sub> - Amônia Livre  
N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – Nitrogênio na forma de amônio  
N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – Nitrogênio na forma de Nitrito  
N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – Nitrogênio na forma de Nitrato  
NT – Nitrogênio Total  
NTK – Nitrogênio Total Kjeldahl  
OD – Oxigênio Dissolvido  
PP - Polipropileno  
PU – Poliuretano  
PVC - Policloreto de Vinila  
SST - Sólidos Suspensos Totais  
SSV - Sólidos Suspensos Voláteis  
ST - Sólidos Totais  
SV - Sólidos Voláteis  
TDH – Tempo de Detenção Hidráulica

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>14</b>
3.1 PROCESSOS PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS.....	14
3.1.1 Processo convencional de remoção biológica de nitrogênio: nitrificação e desnitrificação	15
3.2 Processo de nitrificação e desnitrificação simultânea.....	18
3.3 INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO C/N NA NDS.....	20
3.4 CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA LIVRE E ÁCIDO NITROSO LIVRE.....	22
3.5 EFLUENTES GERADOS NA INDÚSTRIA CERVEJEIRA.....	23
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>25</b>
4.1 INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL.....	25
4.2 MATERIAL SUPORTE.....	27
4.3 INÓCULO.....	27
4.5 FASES DE OPERAÇÃO E ALIMENTAÇÃO.....	30
4.5.1 Correção da alcalinidade afluente.....	30
4.6 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS.....	31
4.6.1 Quantificação dos microrganismos nitrificantes e desnitrificantes – NMP.....	31
4.6.1.1. Metodologia para determinação das bactérias nitrificantes e desnitrificantes.....	31
4.6.2 NMP das bactérias nitrificantes.....	31
4.6.3 NMP de bactérias desnitrificantes.....	34
4.7 CÁLCULOS DAS EFICIÊNCIAS.....	35
4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	36
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>37</b>

5.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA UTILIZADA.....	37
5.1.1	Efluente da microcervejaria.....	37
5.1.2	Afluente utilizado na alimentação do reator.....	37
5.2	pH E ALCALINIDADE.....	38
5.3	REDUÇÃO DA DQO.....	42
5.4	REMOÇÃO DE NITROGÊNIO NAS DIFERENTES CONDIÇÕES EMPREGADAS.....	44
5.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA DE CORRELAÇÃO.....	55
5.6	SÉRIE DE SÓLIDOS.....	56
5.7	ANÁLISE MICROBIOLÓGICA – NMP.....	57
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>59</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>61</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a questão ambiental cresce a cada dia, e o despejo inadequado de águas residuárias contendo compostos orgânicos e nitrogenados tem sido um dos focos. A disposição desses efluentes tem impacto sobre a saúde e o meio ambiente, tornando imprescindível a adoção de métodos mais eficientes de remoção desses poluentes (ZOPPAS; BERNARDES; MENEGUZZI, 2016).

Um dos danos causados pelo lançamento de nitrogênio em corpos d'água é a eutrofização. A eutrofização é um fenômeno de crescimento excessivo de plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, causando desequilíbrio do ecossistema e progressiva degradação da qualidade da água (FIGUEIRÉDO et al., 2007).

O setor de bebidas, dentre eles o cervejeiro, é responsável pelo descarte de grandes volumes de efluentes. Estima-se que para a produção de 1 litro de cerveja seja gerado de 3 a 10 litros de efluente, o qual contém compostos presentes nas matérias primas e produto acabado, como proteína, carboidratos, etanol, levedura e sólidos em suspensão (SIMATE et al., 2011; CHEN, et al., 2016).

Apesar de diferentes processos poderem ser utilizados para tratar efluentes da indústria cervejeira, os mais usuais são os biológicos. Os processos biológicos são mais eficientes e tem menor custo, se comparado aos processos físico-químicos, para remover matéria orgânica solúvel (SIMATE et al., 2011; PORTES, 2016).

As indústrias tentam manter os custos minimizados para o tratamento de efluentes, e uma das maneiras é desenvolver sistemas de tratamento compactos que integrem as etapas de remoção de matéria orgânica carbonácea e de nitrogênio em uma mesma unidade. Ainda que vários sistemas têm sido propostos, esses reatores nem sempre apresentam elevada eficiência de remoção de nitrogênio total, despertando a necessidade de maiores estudos sobre os processos combinados que podem ocorrer nessas unidades (SANTOS, 2014).

A tecnologia mais utilizada para o tratamento biológico do nitrogênio é a que envolve processos sequenciais de nitrificação e desnitrificação. Estes processos promovem a conversão do nitrogênio amoniacal em nitrogênio molecular e sua

consequente liberação, em forma de gás, para a atmosfera. Geralmente, a nitrificação ocorre na unidade que promove a remoção de matéria orgânica, e exige a presença de oxigênio no meio, já a desnitrificação ocorre em uma unidade independente, demandando um ambiente anóxico e a introdução de doadores externos de elétrons, adicionados na forma de matéria orgânica prontamente biodegradável (BARANA et al., 2013; BEZERRA FILHO, 2015; SANTOS, 2014).

Várias configurações de sistemas de tratamento têm sido pesquisadas para melhorar a remoção biológica de nitrogênio mediante o processo de nitrificação e desnitrificação dentro de um mesmo ambiente, entre elas se encontra o processo de nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS). Na NDS, as reações de nitrificação e desnitrificação ocorrem ao mesmo tempo em um único reator nas mesmas condições de operação e em um único compartimento (ZOPPAS et al., 2017).

Alguns exemplos de pesquisas de remoção de matéria orgânica e nitrogênio em um único reator de leito estruturado e aeração intermitente são: Moura et al. (2012); Barana et al. (2013); Wosiack et al. (2015); Correa et al. (2016); Leick et al. (2017); Oliveira (2016); Santos et al. (2016); Wendling (2017); Jenzura et al. (2018). Em todos estes modelos de reatores, microrganismos nitrificantes e desnitrificantes se desenvolvem no mesmo ambiente devido a gradientes de concentrações de oxigênio dissolvido (OD) presentes no biofilme.

Apesar de ser importante para melhor compreender o sistema, há carência de estudos mais aprofundados sobre o tratamento do efluente de cervejaria nesse tipo de reator, com diferentes suportes de espumas para imobilização da biomassa e diferentes concentrações de nitrogênio amoniacal para a realização de NDS. Portanto, este trabalho visa avaliar diferentes concentrações de nitrogênio amoniacal nos processos de nitrificação e desnitrificação simultânea em um reator de leito estruturado, alimentado em fluxo contínuo com efluente de microcervejaria sob aeração intermitente, utilizando como meio suporte Biobob®.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da concentração de alcalinidade e relação C/N no processo de nitrificação e desnitrificação simultânea de efluente de microcervejaria em um reator de leito estruturado e fluxo contínuo com aeração intermitente e recirculação do efluente.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência da remoção de NT com diferentes concentrações de alcalinidade afluyente e relação C/N;
- Avaliar a redução da DQO com diferentes concentrações de alcalinidade afluyente e relação C/N;
- Avaliar a eficiência de nitrificação com diferentes concentrações de alcalinidade afluyente e relação C/N;
- Avaliar a eficiência de desnitrificação com diferentes concentrações de alcalinidade afluyente e relação C/N.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

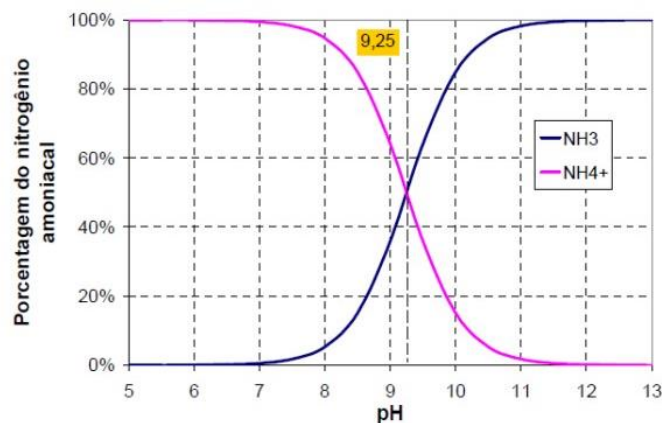
#### 3.1 PROCESSOS PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Nas águas residuárias a presença de nitrogênio pode ocorrer nas formas de amônia ( $\text{NH}_3$ ), íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e nitrogênio orgânico. O nitrogênio encontra-se, em sua maioria, na forma amoniacal e na forma de nitrogênio orgânico, a qual consiste em uma mistura complexa de amino compostos, incluindo proteínas e aminoácidos. O nitrogênio orgânico é facilmente convertido em amoniacal por via bacteriana de decomposição por processo de amonificação. O nitrato e nitrito são formas oxidadas provenientes da decomposição biológica da matéria orgânica nitrogenada (METCALF; EDDY, 2014).

O nitrogênio amoniacal é a forma de nitrogênio mais tóxica para peixes e outras vidas aquáticas, e pode levar à morte, caso esteja em elevada concentração. Esta toxicidade é, principalmente, atribuída à amônia em seu estado não ionizado (amônia livre), sendo a forma ionizada relativamente menos tóxica (EPA, 1993).

A distribuição da forma de nitrogênio amoniacal varia em função do pH (Gráfico 1). Para valores de pH próximo a neutralidade (6 a 8), praticamente todo nitrogênio amoniacal está na forma de íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ). Entretanto, para valores de pH mais alcalinos, o equilíbrio muda de direção, onde a predominância de nitrogênio amoniacal é na forma de amônia livre ( $\text{NH}_3$ ).

Gráfico 1 - Distribuição entre amônia livre e íon amônio em função do pH do meio.

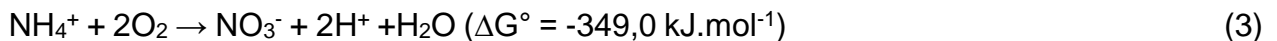


Fonte: Metcalf; Eddy (2014).

Uma variedade de processos físico-químicos e biológicos podem ser utilizados para a remoção de compostos nitrogenados de águas residuais. Porém, os processos biológicos são mais eficientes e com melhor relação custo/benefício, sendo os mais utilizados (AHN, 2006).

### 3.1.1 Processo convencional de remoção biológica de nitrogênio: nitrificação e desnitrificação

Em sistemas convencionais, a remoção biológica de nitrogênio é obtida através dos processos de nitrificação e desnitrificação. A nitrificação é a primeira etapa do processo de remoção biológica de nitrogênio, e ocorre pela oxidação do nitrogênio amoniacal realizada por microrganismos quimioautotróficos e sob condições aeróbias. A conversão do nitrogênio amoniacal em nitrato ocorre por meio de duas etapas: a primeira é chamada nitritação (Eq. 1), que é a oxidação de N-amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), e a segunda é denominada nitratação (Eq. 2), oxidação do nitrito a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) (RITTMANN; MCCARTY, 2001). A Equação 3 mostra a reação global da oxidação de íon amônio para os dois grupos de bactérias.



Nas Equações 1 e 2 a quantidade estequiométrica de oxigênio requerido é de 3,43  $\text{mgO}_2/\text{mgNH}_4^+$  para a nitritação e de 1,14  $\text{mgO}_2/\text{mg NO}_2$  para nitratação, totalizando uma demanda teórica de oxigênio para nitrificação de 4,57  $\text{mgO}_2/\text{mg NH}_4^+$ . A Equação 1 também mostra a geração de íons  $\text{H}^+$  que podem diminuir o pH do sistema, caso o efluente não contenha alcalinidade suficiente para tamponar o sistema. Neste caso, deve-se assegurar a presença de bicarbonato no meio, o qual também servirá como fonte de carbono para as bactérias quimioautotróficas envolvidas. Para a oxidação de 1,0 g de  $\text{NH}_4^+$ , são gastos 7,14 g de  $\text{CaCO}_3^-$  ou 8,64 g de  $\text{HCO}_3^-$  (METCALF, EDDY, 2014).

A nitritação é realizada por Bactérias Oxidantes de Amônia (BOA) e a nitratação é realizado por Bactérias Oxidantes de Nitrito (BON). Os principais gêneros de bactérias responsáveis pela nitritação são as *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus* e *Nitrosovibrio*. A nitratação, segunda parte do processo da nitrificação, é realizada pelas bactérias oxidadoras de nitrito, sendo os gêneros *Nitrobacter*, *Nitrospina*, *Nitrospira* e *Nitrococcus* (RITTMANN; MCCARTY, 2001; AHN, 2006).

O oxigênio é um dos parâmetros mais relevantes na nitrificação, já que concentrações menores que 2 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> podem causar a inibição parcial ou total de atuação das bactérias nitrificantes (GERARDI, 2006). Já para Metcalf e Eddy (2014) as concentrações ideais para a nitrificação estão dentro do intervalo de 2 a 3 mg.L<sup>-1</sup>.

A faixa de temperatura ideal para bactérias nitrificantes *Nitrosomonas* está entre 30°C e 36°C, com crescimento ótimo em 35°C, enquanto que para a cultura de *Nitrobacter* a temperatura varia de 8°C a 28°C, com crescimento ótimo em 28°C (NOCKO, 2008; ZOPPAS, 2012). Temperaturas muito elevadas são desvantajosas, acima dos 45°C a atividade das bactérias diminui significativamente (MAYER et al., 2009). De acordo com Kim, Lee e Keller (2006), a velocidade de nitrificação diminui drasticamente quando a temperatura das águas se encontra abaixo de 10°C, enquanto que temperaturas entre 28 e 30°C estimulam o crescimento de BOA sobre as BON. O pH ótimo para a nitrificação encontra-se na faixa alcalina próxima da neutralidade, o intervalo ideal está entre 7,5 e 9 (EPA, 1993).

Relações C/N altas inibem a nitrificação, pois proporcionam o aumento do crescimento das bactérias heterotróficas, as quais competem por oxigênio, espaço e nutrientes com as bactérias autotróficas nitrificantes (CHEN, LING, BLANCHETON, 2006; (ZIELINSKA et al., 2012).

A segunda etapa de remoção de nitrogênio é a desnitrificação, onde ocorre a conversão de nitrato a nitrogênio gasoso pela ação de bactérias heterotróficas facultativas em condições anóxicas. A reação bioquímica de desnitrificação envolve grande diversidade de microrganismos, tais como: *Achromobacter*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas* e *Spirillum*. Dentre estes, a espécie de bactéria *Pseudomonas* é aquela que mais prevalece (BEZERRA FILHO, 2015, METCALF; EDDY, 2014; SANTOS, 2014).

As Equações 4 e 5 mostram as reações de desnitrificação baseadas na redução do  $\text{NO}_2^-$  (via nitrito) ou do  $\text{NO}_3^-$  (via nitrato), respectivamente.



Para ocorrer a desnitrificação, além do nitrato a ser convertido é necessário também uma quantidade de matéria orgânica carbonácea biodegradável (relação carbono/nitrogênio). Na maioria das vezes, nos tratamentos biológicos terciários de águas residuárias, a presença de substrato facilmente biodegradável é baixa e esta fonte de carbono inserida após a etapa de nitrificação pode ser metanol, etanol, acetona e ácido acético. Além disso, pesquisas mostram, que também pode-se utilizar o afluente como fonte de carbono necessária ao processo de desnitrificação (VAN HANDEL; KATO; VON SPERLING, 2009; OLIVEIRA, 2015; WENDLING, 2017).

Utilizando uma fonte interna de carbono também é possível promover a desnitrificação. Neste caso as bactérias desnitrificantes utilizam a matéria orgânica remanescente do próprio afluente ou, ainda, a biomassa bacteriana, denominada respiração endógena (BEZERRA FILHO, 2015).

De acordo com Van Haandel, Kato e Von Sperling (2009), a desnitrificação aumenta com a temperatura até um valor ótimo de 40°C. Ainda segundo os autores, a dependência do pH é menor na desnitrificação do que na nitrificação, de modo que quando as condições de nitrificação são atendidas a desnitrificação também ocorrerá de maneira satisfatória. Já para Metcalf e Eddy (2014), as bactérias desnitrificantes possuem valor ótimo para a desnitrificação com temperatura em torno de 30 a 40°C.

Um fator importante para ocorrer uma eficiente desnitrificação é o teor de OD. É preciso que haja ausência de oxigênio dissolvido, pois sob elevadas concentrações, as bactérias desnitrificantes podem mudar seus aceptores de elétrons do nitrato para o oxigênio e, assim, deixar de desnitrificar. Já o pH ótimo é em torno de 6,5 a 8,0 (METCALF; EDDY, 2014; SANTOS, 2014).

A alcalinidade é outro fator importante a se monitorar. O processo de nitrificação consome alcalinidade, 7,14 mg de  $\text{CaCO}_3$  para cada mg de  $\text{N-NH}_4^+$  oxidado. Já o

processo de desnitrificação gera alcalinidade, havendo uma recuperação de 50% da alcalinidade consumida pela nitrificação, ou seja, cada mg  $\text{NO}_3^-$  reduzido a  $\text{N}_2$  gasoso devolve ao sistema 3,57 mg de alcalinidade na forma de  $\text{CaCO}_3$  (EPA, 1993; MOURA, 2011; OLIVEIRA, 2016).

Geralmente, os sistemas de tratamento de efluentes convencionais utilizam duas unidades separadas para promover a remoção de matéria orgânica e nitrogênio. A primeira fase, nitrificação, ocorre em um reator aeróbio, onde o afluente entra e ocorre a oxidação da matéria orgânica e dos compostos nitrogenados, gerando como produtos dióxido de carbono, nitrito e nitrato. Na segunda fase, desnitrificação, o efluente é conduzido a um reator sem aeração, onde o nitrito e o nitrato são reduzidos a gás nitrogênio, com adição de uma fonte externa de carbono. Esse sistema convencional normalmente apresenta elevados custos de construção e operação, pois além dos gastos com fonte externa de carbono e gastos com energia, torna-se necessário a construção de um segundo tanque para desnitrificação. Portanto, buscando melhorias neste processo, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas na tentativa de combinar essas duas etapas (nitrificação e desnitrificação) em um único reator, sendo denominado nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS) (BARANA et al., 2013; JENZURA et al. 2018; OLIVEIRA, 2016; MORITA *et al.*, 2008; MOURA et al., 2012; SANTOS et al., 2016; WOSIACK et al., 2015; ZHU et al., 2007).

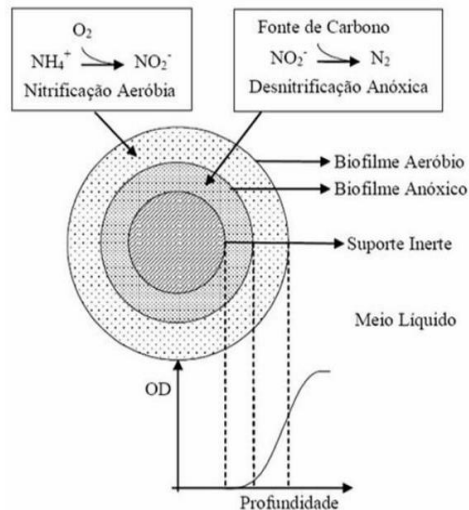
### 3.2 PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEA

O processo de nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS) é o processo em que a nitrificação e a desnitrificação ocorrem simultaneamente em um mesmo reator, sob condições operacionais idênticas (MOURA, 2012; ZHU et al., 2007; ZOPPAS; BERNARDES; MENEGUZZI, 2016).

A NDS ocorre devido à formação de um gradiente de concentração de OD dentro do floco ou do biofilme ocasionado pela limitação da difusão de OD (Figura 1). Desta maneira, as bactérias nitrificantes crescem nas regiões externas do biofilme, onde há presença de oxigênio, amônia e matéria orgânica carbonácea, enquanto as bactérias desnitrificantes se encontrarão preferencialmente em regiões com baixa concentração de

OD e elevada concentração de nitrato, ou seja, no interior do floco (ZENG et al., 2003; ZOPPAS; BERNARDES; MENEGUZZI, 2016).

Figura 1 - Representação do gradiente de oxigênio dissolvido no biofilme, formando zonas aeróbias e anóxicas.



Fonte: Nedović; Willaert (2005).

Pesquisas desenvolvidas em reatores de NDS indicam vantagens, quando comparados a sistemas onde os processos acontecem separadamente como, por exemplo, do ponto de vista econômico por utilizar um único reator para tratamento. Além disso facilita a manutenção do pH em valores próximos à neutralidade, pois parte da alcalinidade consumida na nitrificação é devolvida ao meio no processo de desnitrificação, resultando em menor demanda de alcalinidade externa e economia de carbono orgânico. Também se economiza na quantidade de insumos utilizada, pois é necessária menor concentração de OD, já que o nitrato pode ser utilizado como aceptor final de elétrons (HU et al. 2009; DO CANTO et al. 2008).

Alguns fatores que podem interferir na NDS são a concentração de OD, a disponibilidade de matéria orgânica e de nitrogênio total no meio, e o tamanho dos flocos no biofilme (POCHANA; KELLER, 1999).

A fonte orgânica de carbono é um fator importante para a NDS. A disponibilidade de carbono pode ser um fator limitante para a desnitrificação heterotrófica. Por isso a relação C/N nos processos NDS tem sido estudada por vários autores.

Santos et al. (2016) avaliaram a influência da relação C/N e da fonte de carbono sobre a NDS, em um reator de leito estruturado e aeração intermitente. As relações C/N testadas foram 9,7, 7,6 e 2,9. O melhor desempenho de conversão nitrogenada foi com a relação C/N de 2,9, utilizando peptona como fonte de carbono. Obtiveram a eficiência média de remoção nitrogenada de 84,6% e uma carga de N-total removida de 0,336 kg N.m<sup>-3</sup>.dia<sup>-1</sup>. Essa remoção foi acima do esperado para desnitrificação heterotrófica, mas os autores conseguiram comprovar a presença da atividade de bactérias *Anammox* que podem ter complementado a NDS.

Lin et al. (2016) estudaram o desempenho de um reator de membranas na remoção de nitrogênio com águas residuárias com relação DQO/NTK de 10 a 3. Os resultados indicaram que a remoção de nitrogênio foi afetada pela relação DQO/NTK, mas mantida alta quando a relação DQO/NTK foi 5 ou superior. Quando a relação DQO/NTK foi igual a 5, a eficiência de remoção de DQO, amônia e nitrogênio total atingiu 83,7%, 93,1% e 84,6%, respectivamente. Os autores também observaram mudanças na quantidade e diversidade de bactérias responsáveis pela remoção de nitrogênio nas diferentes razões DQO/NTK. A quantidade e densidade bacteriana diminuíram significativamente quando a relação DQO/N afluente foi reduzida para 3.

### 3.3 INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO C/N NA NDS

A relação C/N tem influência sobre a população de microrganismos de um reator. O aumento na disponibilidade de matéria orgânica resulta na diminuição da eficiência de nitrificação autotrófica e melhoria da eficiência de desnitrificação heterotrófica (ZIELINSKA et al., 2012; ZOPPAS; BERNARDES; MENEGUZZI, 2016).

As bactérias nitrificantes autotróficas têm taxa de crescimento menor que das bactérias heterotróficas, necessitando de altos tempos de retenção celular. Em situações com maior disponibilidade de matéria orgânica, as bactérias heterotróficas podem prevalecer em relação as autotróficas nitrificantes na competição por oxigênio e manter

os organismos nitrificantes no interior do biofilme, onde o oxigênio é limitado. Assim, o processo de nitrificação autotrófica fica prejudicado (CHEN, LING, BLANCHETON, 2006).

Zielinska et al. (2012), trabalhando com um reator sequencial em batelada, estudaram o impacto da relação DQO/N e OD na eficiência da remoção de carbono e nitrogênio pelo processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas em água residuária sintética. Obtiveram uma eficiência de remoção de nitrogênio acima de 50% (relação DQO/N de 6,8 e OD de 0,5 mg O<sub>2</sub> / L). A diversidade e a abundância de BOA foi maior nos reatores com a relação DQO/N de 0,7 em comparação com os reatores com a DQO/N de 6,8.

Santos (2014) utilizou quatro diferentes relações DQO/NTK, e diferentes fontes de carbono: relação 9,7 com sacarose, 7,6 com peptona de carne, 2,9 com peptona de carne e 2,9 com sacarose. A eficiência média de remoção de DQO manteve-se acima de 90% em todo o período experimental. A relação C/N de  $2,9 \pm 1,0$  utilizando peptona de carne, foi a que apresentou melhor desempenho na remoção de nitrogênio total, com eficiência máxima de  $84,6 \pm 10,1\%$ . De acordo com a autora, a eficiência média de remoção de nitrogênio total e a carga de nitrogênio removida foram aumentadas à medida que a relação DQO/NTK foi reduzida.

A pesquisa realizada por Meng et al. (2008) avaliou os efeitos da relação C/N e da concentração de OD sobre a NDS em um reator de membranas, operando com efluente sintético similar ao esgoto doméstico. Sacarose foi utilizada como fonte de carbono. A carga de DQO afluente foi mantida constante e três diferentes relações C/N foram testadas, a partir da variação da carga de nitrogênio afluente. Os resultados experimentais mostraram que as taxas de nitrificação e desnitrificação atingiram um equilíbrio, resultando num processo NDS praticamente completo quando a relação C/N foi de 10,04.

O processo NDS é eficiente quando as taxas de nitrificação e desnitrificação são semelhantes. Dessa maneira não ocorre acúmulo de nitrito e nitrato no sistema (ZENG et al., 2003). Também podemos perceber que há uma ampla faixa de relações C/N que foram efetivas para remover nitrogênio dos efluentes, e a relação C/N é um fator importante a ser considerado nos processos de NDS. O que se conhece, é que uma alta



quantidade de matéria orgânica na alimentação aumenta o crescimento das bactérias heterotróficas na camada externa do biofilme, competindo por espaço com as bactérias autotróficas, proporcionando decréscimo na eficiência da oxidação de amônio. Logo, o aumento de bactérias heterotróficas aeróbias no sistema, em geral, prejudicará a remoção de nitrogênio por esse meio (ZOPPAS; BERNARDES; MENEGUZZI, 2016).

### 3.4 CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA LIVRE E ÁCIDO NITROSO LIVRE

Os valores do pH juntamente com a temperatura influenciam na formação de amônia livre e ácido nitroso livre presentes no meio líquido. A faixa de concentração de amônia livre que favorece a inibição dos microrganismos é 0,1 a 1,0 mg N-NH<sub>3</sub>/L para o gênero *Nitrobacter* e 10 a 150 mg N-NH<sub>3</sub>/L para o gênero *Nitrosomonas*. Para o ácido nitroso livre a inibição do processo de nitrificação é iniciada em ambiente com concentração entre 0,22 e 2,8 mg HNO<sub>2</sub>/L (Anthonisen et al., 1976).

As concentrações de amônia livre e de ácido nitroso livre, em função do valor do pH, da temperatura, da concentração do nitrogênio amoniacal e da concentração de nitrito, podem ser calculadas utilizando-se as Equações 6 e 7, respectivamente (Anthonisen et al., 1976).

$$\text{Amônia livre (mgNH}_3\text{/L)} = \frac{17}{14} \times \frac{\text{N-NH}_4\text{(mg/L)} + x \cdot 10^{\text{pH}}}{e^{(6334/273+T)} + 10^{\text{pH}}} \quad (6)$$

$$\text{Ácido nitroso livre (mgHNO}_2\text{/L)} = \frac{47}{14} \times \frac{\text{N-NO}_2^-\text{(mg/L)}}{e^{(-2300/273+T)} \times 10^{\text{pH}}} \quad (7)$$

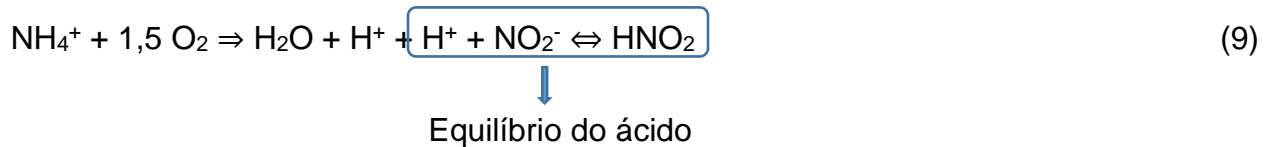
O balanço iônico na solução aquosa é dado pela Equação 8:



Pela Equação 8, nota-se que o N-amoniacal estará em solução nas formas de íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e amônia não ionizada (NH<sub>3</sub>). Os dois estarão em equilíbrio, que é afetado pelo pH da solução. Quando o pH aumenta, a concentração de amônia livre

também aumentará. Em pH 8 e em temperatura de 25°C, a proporção do íon amônio será de 93% em relação ao N-amoniaco total.

Quando ocorre a oxidação de N-amoniaco (Eq. 9), há uma liberação de íons H<sup>+</sup> que diminuem o pH, dependendo da capacidade tampão do sistema. O nitrito formado existirá em equilíbrio com ácido nitroso livre: quando o pH diminui, a concentração de ácido nitroso livre também aumentará, ocasionando inibição das bactérias oxidantes de nitrito.



### 3.5 EFLUENTES GERADOS NA INDÚSTRIA CERVEJEIRA

Uma característica da indústria cervejeira é o consumo de elevadas quantidades de água e a geração de grandes volumes de efluente. Estima-se que para a produção de 1 litro de cerveja sejam gerados de 3 a 10 litros de efluente (SIMATE et al., 2011; CHEN et al., 2016).

Os efluentes de cervejaria são gerados nas diversas fases da produção, nas etapas de filtração, descarga dos equipamentos, lavagem de vasilhames e higienização de tubulações, pisos, etc. Todas estas etapas resultam em águas residuárias com elevada carga orgânica e teor de sólidos em suspensão, provenientes das matérias primas utilizadas, que necessitarão de tratamento adequado antes de serem despejadas nos corpos hídricos (SIMATE et al., 2011; ARANTES, 2018). Alguns parâmetros médios destes efluentes podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 - Características físico-químicas de água residuária de cervejaria.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
pH	3 – 12
DQO	2000 – 6000 mg/L
Nitrogênio total	25 – 80 mg/L
Sólidos totais	5100 – 8750 mg/L
Sólidos suspensos	2901 – 3000 mg/L
Sólidos totais dissolvidos	2020 – 5940 mg/L

Fonte: Rao et al. (2007).

É possível observar que as características dos efluentes de cervejaria são muito variáveis, pois depende da particularidade de cada processo produtivo, como por exemplo, o método empregado durante as etapas de produção e a quantidade de água envolvida na limpeza de equipamentos, causando a diluição do efluente.

Diante destes dados, entende-se que é necessário tratar estes efluentes para que atendam à Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) Nº 430/2011, que dispõe sobre as condições de corpos d'água e padrões de lançamento de efluentes, e modifica e complementa a Resolução do CONAMA Nº 357 de 17 de março de 2005.

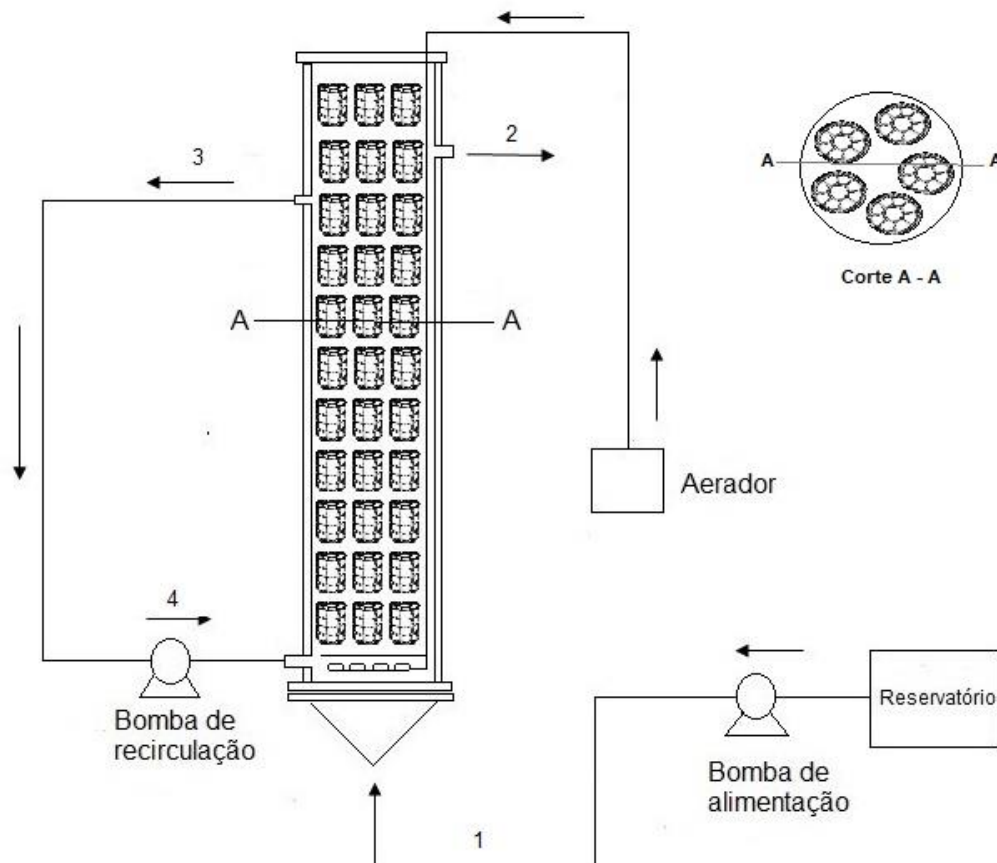
## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

O sistema experimental foi instalado no Laboratório de Tratamento de Efluentes do Departamento de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Campus Uvaranas.

Foi utilizado um reator cilíndrico de acrílico, com diâmetro de 14,5 cm, altura de 67 cm, volume total de 10,0 L e volume útil de 8,4 L. A parte inferior do reator possuía formato cônico com 6 cm de altura, a fim de facilitar o descarte do lodo. A Figura 2 representa esquematicamente o aparato experimental e a Figura 3 é uma imagem do sistema utilizado na pesquisa.

Figura 2 - Esquema ilustrativo do sistema utilizado.



Fonte: A autora.

O reator foi operado com alimentação contínua com o auxílio de uma bomba peristáltica da marca Masterflex, modelo Easy-load. O afluente era bombeado para o interior do reator pela base do mesmo (1) enquanto a saída do efluente tratado (2) estava situada na zona superior do reator, a 63 cm da base. A recirculação foi realizada por uma bomba dosadora da marca Prominent, modelo Concept plus, com uma vazão de recirculação do efluente 2 vezes maior do que a vazão de alimentação, sendo que o efluente saía pela parte superior (3) e entrava pela base (4) do reator. A entrada da recirculação (4) situava-se 4 cm acima da entrada do afluente (1) que permitia a mistura do efluente e sua diluição.

O fornecimento de oxigênio foi feito de modo intermitente, 2 horas aerando e 1 hora sem aeração, e realizado por meio de quatro aeradores de aquário ligados a um temporizador. Para reduzir o tamanho das bolhas e facilitar a transferência de ar, nas extremidades das mangueiras de aeração foram instaladas pedras porosas, que eram trocadas periodicamente, quando se percebia que estavam entupidas. O reator foi envolto com papel para ser protegido da luz e evitar a proliferação de algas. Sua temperatura foi mantida a  $30^{\circ}\text{C} \pm 2$  com o uso de um aquecedor de aquário ligado a um termostato.

Figura 3 - Fotografia do reator e seus equipamentos.



Fonte: A autora.

## 4.2 MATERIAL SUPORTE

O meio suporte utilizado foi o Biobob® (Figura 4). O Biobob® é formado por uma estrutura externa de formato cilíndrico de polipropileno (PP), e seu interior é parcialmente preenchido por uma camada de espuma de poliuretano (PU) para adesão de biomassa em reatores biológicos. Possui a dimensão de 45 mm de diâmetro e 60 mm de altura, densidade de 20 - 23 kg/m<sup>3</sup>, porosidade da espuma 90% e volume de espuma por unidade de Biobob® 85 - 90 cm<sup>3</sup>. O Biobob® foi desenvolvido e produzido pela empresa Bio Proj Tecnologia Ambiental e sua vantagem é a grande área superficial, que permite adesão de grande quantidade de microrganismos, juntamente com a resistência estrutural do plástico, que evita a compressão da espuma.

Figura 4 - Fotos ilustrativas do material suporte Biobob® sem biomassa aderida (A) e com biomassa aderida (B).



A  
Fonte: A autora

No interior do reator foram posicionadas 5 colunas de Biobobs® empilhadas de modo ordenado, totalizando em 45 Biobobs®. Dentro de cada coluna, foi inserido uma haste de PVC para que os Biobobs® não se movimentassem.

## 4.3 INÓCULO

O inóculo utilizado no experimento foi obtido do lodo proveniente de um sistema aeróbio da Heineken Brasil, localizada no município de Ponta Grossa, no estado do Paraná. Este lodo foi imobilizado nos Biobobs® de acordo com a metodologia proposta por Zaiat et al. (1994). Os Biobobs® foram colocados em um recipiente e adicionou-se o

lodo de modo a garantir a cobertura de todo o meio suporte. Os Biobobs® foram deixados imersos no lodo por um período de 24 horas, posteriormente retirou-se o excesso de lodo dos Biobobs® e inseriu-se no reator.

#### 4.4 EFLUENTE DE MICROCERVEJARIA

O processo de produção da cerveja consiste, em cinco etapas gerais, sendo elas:

**Mostura:** consiste no processo de extração dos açúcares do amido dos cereais maltados em água quente, cuja temperatura varia conforme o objetivo da produção. Esta solução servira de alimento para as bactérias que realizam a fermentação, dando origem ao álcool.

**Fervura do mosto:** é a fase em que se eleva a temperatura do tanque de fervura para aproximadamente 100°C, promovendo a ebulição do mosto cervejeiro (malte moído e água quente). Esta etapa é essencial para esterilização do mosto e concentração do líquido. Nesta etapa é adicionado o lúpulo, responsável pelo amargor e aroma da cerveja.

**Resfriamento do mosto:** etapa que visa a diminuição da temperatura do mosto fervido para a inoculação da levedura (fermento), a qual deve ser realizada no menor tempo possível para que seja evitada qualquer contaminação com o meio.

**Fermentação:** faz-se a adição da levedura para ocorrer o processo de transformação dos açúcares do mosto em álcool e gás carbônico.

**Envase:** Fase final do processo de produção, em que se condiciona a cerveja em seu recipiente comercial (cujos mais comuns atualmente são as garrafas, vasilhames de alumínio e barris para chope) (SANTOS; RIBEIRO, 2005).

O efluente gerado na etapa de fervura tem elevada carga orgânica e teor de nutrientes. Na indústria, este efluente ainda seria misturado aos efluentes gerados em outras etapas, mais diluídos, como água de lavagem de pisos e embalagens e águas utilizadas em processos de refrigeração, fazendo com que o efluente final gerado em uma cervejaria fique mais diluído. Assim, devido ao grande volume de efluente necessário para o projeto, e à falta de espaço para sua estocagem no laboratório, optou-se por

coletar o efluente após a etapa de fervura, e diluí-lo para os valores de contração de um efluente real no momento do uso.

O efluente utilizado na pesquisa foi proveniente de uma microcervejaria, localizada no município de Ponta Grossa, Paraná. Foram coletados aproximadamente 15 L de amostra do efluente proveniente da etapa de fervura, que foram acondicionados em recipientes plásticos e tampados.

Após a coleta as amostras foram identificadas e encaminhadas ao laboratório, onde foram caracterizadas e mantidas congeladas a  $-10^{\circ}\text{C}$ . Diariamente descongelava-se uma parcela do efluente da etapa da fervura, que era, então diluído, e usado para alimentar o sistema.

Os parâmetros para caracterização do efluente foram analisados em duplicata e estão representadas na Tabela 2. A metodologia utilizada atendeu às especificações contidas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012), com exceção da análise de alcalinidade que foi feita de acordo com método proposto por Ripley et al. (1986).

Tabela 2 - Parâmetros, frequência e Métodos de Análises.

<b>Parâmetros</b>	<b>Método</b>	<b>Frequência semanal</b>
pH	Potenciométrico APHA (4500 H + B)	5
Alcalinidade ( $\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ )	Titulométrico (Ripley et al., 1986)	5
DQO ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Colorimétrico APHA (5220 D)	5
Sólidos Totais (ST) ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Gravimétrico APHA (2540 G)	1
Sólidos Suspensos Totais (SST) ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Gravimétrico APHA (2540 D)	1
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Gravimétrico APHA (2540 E)	1
Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Micro Kjeldahl APHA (4500 Norg C)	3
Nitrogênio Amoniacal Total ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Titulométrico APHA (4500 NH3 C)	5
N- $\text{NO}_2^-$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Colorimétrico APHA (4500 NO <sub>2</sub> B)	5
N- $\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Colorimétrico APHA (4500 NO <sub>3</sub> C)	5

Fonte: A autora.



#### 4.5 FASES DE OPERAÇÃO E ALIMENTAÇÃO

Para avaliar o desempenho do reator, foram testadas 2 condições de alcalinidade, com e sem correção (ver item 4.5.1), e 3 condições de relação C/N expresso em termos de DQO/NTK 2, 6 e 10, resultando em um experimento com 6 ensaios (Tabela 3).

A relação DQO/NTK foi variada mantendo-se a concentração de DQO fixa em 600 mg DQO.L<sup>-1</sup>, e alterando-se a concentração de nitrogênio pela adição de cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl).

Tabela 3 – Alcalinidade e relação de DQO/NTK em cada condição experimental avaliada.

<b>Condição</b>	<b>Relação</b>	<b>Alcalinidade</b>	<b>TDH (horas)</b>	<b>Duração (dias)</b>
1	DQO/NTK= 10			28
2	DQO/NTK= 6	Com correção	12	27
3	DQO/NTK= 2			25
4	DQO/NTK= 2			21
5	DQO/NTK= 6	Sem correção	12	19
6	DQO/NTK= 10			20

Fonte: A autora.

A duração de cada ensaio foi em função de o reator estabelecer o equilíbrio estacionário aparente, considerado quando o desvio padrão das taxas de remoção de NTK e N-NH<sub>4</sub> foram menores que 10%.

##### 4.5.1 Correção da alcalinidade afluyente

A correção da alcalinidade do afluyente foi realizada de acordo com o valor de NTK referente a cada condição estudada.

Para cada mg de NTK presente no afluyente foram necessários 7,14 mg de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>). Porém, como o agente alcalinizante utilizado foi o bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) para cada mg de CaCO<sub>3</sub> foi utilizado 1,68 mg de bicarbonato de sódio NaHCO<sub>3</sub>.

## 4.6 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS

### 4.6.1 Quantificação dos microrganismos nitrificantes e desnitrificantes – NMP

As análises microbiológicas foram realizadas na melhor condição do reator com a finalidade de caracterizar quantitativamente as bactérias aderidas à amostra de Biobob® retirada do reator. Após testar todas as condições e analisando os dados, a condição 1 foi a que obteve a melhor remoção de NT. Portanto, foi repetida esta condição e feito o levantamento da concentração de bactérias nitrificantes (Oxidadoras de Amônia – BOA e Oxidadoras de Nitrito – BON) e das bactérias desnitrificantes. Para verificar a estimativa do NMP é comparada a combinação dos resultados de tubos positivos com a tabela padrão de probabilidade (APHA, 2012).

#### 4.6.1.1 Metodologia para determinação das bactérias nitrificantes e desnitrificantes

Para as análises microbiológicas coletou-se bactérias presentes no Biobob® do reator. Retirou-se a espuma do Biobob® e utilizando-se uma tesoura estéril foram cortados dois pedaços de 1,5 diâmetro x 2,5 cm de altura. Os pedaços de espuma do Biobob® foram utilizados para a diluição em série. Primeiro foram inseridos em um tubo Falcon de 100 mL com 10 pérolas de vidro autoclavadas e mais 20 mL de água destilada estéril. O tubo Falcon foi levado ao Vortex para ser agitado por 10 minutos, para possibilitar o desprendimento do material aderido. Do material resultante desse processo foi coletado 1 mL para proceder com a diluição em série em tubos de ensaio, obtendo então diluições de  $10^{-1}$  a  $10^{-10}$ .

### 4.6.2 NMP das bactérias nitrificantes

As análises para quantificação do NMP das bactérias nitrificantes (BOA e BON) foi baseada na metodologia utilizada por Schmidt e Belser (1984) e adaptada para amostras de esgoto, conforme descrito por Mendonça (2002).

### Água de diluição

Para o preparo da água de diluição utilizada, foi realizada uma solução de NaCl 8,5%, onde foram dissolvidos 0,85 g de NaCl em água ultrapura e completado o volume para 100mL (dependendo de quantas diluições eram necessárias). Foram adicionadas 9 mL da água de diluição nos tubos de ensaio, os quais foram tampados e esterilizados em autoclave, por 20 minutos sobre pressão de 1 atm e temperatura de 120°C.

Sob ambiente de assepsia, foram feitas diluições seriadas de  $10^{-1}$  a  $10^{-10}$ . Adicionando-se primeiramente 1 ml de amostra no primeiro tubo ( $10^{-1}$ ), em seguida retirava-se deste 1 ml e adicionava-se no segundo tubo ( $10^{-2}$ ) e assim por diante.

### Meios de culturas

O meio de cultura para as bactérias oxidadoras de amônia (BOA) foi preparado utilizando os seguintes reagentes: 500 mg/L de Sulfato de Amônia ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ); 13,4 mg/L de Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); 40 mg/L de Sulfato de Magnésio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); 2 mg/L de Azul de Bromotimol; 204 mg/L de Fosfato de Potássio Monobásico 0,2M ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ); 3,31 mg/L de EDTA Dissódico; 2,46 mg/L de Sulfato de Ferro ( $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); 0,1 mg/L de Molibdato de Sódio ( $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); 0,2 mg/L Cloreto de Magnésio ( $\text{MnCl}_2$ ); 0,002 mg/L Cloreto de Cobalto ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); 0,1 mg/L de Sulfato de Zinco ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); 0,02 mg/L Sulfato de Cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

O meio de cultura das bactérias oxidadoras de nitrito (BON) foi preparado utilizando os seguintes reagentes: 6,9 mg/L de Nitrito de Sódio ( $\text{NaNO}_2$ ); 13,4 mg/L de Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); 200 mg/L de Sulfato de Magnésio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); 139,2 mg/L de Fosfato de Potássio Bibásico ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ); 27,2 mg/L de Fosfato de Potássio Monobásico 0,2M ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ); 0,1 mg/L de Molibdato de Sódio ( $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); 0,2 mg/L Cloreto de Magnésio ( $\text{MnCl}_2$ ); 0,002 mg/L Cloreto de Cobalto ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); 0,1 mg/L de Sulfato de Zinco ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); 0,02 mg/L Sulfato de Cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

O pH dos dois meios de cultura foi corrigido com gotas do sobrenadante da solução supersaturada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para pH 7,8 no meio de cultura para as BOA e pH 7,6 para o meio de cultura para as BON.

Foram adicionados 0,9 ml dos meios de cultura em cada Eppendorf, sendo utilizado 5 Eppendorfs para cada diluição.

Os meios de cultura foram esterilizados, por 20 minutos sob a pressão de 1 atm e temperatura de 120°C.

### **Inoculação**

Sob condição de assepsia foi adicionado 0,1 mL da amostra previamente diluída com a solução de NaCl em cada Eppendorf contendo o meio de cultura. Cada diluição tinha 5 Eppendorfs e todas as diluições foram realizadas em triplicata para garantir a confiabilidade dos resultados. Os Eppendorfs foram incubados à 30°C, durante 15 dias.

### **Soluções-teste**

**Solução A:** Foi dissolvido 0,5g de sulfanilamida em 100 mL de ácido clorídrico (HCl) 2,4 N. A solução foi armazenada em frasco escuro, sob refrigeração.

**Solução B:** foi dissolvido 0,3g de N-naftil-etilenodiaminahidrocloreto em 100 mL de ácido clorídrico (HCl) 0,12N. A solução foi armazenada em frasco escuro, sob refrigeração.

**Solução C:** foi dissolvido 0,2g de difenilamina em 100mL de ácido sulfúrico concentrado. A solução foi armazenada em frasco escuro, sob refrigeração.

### **Determinação e resultado**

Para a determinação do NMP das BOA adicionou-se 2 a 3 gotas da Solução A e em seguida a Solução B. Após a adição das soluções, a coloração rosa a vermelho significa presença de nitrito, e, portanto pode haver a presença de bactérias oxidadoras de amônia (resultado positivo). A coloração incolor dos tubos pode indicar que o nitrito já foi convertido para nitrato, portando deve ser acrescentada a solução C, e o resultado positivo se dá quando este se torna azul, e negativo quando continua incolor. Nota-se que os tubos “brancos” devem estar com ausência de coloração, ou seja, incolor.

Para a determinação do NMP das BON, após a adição das soluções A e B, a ausência de coloração significa que o nitrito foi consumido, e, portanto, pode haver a presença de bactérias oxidadoras de nitrito (resultado positivo) e a coloração rosa

significa presença de nitrito e portanto, o resultado é negativo para presença dessas bactérias. Notou-se que os tubos “brancos” deviam estar com a coloração rosa, indicando resultado negativo.

Para a determinação do NMP foi utilizada a Tabela Padrão de Probabilidade por combinação das respostas positivas (APHA, 2012).

#### 4.6.3 NMP de bactérias desnitrificantes

A quantificação do Número mais provável para bactérias desnitrificantes foi determinada pela metodologia proposta por Tiedje (1984) e adaptado para amostras de esgoto conforme descrito por Mendonça (2002).

#### **Meio de cultura**

Para preparar o meio de cultura das bactérias desnitrificantes foi realizado um caldo nutriente modificado utilizando os seguintes reagentes: 310 mg/L de extrato de carne; 620 mg/L de extrato de levedura; 1540 mg/L de peptona, 1540 mg/L de cloreto de Sódio (NaCl) e 685 mg/L de Nitrato de Sódio ( $\text{NaNO}_3$ ).

#### **Procedimento**

Foram colocados 0,9 mL do meio de cultura autoclavado em cada tubo Eppendorf, sendo utilizados 5 tubos para cada diluição. Foram realizadas 8 diluições, de  $10^{-1}$  a  $10^{-10}$ , foram utilizados 50 tubos, incluindo 5 tubos para o branco.

Foi adicionado 0,1 mL de amostra diluída ( $10^{-1}$  à  $10^{-10}$ ), sob ambiente de assepsia, em cada tubo contendo meio de cultura, conforme foi citado na metodologia das nitrificantes. Os tubos foram incubados à  $30^\circ\text{C}$ , variando de 3 à 5 dias.

#### **Testes e resultados**

Para verificar se o nitrato tinha sido consumido, foi retirada pequena alíquota de cada tubo de ensaio e colocado em outro tubo menor.

Adicionou-se 2 a 3 gotas da solução C. A reação acontece rapidamente. Após a adição, a ausência de coloração indica consumo de nitrato e possível presença de

bactérias desnitrificantes (resultado positivo) e coloração azul significa que há nitrato remanescente e, portanto não houve desnitrificação (resultado negativo). Para a determinação do NMP foi utilizada a Tabela Padrão de Probabilidade por combinação das respostas positivas (APHA, 2012).

#### 4.7 CÁLCULOS DAS EFICIÊNCIAS

Depois de obter os resultados das análises físico-químicas realizadas, foram calculadas as eficiências de remoção de N-total (Eq.10), nitrificação (Eq.11), desnitrificação (Eq.12) e remoção de DQO (Eq. 13).

$$\text{Remoção de nitrogênio total (\%)} = \frac{NTK_{Af} - NTK_{Ef} - N - NO_2^- - N - NO_3^-}{NTK_{Af}} \times 100 \quad (10)$$

$$\text{Nitrificação (\%)} = \frac{NTK_{Af} - NTK_{Ef}}{NTK_{Af}} \times 100 \quad (11)$$

$$\text{Desnitrificação (\%)} = \frac{NTK_{Af} - NTK_{Ef} - N - NO_2^- - N - NO_3^-}{NTK_{Af} - NTK_{Ef}} \times 100 \quad (12)$$

$$\text{Remoção de DQO (\%)} = \frac{DQO_{Af} - DQO_{Ef}}{DQO_{Af}} \times 100 \quad (13)$$

Sendo:

$NTK_{Af}$  - Nitrogênio total Kjeldahl afluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$NTK_{Ef}$  - Nitrogênio total Kjeldahl efluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$N - NO_2^-$  - Nitrogênio na forma de nitrito efluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$N - NO_3^-$  - Nitrogênio na forma de nitrato efluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$DQO_{Af}$  - Demanda Química de Oxigênio afluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$DQO_{Ef}$  - Demanda Química de Oxigênio efluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

#### 4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para a avaliação de existência de diferença estatística entre as eficiências de remoção de DQO e NT de cada condição experimental foi utilizado o software R for Windows. Primeiramente foi verificado se os dados são paramétricos (distribuição normal) ou não paramétricos por meio do Teste Shapiro-Wilk ( $p=0,10$ ). Na sequência, foram feitos teste de variância (ANOVA). Quando a ANOVA mostrou haver diferença significativa entre os resultados, os mesmos foram comparados entre si utilizando-se o Teste de Tukey ( $p=0,05$ ).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA UTILIZADA

#### 5.1.1 Efluente da microcervejaria

Na Tabela 4, estão representadas as concentrações médias dos parâmetros analisados e seus desvios padrões, no efluente da etapa de fervura da microcervejaria, que foi utilizado diluído na alimentação do reator.

Tabela 4 - Caracterização da água residuária bruta da microcervejaria.

<b>Parâmetro</b>	<b>Concentração</b>
NTK (mg N.L <sup>-1</sup> )	1.827,00
DQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	163.400,00
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg N.L <sup>-1</sup> )	55,80
pH	5,6
ST (g.L <sup>-1</sup> )	132,40
STF (g.L <sup>-1</sup> )	27,6
STV (g.L <sup>-1</sup> )	105,6

Fonte: A autora.

#### 5.1.2 Afluente utilizado na alimentação do reator

A pesquisa foi dividida em 6 fases operacionais com período total de operação de 140 dias. O TDH e a vazão de entrada foram mantidos constantes ao longo do período operacional. A concentração de matéria orgânica (em termos de DQO) foi mantida mais ou menos constante ao longo de todo o período experimental, sendo que a relação C/N de cada condição foi obtida por meio da variação da concentração de nitrogênio (em termos de NTK). A Tabela 5 traz a caracterização do afluente utilizado em cada condição experimental.



Tabela 5 - Caracterização do afluente utilizado em cada condição experimental (valores médios com respectivos desvios padrões).

Condição	Parâmetros					
	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> )	Relação DQO/NTK
1*	660± 40	61±5	51±7	8,4±0,1	437±23*	10,41±0,8
2*	622±24	93±1	84±2	8,8±0,1	625±16*	6,71±0,10
3*	618±30	304±4	296±2	8,9±0,1	2177±67*	2,05±0,02
4	623±48	303±4	299±7	6,7±0,2	16±4	2,05±0,18
5	601±24	94±2	82±3	7,0±0,1	16±1	6,38±0,35
6	605±18	59±1	51±2	7,1±0,1	14±2	10,36±0,3

Fonte: A autora.

Nota: \*Condições com alcalinidade corrigida.

## 5.2 pH E ALCALINIDADE

Os valores médios das análises do pH e da alcalinidade afluente e efluente de todos os ensaios estão apresentados na Tabela 6. Os valores da alcalinidade afluente dos ensaios 1, 2 e 3 foram determinados após a correção do mesmo com a adição de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>). Os ensaios 4, 5 e 6 não tiveram a correção da alcalinidade.

Tabela 6 - Média do pH e alcalinidade em cada ensaio.

Condição	pH		Alcalinidade (mg.L <sup>-1</sup> )	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
1*	8,44± 0,1	8,95± 0,1	437± 23	411± 29
2*	8,81 ± 0,13	9,19±0,20	625 ± 16	565 ± 34
3*	8,98 ± 0,05	9,68 ± 0,11	2177 ± 67	1916 ± 118
4	6,72 ± 0,18	5,91 ± 0,67	16 ± 4	11 ± 6
5	7,04 ± 0,09	5,97 ± 0,35	16 ± 1	7 ± 1
6	7,06 ± 0,08	6,07 ± 0,88	14 ± 1	9 ± 4

Fonte: A autora.

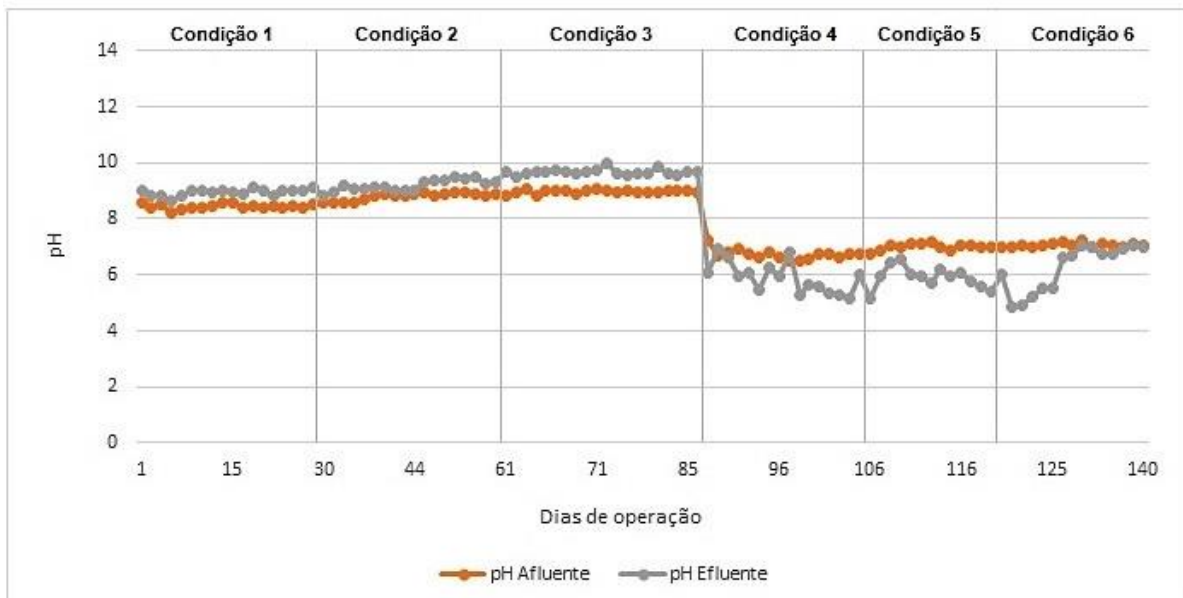
Nota: \*Condições com alcalinidade corrigida.

O pH afluente manteve-se com um valor médio nas condições 1, 2 e 3 de  $8,44 \pm 0,1$ ,  $8,81 \pm 0,13$ ,  $8,98 \pm 0,05$ , respectivamente, sendo estas as condições com correção de alcalinidade. Nota-se que nestas três condições, o pH afluente foi superior a 8, pois o pH é elevado devido ao consumo de íons  $H^+$  disponíveis no meio e assim, conseqüentemente aumento de alcalinidade (METCALF, EDDY, 2014; JORDÃO, PESSÔA, 2014).

Nas condições 1, 2 e 3 foi realizado ajustes na alcalinidade afluente do substrato, com o objetivo de suprir a demanda necessária para a nitrificação de todo o NTK afluente, garantindo o estabelecimento e manutenção do processo. Com a demanda de alcalinidade garantida, a alcalinidade média efluente foi inferior à afluente, como é possível observar na Tabela 10. Isto demonstra que a alcalinidade não foi um fator limitante para a etapa de nitrificação.

O Gráfico 2 apresenta a variação de alcalinidade afluente e efluente das condições experimentais testadas.

Gráfico 2 - Variação de pH afluente e efluente durante as todas as condições testadas.



Fonte: A autora.

Ahmed et al. (2007) comprovaram através de seus estudos, que a nitrificação foi praticamente cessada quando o pH atingiu valores inferiores a 6,3 e apontam que o pH ideal para o processo de nitrificação deve estar entre 7,2 a 8,6. Os valores de pH encontrados nas condições 4, 5 e 6 estão abaixo da faixa adequada para promover o processo de nitrificação.

As médias de pH afluente nas condições sem correção de alcalinidade, que são as condições 4, 5 e 6 foram de  $6,72 \pm 0,18$ ,  $7,04 \pm 0,09$  e  $7,06 \pm 0,08$ , respectivamente. Nestas condições, o pH efluente (com as respectivas médias  $5,91 \pm 0,67$ ,  $5,97 \pm 0,35$ ,  $6,07 \pm 0,88$ ) ficou com valores menores do que o afluente, sendo que a ausência da correção da alcalinidade afluente resultou na redução da nitrificação, pois na nitrificação ocorre a geração de íons  $H^+$  que diminuem o pH do sistema, e quando o efluente não contém alcalinidade em quantidade suficiente para tamponar a ação destes íons, o pH diminui. Também confirmando que os microrganismos autotróficos nitrificantes são mais suscetíveis à variação de pH, e que necessitam de pH ligeiramente alcalino (METCALF, EDDY, 2014; JORDÃO, PESSÔA, 2014).

Shanahan e Semmens (2015) utilizaram um reator de membrana para cultivar um biofilme nitrificante e avaliar o impacto da alcalinidade, carga de amônia e pressão parcial de oxigênio dentro da membrana do biofilme. Os autores concluíram que o desempenho de nitrificação melhorou com o aumento das cargas de amônio e bicarbonato nas condições testadas, mas diminuiu quando a pressão parcial de oxigênio foi aumentada. A nitrificação reduziu substancialmente o pH local próximo ao suporte da membrana, sendo que a queda de pH foi dependente da alcalinidade afluente/relação de concentração de amônio. A alcalinidade do bicarbonato fornece um bom tampão de pH na faixa de pH 5 e 7, mas se o bicarbonato presente for insuficiente, é provável que o pH caia para valores mais ácidos.

Yao et al. (2013) avaliaram a remoção de DQO e nitrogênio simultaneamente 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, com relação DQO/NTK de 3,5, chegando a 96% para remoção de DQO e 53% para nitrogênio total, sem acúmulo de nitrito.

Os efeitos da amonificação, nitrificação e desnitrificação sobre a alcalinidade podem ser deduzidos por relações estequiométricas. Para cada 1 mg de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oxidados a nitrito ou nitrato são consumidos de 7,14 mg CaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> de alcalinidade, para cada 1 mg de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> desnitrificado são gerados 3,57 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> e, para cada 1 mg de N-orgânico amonificado são gerados 3,57 de mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> de alcalinidade (METCALF, EDDY, 2014). A Tabela 7 apresenta o balanço de massa referente ao consumo e geração de alcalinidade de cada condição testada a partir dos resultados das análises dos compostos nitrogenados.

Tabela 7 - Balanço de massa referente à alcalinidade consumida e gerada em cada condição.

	Nitrogênio nitrificado (mgN.L <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>	Nitrogênio amonificado (mgN.L <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	Nitrogênio desnitrificado (mgN.L <sup>-1</sup> ) <sup>3</sup>	Alcal. total consumida teórica (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	Alcal. total gerada teórica (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	Alcal. afluyente (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	Alcal. efluente teórica (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	Alcal. efluente (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )
1*	19,4	6,2	19,4	138,5	91,4	437± 23	367,7	411± 29
2*	22,6	7,7	22,6	161,4	108,2	625 ± 16	544,3	565 ± 34
3*	70,0	2,4	70,0	499,8	258,5	2177 ± 67	1927,1	1916 ± 118
4	10,5	-8,3	10,5	75,0	7,9	16 ± 4	-21,5	11 ± 6
5	12,0	8,8	12,0	85,7	74,3	16 ± 1	-26,8	7 ± 1
6	9,3	2,5	9,3	66,4	42,1	14 ± 1	-19,2	9 ± 4

Fonte: A autora.

Notas: \*Condições com alcalinidade corrigida.

1 Nitrogênio nitrificado = (NTK afluyente – NTK efluente)

2 Nitrogênio amonificado = [(NTK afluyente – N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> afluyente)-(NTK efluente – N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> efluente)]

3 Nitrogênio desnitrificado = [(NTK afluyente – NTK efluente) – N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> efluente]

De acordo com os dados obtidos durante a operação do reator, a alcalinidade média do efluente foi comparada com a alcalinidade efluente teórica. Considerando que o balanço de massa foi feito considerando os valores médios de alcalinidade afluyente e efluente, pode-se afirmar que os valores teóricos calculados estão próximos aos valores reais encontrados.

As condições 4, 5 e 6 mostram um balanço negativo no efluente teórico. Como estas condições não foram supridas pela adição de bicarbonato de sódio no afluyente esses dados apontam que a não ocorrência da completa nitrificação foi devida a limitação da disponibilidade de alcalinidade.

### 5.3 REDUÇÃO DA DQO

Na Tabela 8 estão apresentados os valores médios da DQO afluente e efluente ao sistema e a eficiência de remoção em cada condição estudada.

Tabela 8 - Concentrações médias e desvio padrão da DQO afluente e efluente e eficiência de redução para cada condição experimental.

Condição	DQO afluente (mgO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	DQO efluente (mgO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	Eficiência de redução (%)	Relação DQO/NTK
1*	660± 40	79± 32	88±4,90 <sup>BC**</sup>	10,41±0,8
2*	622±24	75±21	88±2,74 <sup>BC</sup>	6,71±0,10
3*	618±30	99±20	84±3,18 <sup>C</sup>	2,05±0,02
4	623±48	101±37	84±3,98 <sup>C</sup>	2,05±0,18
5	601±24	56±32	91±5,21 <sup>AB</sup>	6,38±0,35
6	605±18	34±11	94±1,44 <sup>A</sup>	10,36±0,30

Fonte: A autora.

Notas: \*Condições com alcalinidade corrigida.

\*\*Resultados com mesma letra, na coluna, não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

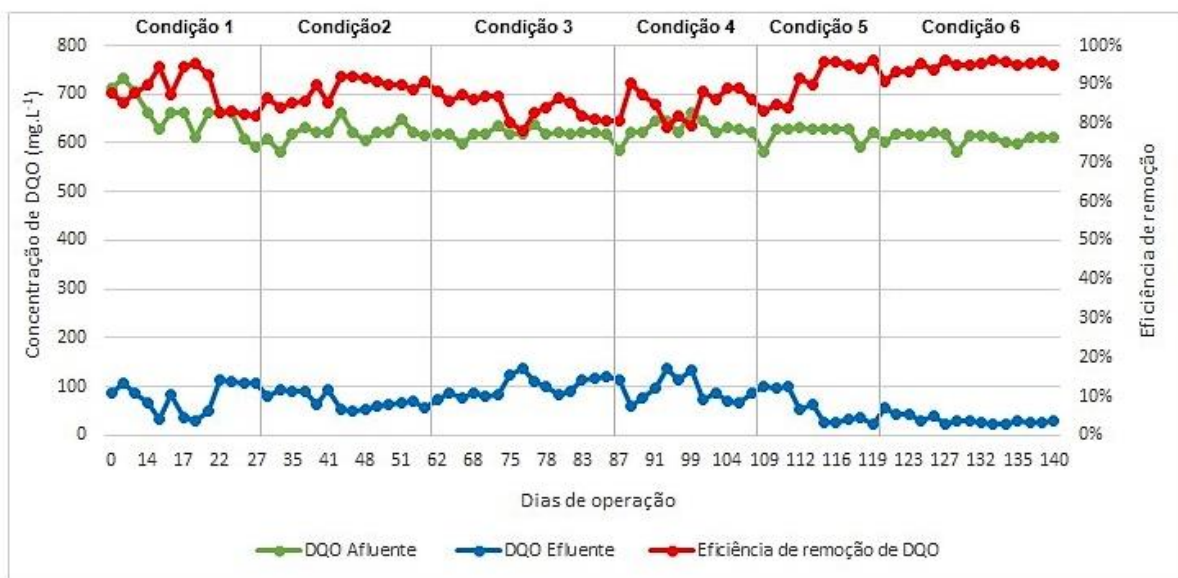
Os valores de eficiência de redução de DQO encontrados nas condições testadas foram superiores a 84%. Realizando o teste estatístico ao nível de significância de 95% ( $p \leq 0,05$ ), foi verificado que houve diferença estatística entre os ensaios para remoção de DQO. Analisando-se os resultados apresentados, pode-se supor que, no intervalo de valores estudados, os ensaios 1, 2 e 5 não apresentaram diferença significativa para  $p \leq 0,05$  no quesito redução de DQO, apresentando 88, 88 e 91% de redução, respectivamente. Nestes ensaios houve a variação da relação C/N (relação C/N = 10, 6, 2 e 2, respectivamente) e também nos ensaios 1, 2 e 3 houve a correção da alcalinidade, indicando que estes fatores não prejudicaram a redução da DQO.

Em todas as condições obteve-se uma boa redução de DQO (acima de 84%) mesmo considerando que houve diferença entre as médias de eficiência de redução de DQO. Isso ocorreu porque a DQO é removida durante todo o processo, tanto nos períodos aerados, quanto nos sem aeração. Nos períodos com aeração (aeróbios) a DQO é consumida por microrganismos heterotróficos aeróbios, que utilizam a matéria

orgânica como fonte de energia. Já nos períodos sem aeração (anóxicos) a DQO é consumida pelos microrganismos facultativos heterotróficos desnitrificantes que também utilizam a matéria orgânica como fonte de energia (CHIU et al., 2007).

O Gráfico 3 mostra a variação da concentração de DQO afluente e efluente e a eficiência de redução de DQO em todas as condições testadas.

Gráfico 3 - Variação da concentração de DQO nas amostras afluente, efluente e a eficiência de redução de DQO em todas as condições testadas.



Fonte: A autora.

Os valores obtidos neste trabalho são similares aos reportados na literatura para redução de DQO utilizando o mesmo tipo de reator.

Correa et al. (2016) utilizaram um reator de leito estruturado e fluxo contínuo operado com aeração intermitente (4 h com aeração e 2 h sem aeração) e TDH de 16 h para tratar esgoto sanitário com DQO afluente média de  $367 \pm 152 \text{ mg.L}^{-1}$ . Os autores obtiveram uma eficiência de remoção de matéria orgânica média de  $88 \pm 4\%$ .

Barana et al. (2013) utilizando um efluente de abatedouro de aves, submeteram o reator a diferentes condições de aeração. Obtiveram eficiência de remoção de DQO acima de 88% ao longo de todo o experimento. Já a eficiência de remoção de nitrogênio

foi maior quanto menor os períodos aerados e o consequente aumento dos períodos não-aerados.

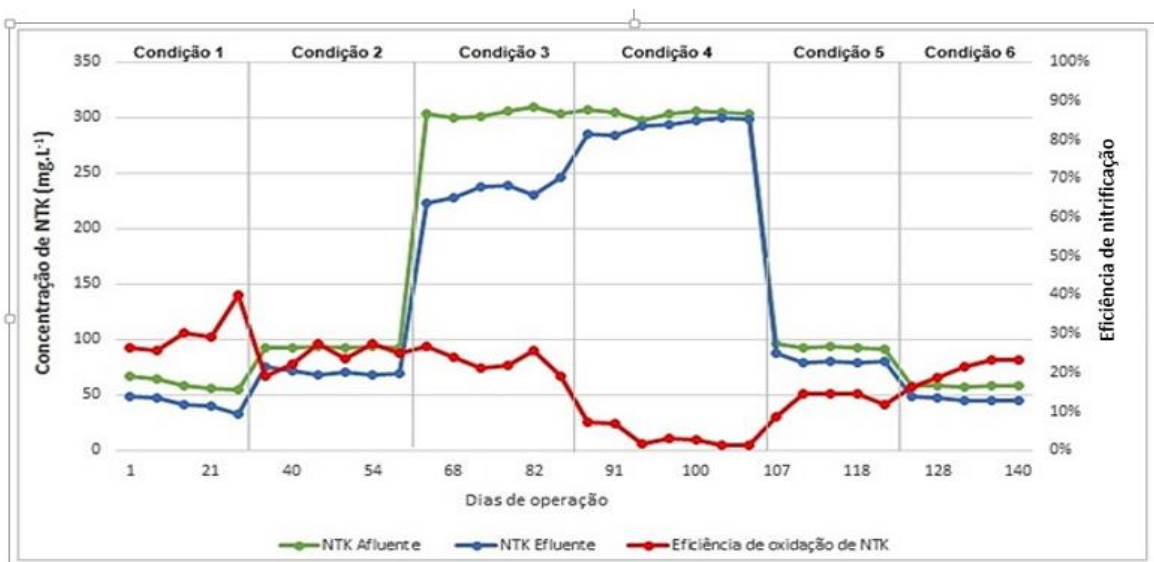
Santos (2014), aplicando carga de  $1,07 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ , ao longo de todo o período experimental, testando as relações C/N de  $9,7\pm 1$ ;  $7,6\pm 1$ ;  $2,9\pm 1$  e  $2,9\pm 0,4$ , obtidas a partir da variação na carga nitrogenada aplicada e utilizando duas fontes orgânicas (sacarose e peptona de carne) obteve a eficiência média de remoção de DQO acima de 90%.

Yadu, Sahariah, e Anandkumar (2018) estudaram a influência da relação DQO/N, variando-a na faixa de 2 a 10 (2, 4, 6, 8, 10), na remoção simultânea de nitrogênio e carbono. Os autores constataram que a relação C/N tem uma correlação direta com a eficiência de remoção de DQO, pois quando a relação DQO/N aumentou de 2 para 10, a eficiência de remoção de DQO também aumentou de 80 para 98%.

#### 5.4 REMOÇÃO DE NITROGÊNIO NAS DIFERENTES CONDIÇÕES EMPREGADAS

No Gráfico 4 pode-se observar as variações das concentrações de NTK afluente, NTK efluente e a eficiência de oxidação de NTK nas condições testadas.

Gráfico 4 - Variação da concentração de NTK no afluente, efluente e eficiência de oxidação de NTK durante todo o período experimental.



Fonte: A autora.

No meio da primeira condição, foi verificado que o OD no interior do reator não estava sendo difundido igualmente em toda a extensão do reator. Esse problema surgiu devido ao entupimento das pedras porosas utilizada para difusão de oxigênio no meio líquido e também pelo fato de haver crescido um biofilme ao redor dos Biobobs® (Figura 5), impedindo o desenvolvimento de biomassa nitrificante aeróbia. Sendo assim, percebeu-se a necessidade de uma maior difusão de ar no meio líquido, portanto foi inserido mais um aerador no reator, melhorando sua eficiência. Outra alternativa utilizada para solucionar esse problema foi estabelecer limpezas em intervalos regulares no reator e substituições das pedras porosas a cada troca de condição.

Após o melhor controle da concentração de OD, foi possível verificar um aumento na eficiência de nitrificação, passando de uma eficiência máxima de 30% para 40%. Este fato está diretamente refletido na melhora da remoção de N-total ao final da Condição 1, como pode ser observado no Gráfico 3.

Figura 5 - Biofilme aderido aos Biobobs® presentes no interior do reator.



Fonte: A autora.



As médias das concentrações de Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrito (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), afluente e efluente obtidas nas condições testadas estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Concentrações médias e desvio padrão de NTK, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, afluente e efluente, em cada condição.

Condição	Afluente (mg.L <sup>-1</sup> )		Efluente (mg.L <sup>-1</sup> )				Relação DQO/NTK
	NTK	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NTK	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
1*	61±5	51±7	42±7	37±5	0,17±0,07	n.d.	10,41±0,8
2*	93±1	84±2	71±3	69±2	0,44±0,25	n.d.	6,71±0,1
3*	304±4	296±2	234±7	228±9	0,69±0,52	n.d.	2,05±0,02
4	303±4	299±7	293±6	281±13	0,17±0,08	n.d.	2,05±0,18
5	94±2	82±3	81±3	79±2	0,27±0,07	n.d.	6,38±0,35
6	59±1	51±2	49±3	44±4	0,17±0,07	n.d.	10,36±0,3

Fonte: A autora.

Notas: \*Condições com alcalinidade corrigida.

n.d.: não detectado.

A Tabela 10 apresenta a eficiência média de remoção de N-total, os valores médios de nitrificação, desnitrificação e relação C/N em todas as condições testadas.

Tabela 10 - Eficiência de nitrificação, desnitrificação e eficiência de remoção de NT expresso em porcentagem com média e desvio padrão geral, juntamente com a média da relação C/N.

(continua)

Condição	Nitrificação (%)	Desnitrificação (%)	Remoção de NT (%)	Relação C/N
1*	31,1±6	99,1±0,5	32,6±6 <sup>A**</sup>	10,41±1,0
2*	23,7±3	98,0±1,0	24,1±3 <sup>B</sup>	6,71±0,1
3*	23,0±3	99,0±0,5	23,0±3 <sup>B</sup>	2,05±0,1
4	3,3±2	98,3±1,0	3,8±2 <sup>D</sup>	2,05±0,2

Tabela 11 - Eficiência de nitrificação, desnitrificação e eficiência de remoção de NT expresso em porcentagem com média e desvio padrão geral, juntamente com a média da relação C/N.

(conclusão)

Condição	Nitrificação (%)	Desnitrificação (%)	Remoção de NT (%)	Relação C/N
5	13,8±3	97,9±0,5	15,0±3 <sup>C</sup>	6,38±0,3
6	16,9±3	98,3±1,0	19,2±3 <sup>BC</sup>	10,36±0,3

Fonte: A autora.

Notas: \*Condições com alcalinidade corrigida.

\*\*Resultados com mesma letra, na coluna, não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

Observamos na Tabela 10 que a condição que obteve a melhor remoção de NT foi a condição 1 (32,6%). A relação DQO/NTK adotada nesta condição foi de  $10,8 \pm 0,2$ . De acordo com Fu et al. (2010), os reatores que visam somente a nitrificação a relação DQO/NTK deve ser de 9,0, porém, em reatores operados com sistemas de aeração intermitente, que favorecem o processo de NDS a relação DQO/NTK deve ser ainda maior.

Com relação a análise estatística de eficiência de remoção de NT, observou-se que a correção ou não da alcalinidade e a relação C/N influenciaram no processo de remoção de nitrogênio no estudo em questão, uma vez que as Condições 2 e 3 não apresentaram diferença estatística entre si, porém são diferentes estatisticamente da condição 1. O mesmo ocorre com as condições sem correção da alcalinidade, onde, a condições 5 e 6 não diferem entre si, porém diferem da condição 4. E comparando as condições com correção da alcalinidade com as condições sem correção de alcalinidade também diferem entre si.

Ainda na Tabela 10, observa-se que quanto maior foi a porcentagem de nitrificação, maior foi a remoção de NT, indicando que a nitrificação foi a etapa limitante do processo, enquanto que a média da desnitrificação apresentou bons resultados em todos os ensaios (acima de 97%).

Considerando a concentração média de N-amoniacoal e o pH afluente de cada condição, e a temperatura de 30°C, obteve-se a concentração da amônia livre de cada

condição testada, conforme pode ser calculado pela equação (6), mostrada na Tabela 11.

Tabela 12 - Concentração de amônia livre em relação ao total de N-amoniacal, em função do pH e da temperatura.

<b>Condição</b>	<b>pH afluente</b>	<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Amônia livre (mgNH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>)</b>
1	8,44± 0,10	51±7	11,48
2	8,81 ± 0,13	84±2	35,58
3	8,98 ± 0,05	296±2	159,24
4	6,72 ± 0,18	299±7	1,58
5	7,04 ± 0,09	82±3	0,90
6	7,06 ± 0,08	51±2	0,58

Fonte: A autora

A nitrificação precisa ocorrer sob condições adequadas, caso contrário, os próprios produtos do metabolismo bacteriano podem causar toxidez no meio. Segundo Anthonisen et al. (1976), concentrações de amônia livre entre 0,1 e 1,0 mg N-NH<sub>3</sub>/L são responsáveis pela inibição das BON. Esses mesmos autores encontraram condições inibitórias para as BOA na faixa de concentração de amônia livre entre 10 mg N-NH<sub>3</sub>/L e 150 mg N-NH<sub>3</sub>/L.

As concentrações de amônia livre calculadas (Tabela 9), segundo Anthonisen et al. (1976), encontraram-se dentro da faixa e até mesmo excederam a quantidade considerada inibitória, o que causaria a inibição dos microrganismos nitritantes e nitratantes. No entanto, as concentrações de amônia livre calculadas apesar de presentes em concentrações inibitórias, houve uma nitrificação parcial, não impedindo o metabolismo desses microrganismos. Apesar disso, dificultou a nitrificação completa do amônio resultando em baixas eficiências. Resultado semelhante foi observado por Liang e Liu (2007) no estudo de fatores que influenciam o acúmulo de nitrito em lixiviado. Esses autores relataram que concentrações de amônia livre de 122 a 224 mg N-NH<sub>3</sub>/L não resultaram na inibição completa da nitrificação.

Não houve acúmulo de nitrito ao longo de todo o período de monitoramento. A inibição completa pode não ter ocorrido devido à oxidação do  $\text{N-NH}_4^+$  no reator, causando diminuição da amônia livre no sistema e possibilitando novamente o metabolismo das BON.

Na pesquisa de Kim, Lee e Keller (2006), os autores avaliaram o tratamento de lixiviados utilizando um sistema de leito fixo em escala semi-piloto, por meio do monitoramento do efluente e pelo uso de testes respirométricos em batelada em todas as etapas do tratamento. A alta concentração de amônia livre ( $\text{N-NH}_3$ ) inibiu as bactérias oxidantes de nitrito (BON) e as bactérias oxidantes de amônia (BOA). Além disso, a concentração de amônia livre aumentou em função do pH e essa maior concentração inibiu a atividade nitrificante, isto foi um resultado do aumento da concentração de amônia. A atividade das BON foi inibida pela amônia livre resultando em acúmulo de nitrito.

Cao et al (2017) observaram que a alta concentração de amônia livre (AL) teria efeitos negativos sobre a eficiência de remoção de N-amoniaco. A oxidação do  $\text{N-NO}_2^-$  durante o processo de nitrificação foi claramente inibida devido à alta concentração de AL. No entanto, a degradação de DQO não foi afetada na presença de alta concentração de AL. Além disso, verificou-se que os microrganismos resistiram aos efeitos colaterais da AL ao excretar substâncias poliméricas extracelulares, mas pode inibir simultaneamente a troca e o transporte de substâncias para os microrganismos. A diversidade e a abundância das bactérias oxidadoras de amônia, bactérias oxidadoras de nitrito e organismos acumuladores de fosfato, responsáveis pela remoção de nutrientes, foram observadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura, constatando-se que diminuíram nos reatores de alta concentração de AL e, portanto, as eficiências de remoção de poluentes foram afetadas negativamente.

As altas concentrações de nitrogênio amoniaco juntamente com o TDH mostraram-se fatores importantes a serem considerados para a obtenção de uma boa eficiência de nitrificação. Na pesquisa de Dallago et al. (2012), utilizando um reator sequencial em batelada cilíndrico de polietileno (185 mm de diâmetro e 205 mm de altura, com volume total de 5,5 L e volume de trabalho de 3,5 L) com o interior do reator revestido com espuma de poliuretano de 1 cm de espessura para promover o crescimento da biomassa

nitrificante e desnitrificante de forma mista (em suspensão e fixada), avaliaram a influência das variáveis tempo de ciclo (TC) (12, 16 e 20 h) e concentração de nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ) (80, 100 e 120  $\text{mg.L}^{-1}$ ) sobre a eficiência da remoção de nitrogênio de um efluente de abatedouro de aves em reator de batelada sequencial (RBS). Os resultados mostraram que o TC e a concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  têm uma influência significativa sobre as variáveis analisadas. Os resultados mais representativos foram obtidos com TC entre 16 e 20 h, e concentrações de  $\text{N-NH}_4^+$  na faixa de 80 a 100  $\text{mg.L}^{-1}$ . Nesses intervalos, a eficiência média de oxidação de  $\text{N-NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  foi de 90%, 94% e 97%, respectivamente. Já o TC de 12 h obteve oxidação de  $\text{N-NH}_4^+$  com média de 50%, em qualquer concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  testada. A eficiência dos processos de nitrificação e desnitrificação foi menos satisfatório quando a concentração de nitrogênio amoniacal foi de 120  $\text{mg.L}^{-1}$ , independentemente do TC (12, 16 e 20 h). No presente trabalho o TDH foi o mesmo (12 horas) em todas as condições, e obteve-se eficiências de nitrificação abaixo de  $31,1 \pm 6\%$ .

O OD é um parâmetro que mostra diferentes comportamentos de eficiência no processo de nitrificação para semelhantes concentrações de OD utilizadas, evidenciando o quanto esse parâmetro varia de sistema para sistema. Por exemplo, no trabalho de Andrade et al. (2010) os autores avaliaram a influência da vazão de ar (valores de 1 a 3  $\text{L.min}^{-1}$ ) e a concentração de nitrogênio amoniacal (de 40 a 100  $\text{mg.L}^{-1}$ ) no processo de nitrificação. Foi utilizado um reator em batelada sequencial com biomassa imobilizada e volume útil de 2,5 L. Os resultados mostraram que o aumento dos dois fatores diminuiu significativamente a percentagem de conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato. Já a percentagem de acúmulo de nitrito aumentou significativamente quando houve aumento da concentração de nitrogênio amoniacal, não sendo influenciada significativamente pela vazão de ar. Sendo que durante o experimento, a melhor condição de operação encontrada para o equilíbrio das reações foi com concentração de nitrogênio amoniacal de 70  $\text{mg.L}^{-1}$  e com vazão de ar de 2  $\text{L.min}^{-1}$ .

Já no trabalho de Ma et al. (2017), a eficiência do NDS aumentou gradualmente quando a concentração de OD diminuiu de 4,5  $\text{mg/L}$  para 0,35  $\text{mg/L}$  de OD. A eficiência máxima de NDS de 81,23% foi obtida na concentração de 0,35  $\text{mg/L}$ , e a eficiência de remoção correspondente de  $\text{N-NH}_4^+$  e NT atingiram 76,91% e 70,23%, respectivamente.

Entretanto, a DQO foi removida de forma significativa e os compostos tóxicos foram degradados em substâncias biodegradáveis, o que aliviou eficazmente a inibição da remoção de nitrogênio. Os resultados indicaram que a condição de oxigênio limitada formou compostos tóxicos e remoção de nitrogênio em comparação com a maior disponibilidade de oxigênio. Além disso, os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as condições limitadas de oxigênio não só aliviavam a inibição de compostos tóxicos no nitrogênio, mas também proporcionavam um microambiente de coexistência para bactérias nitrificantes e bactérias desnitrificantes.

O estudo citado acima corrobora com a pesquisa de Wu, Zheng e Xing (2014) que estudaram o desempenho do sistema de pré-desnitrificação, pós-nitrificação e características da emissão de óxido nitroso ( $N_2O$ ) e obtiveram melhor resultado com baixas concentrações de OD. Utilizaram 800 mg/L de DQO e  $N-NH_4$  no afluente e obtiveram remoção de nitrogênio de 43,4%. A desnitrificação utilizando o nitrito como aceptor de elétrons aumentou com o aumento da relação C/N, enquanto o  $N_2O$  diminuiu com o aumento da relação C/N. A nitrificação foi afetada significativamente pela taxa de aeração. Quando a taxa de aeração estava abaixo de 0,6 L/min, a taxa de remoção de  $N-NH_4$  aumentou, enquanto a taxa de emissão de  $N_2O$  diminuiu com o aumento das taxas de aeração. Entretanto, quando a taxa de aeração estava acima de 0,6 L/min, teve pouca influência sobre o  $N_2O$ .

Há ainda pesquisas que mostram caminhos alternativos da nitrificação que podem ajudar na remoção de nitrogênio do meio, como mostra o trabalho de Chai et al (2019) onde testaram processos de NDS para identificar os caminhos de remoção de nitrogênio, e especialmente a contribuição das vias não convencionais, concentrando-se na remoção de  $N-NH_4^+$ , emissão de  $N_2O$  e desnitrificação via  $NO_3^-$  e  $NO_2^-$ . Para testar as hipóteses da via, genes 16S rRNA foram utilizados para verificar a diversidade e abundância da comunidade microbiana no sistema NDS. Quando a nitrificação tradicional foi inibida, a eficiência de remoção de amônia ainda atingiu 45% em 8 horas, enquanto que a concentração de  $NO_3^-$  e  $NO_2^-$  foi inferior a 3 mg/L e 0,01 mg/L durante o processo completo, respectivamente. Os caminhos que não poderiam ser suprimidos pelo inibidores alitiourea e  $NaClO_3^-$  foram estimulados por nitrificantes heterotróficos e desnitrificadores aeróbios com redutase de nitrato periplásmico e contribuíram com 55%

do total removido de  $\text{NH}_4^+$ , e produziu 51% do  $\text{N}_2\text{O}$  emitido. As contribuições de diferentes vias de remoção de nitrogênio indicam que as vias não convencionais são importantes sistema de tratamento de águas residuais e os inibidores devem ser cuidadosamente usados em ensaios de via de remoção de nitrogênio.

Estudos também mostram a importância de diferentes tamanhos do meio suporte. De acordo com Lim et al. (2011) diferentes tamanhos de espumas de PU podem interferir na eficiência da NDS. Os autores verificaram o desempenho de diferentes tamanhos de cubos de espuma de PU como meio de transporte na remoção de nitrogênio em baixa relação DQO/N. Os resultados indicaram que os cubos de 8 mL, que são os menores cubos, alcançaram a maior eficiência de remoção de NT (37%) durante o período de aeração, seguido por 31%, 24% e 19% para os cubos de 27, 64 e 125 mL, respectivamente. Os menores cubos foram os melhores como meio de transporte, criando um microambiente anóxico e forneceram um substrato de carbono capturado que estimulou o processo de NDS. A menor remoção de NT com cubos de espuma maiores de PU foi atribuída à que cubos de espuma maiores não foram totalmente preenchidos pela biomassa.

Baseando-se nestas informações, constata-se que há uma ampla faixa de parâmetros que são efetivas para remover nitrogênio dos efluentes. Estes fatores individuais ou combinados, exercem influência na taxa de crescimento dos microrganismos nitrificantes, e devem estar em equilíbrio para ocorrer o processo de NDS com eficiência, caso contrário prejudicará a remoção de nitrogênio neste meio.

Ainda na Tabela 8, observa-se que em todas as condições obteve-se eficiência de desnitrificação superior a 97,9%. Este fato indica que a DQO não agiu como fator limitante na desnitrificação, portanto, a concentração de matéria orgânica presente no afluente foi suficiente para as bactérias desnitrificantes realizarem o processo. Concordando com estudos que mostram que o estabelecimento do processo NDS é eficiente quando não é observado o acúmulo de compostos nitrogenados intermediários (CHIU et al., 2007).

A alta taxa de desnitrificação pode-se também ser atribuída à baixa capacidade de difusão de oxigênio no meio suporte de espumas em poliuretano, em que as bactérias aeróbias autotróficas nitrificantes aderem nas camadas externas onde há maior

concentração de oxigênio e as bactérias heterotróficas facultativas responsáveis pela desnitrificação ficam nas camadas internas, onde há menor concentração de oxigênio dissolvido ou mesmo zonas anóxicas.

Kocaturk e Erguder (2016) estudaram dois reatores em batelada sequencial idênticos, semeados com grânulos aeróbios que foram operados com razões de DQO/NT de 1 a 30. A condição DQO/NT ótima em termos de alta eficiência de remoção de NT foi na relação 7,5. Com relação DQO/NT de 10 obteve-se uma remoção de nitrogênio flutuante e o pH aumentou para 8,6, prejudicando tanto a nitrificação quanto a desnitrificação.

Utilizando um biorreator de membrana com circulação interna, Meng et al. (2008) estudaram os efeitos da relação DQO/NTK e concentração de OD na NDS. Os resultados mostraram que as eficiências da DQO foram consistentemente superiores a 90%, independentemente das mudanças na relação DQO/NTK. Na relação DQO/NTK de 4,77 e 10,04, a eficiência de remoção de nitrogênio do sistema passou a ser superior a 70%. No entanto, a eficiência de remoção de nitrogênio diminuiu para menos de 50%, com a relação DQO/NTK deslocada para 15,11. Testando a concentração de OD mantida em  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  a nitrificação foi prejudicada devido à limitação de OD, com eficiência de remoção de N-total de 55%. Em uma concentração de  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , a eficiência de remoção de N-total aumentou para 78%. Já nas concentrações de OD de  $1,5$  e  $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , a nitrificação foi melhorada, porém a eficiência de remoção de N-total diminuiu significativamente.

Na condição 4, a eficiência de nitrificação (3,3%) foi a menor entre todas as condições. Isso possivelmente ocorreu pelo valor de pH do afluente sem a correção da alcalinidade, acarretando no aumento da população dos microrganismos heterotróficos aeróbios em relação aos nitrificantes autotróficos, que não tiveram espaço para se desenvolver, inibindo a oxidação da amônia. Como as bactérias heterotróficas aeróbias têm maior velocidade de crescimento que as autotróficas nitrificantes, elas conseguem ocupar o biofilme mais rapidamente.

Ahn et al. (2007) estudaram um sistema NDS operando um reator combinado anaeróbio (6,27 L) – aeróbio (6,5 L), de fluxo ascendente, com cerâmica como meio suporte, no tratamento de esgoto sintético, com altas cargas de nitrogênio (de 300-1000

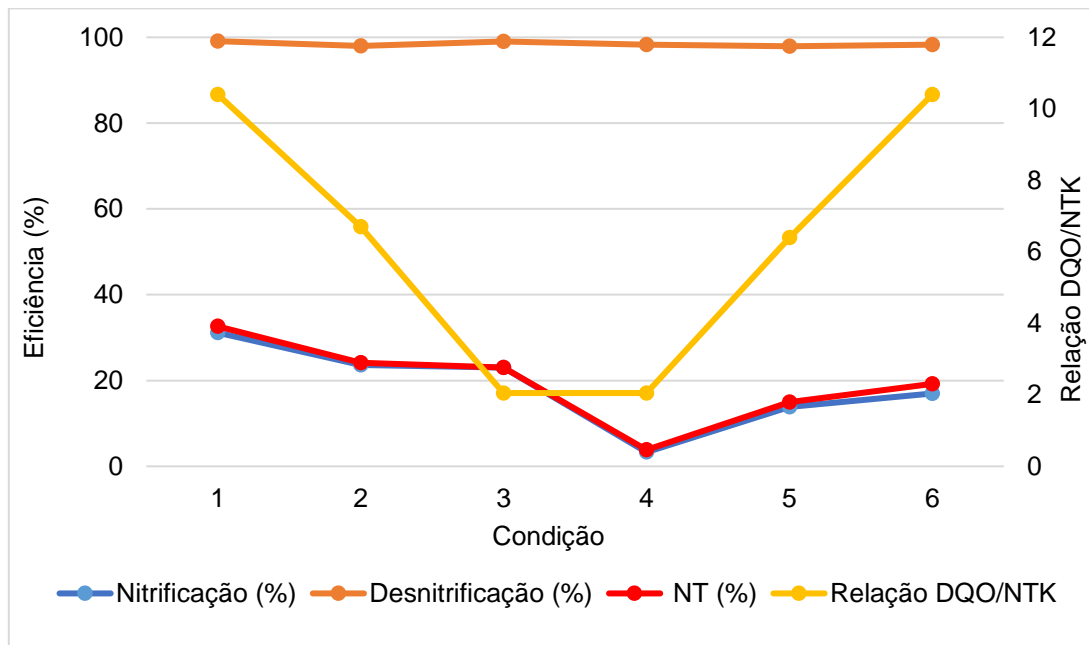


mg.L<sup>-1</sup>) operando com TDH de 24 h. Obtiveram 46% de remoção de NT. Os autores relataram ainda que com a alcalinidade diminuída de 4.000 para 3.000 mg.L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub> afetou a eficiência de remoção orgânica e desnitrificação do reator anaeróbio.

A relação C/N é um parâmetro importante para a ocorrência da NDS, pois é necessária fonte de carbono biodegradável para fornecimento dos elétrons necessários para redução de nitratos produzidos na nitrificação (CHIU et al., 2007). Nesta pesquisa não foi acrescentada fonte de carbono externa, a fonte de carbono biodegradável disponível era a que já estava no afluente.

No Gráfico 5, são apresentados os resultados de eficiência de nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total em função da relação DQO/NTK para cada condição testada.

Gráfico 5 - Variação da eficiência da nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total, em função da relação do DQO/NTK em todas as condições experimentais.



Fonte: A autora.

Foram testadas relações DQO/NTK de 10, 6 e 2, porém não foi possível estabelecer uma correlação estatisticamente importante entre nitrificação, desnitrificação, remoção de NT e a relação DQO/NTK, como pode ser observado (Gráfico 5).

Polak (2018) operou um reator em escala piloto de leito empacotado e fluxo contínuo sob diferentes condições operacionais de aeração tratando efluente sanitário, utilizando como meio suporte Biobob®. O reator foi operado com TDH de 12 horas, razão de recirculação de 2 vezes a vazão de alimentação, com relação DQO/NTK próxima a 9,59, obteve eficiências de reduções de DQO com eficiência média de 77%, taxa de nitrificação de 75% e eficiências de remoção de NT de 65%. A eficiência de nitrificação também se mostrou fator limitante na remoção de NT.

## 5.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DE CORRELAÇÃO

Na análise de coeficiente de correlação (Tabela 12) para os parâmetros NTK afluente, alcalinidade afluente, relação DOQ/NTK, nitrificação, desnitrificação, remoção de NT e redução de DQO verificou-se a existência de correlação entre alguns parâmetros. Considerou-se como correlação alta valores acima de 0,6.

Tabela 13 - Correlação estatística de variáveis.

	NTK af.	Alcalinidade af.	Relação DQO/NTK	Nitrificação (%)	Desnitrificação (%)	NT (%)	Redução DQO (%)
<b>NTK af.</b>	1						
<b>Alcalinidade af.</b>	0,51	1					
<b>Relação DQO/NTK</b>	<b>-0,94</b>	-0,47	1				
<b>Nitrificação (%)</b>	-0,47	0,44	0,52	1			
<b>Desnitrificação (%)</b>	0,25	0,59	0,01	0,56	1		
<b>NT (%)</b>	-0,52	0,38	0,58	<b>1,00</b>	0,54	1	
<b>Redução DQO (%)</b>	<b>-0,84</b>	-0,54	<b>0,81</b>	0,12	-0,39	0,19	1

Fonte: A autora.

Nota: \*Valores marcados em vermelho são significativos e possuem  $p < 0,05$ .

Houve correlação positiva perfeita, de 1,00, entre nitrificação e remoção de NT, indicando que a remoção de NT foi maior quanto maior a taxa de nitrificação, corroborando para a hipótese que a nitrificação foi a fase limitante do processo.

A correlação positiva entre redução de DQO e relação DOQ/NTK também foi forte, de 0,81, indicando que a redução de DQO foi maior quanto maior era a relação DOQ/NTK. E uma correlação forte negativa, de -0,84, entre o NTK afluente e redução de

DQO, ou seja, quanto maior a quantidade de nitrogênio afluente menor foi a redução de DQO.

Também podemos perceber correlações moderadas positivas entre NTK afluente e alcalinidade, relação DQO/NTK com nitrificação e remoção de NT, alcalinidade afluente e desnitrificação, nitrificação com desnitrificação, desnitrificação com remoção de nitrogênio total. Já as correlações entre NTK afluente e remoção de NT, alcalinidade afluente e redução de DQO indicaram correlações moderadas negativas entre si.

## 5.6 SÉRIE DE SÓLIDOS

Os resultados das análises da série de sólidos de todas as condições experimentais estão apresentados na Tabela 13 e 14.

Tabela 14 - Concentração média de sólidos no afluente em todas as condições experimentais testadas.

	Concentrações Afluentes (g.L <sup>-1</sup> )					
	Condição 1	Condição 2	Condição 3	Condição 4	Condição 5	Condição 6
<b>ST</b>	0,97±0,16	1,16±0,12	3,02±0,12	1,06±0,23	0,85±0,31	0,60±0,06
<b>STV</b>	0,47±0,10	0,43±0,08	0,62±0,07	1,01±0,24	0,66±0,10	0,51±0,04
<b>STF</b>	0,45±0,12	0,73±0,11	2,40±0,14	0,07±0,01	0,18±0,21	0,10±0,11

Fonte: A autora.

Tabela 15 - Concentração média de sólidos no efluente em todas as condições experimentais testadas.

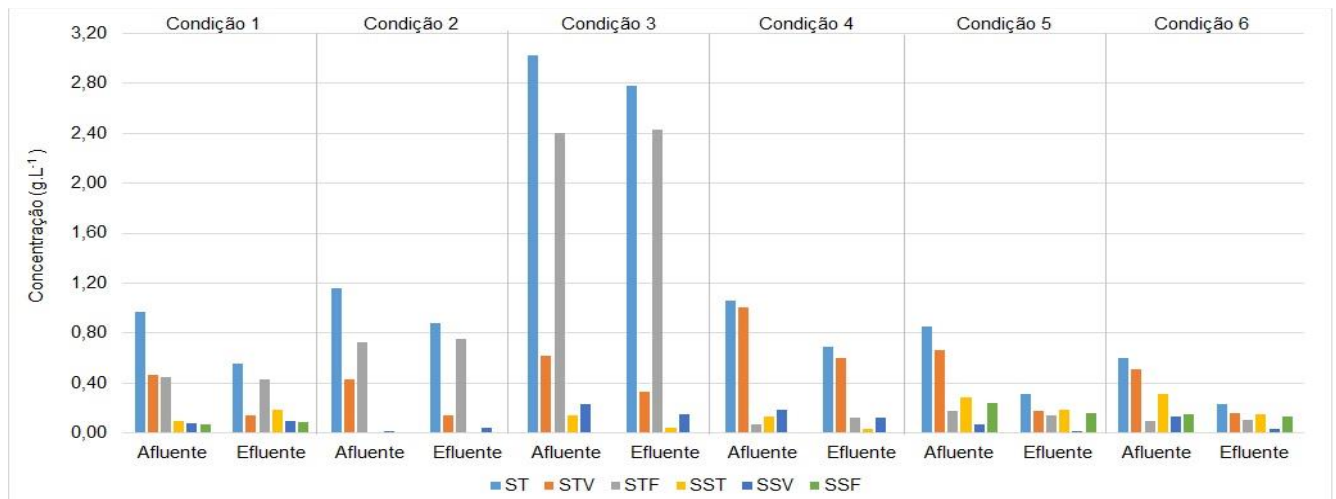
	Concentrações Efluentes (g.L <sup>-1</sup> )					
	Condição 1	Condição 2	Condição 3	Condição 4	Condição 5	Condição 6
<b>ST</b>	0,56±0,14	0,88±0,11	2,78±0,10	0,69±0,16	0,31±0,01	0,23±0,09
<b>STV</b>	0,14±0,08	0,14±0,06	0,33±0,05	0,60±0,16	0,18±0,10	0,16±0,02
<b>STF</b>	0,43±0,15	0,75±0,07	2,43±0,08	0,12±0,05	0,14±0,12	0,11±0,08

Fonte: A autora.

De acordo com as Tabelas 13 e 14, pode-se observar que, em todas as condições operacionais, as concentrações afluentes de ST foram maiores do que as concentrações efluentes. As concentrações de STF no afluente e efluente mantiveram uma regularidade. As porções voláteis, correspondentes à matéria orgânica, reduziram em relação às concentrações afluentes, indicando retenção de sólidos no reator.

Com relação à parcela de sólidos suspensos, todos os resultados foram não significativos ou não detectados (Gráfico 6). Isso indica que não houve eliminação de biomassa em quantidades significativas no efluente. Essa é uma vantagem desse sistema com biomassa imobilizada, pois torna-se vantajoso quando comparados a reatores de biomassa suspensa, não necessitando de decantadores para separação da biomassa no efluente.

Gráfico 6 - Variação da concentração de sólidos no afluente e no efluente em todas as condições operacionais.



Fonte: A autora.

## 5.7 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA – NMP

Após analisar a eficiência de remoção de NT de todas as condições, repetiu-se a condição que obteve a melhor eficiência e no final da condição repetida obtida (condição 1) foi realizada a quantificação dos microrganismos nitrificantes (BOA e BON) e desnitrificantes pela técnica do NMP. A Tabela 15 mostra o resultado da quantificação das bactérias encontradas na análise de NMP.

Tabela 16 - Número mais provável de bactérias nitrificantes (BOA e BON) e desnitrificantes na melhor condição (condição 1).

	<b>BOA</b>	<b>BON</b>	<b>DESNITRIFICANTES</b>
	<b>(NMP/100mL)</b>	<b>(NMP/100mL)</b>	<b>(NMP/100mL)</b>
<b>Condição 1</b>	3,30E+06	9,00E+05	3,5E+11

Fonte: A autora.

Como pode ser observado na Tabela 15, o valor de NMP das bactérias oxidadoras de amônia foi superior ao NMP das bactérias oxidadoras de nitrito. Este resultado já era esperado pois as BON apresentam maior sensibilidade à elevada concentração de N-amoniaco comparada com as BOA e as bactérias desnitrificantes.

Também é possível observar na Tabela 15, que a condição 1 apresentou uma estimativa de  $3,5 \times 10^{11}$  NMP/100mL de bactérias desnitrificantes. Este valor é aproximado ao encontrado por Moura (2014) que obteve valores de bactérias denitrificantes entre  $1,7 \times 10^{-10}$  e  $1,3 \times 10^{-11}$  NMP/100 mL operando um reator de leito estruturado alimentado com esgoto sanitário e submetido à aeração intermitente e recirculação do efluente, e também por Oliveira et al. (2013), cuja estimativa das desnitrificantes variou entre  $10^{10}$  à  $10^{13}$ , para o meio líquido, e de  $10^8$  à  $10^{13}$  para as biomédias, utilizando lixiviado de aterro sanitário em um reator de leito móvel.

As bactérias desnitrificantes utilizam as formas oxidadas do nitrogênio na respiração, como receptores de elétrons. Estas bactérias possuem maior taxa de crescimento específico comparadas às nitrificantes. Isto poderia ser um dos motivos das bactérias desnitrificantes apresentarem-se em número superior aos das bactérias nitrificantes. Sendo que essa grande quantidade encontrada também pode ser devido à adoção de períodos anaeróbio/anóxico curtos, pois minimiza a necessidade de utilização de carbono endógeno (CUBA, 2008).

## 6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, foi possível avaliar a influência do N-amoniaco na nitrificação e desnitrificação simultânea. Quanto maior a quantidade de N-amoniaco afluente menor foi a eficiência de nitrificação. Já a eficiência de desnitrificação foi satisfatória e não foi detectado a presença de nitrato em nenhuma das condições testadas.

A redução de DQO apresentou diferença estatística significativa entre os ensaios ao nível de 95%. A remoção mínima de DQO foi de 84% e a máxima de 94%. Analisando-se os resultados apresentados, pode-se supor que, no intervalo de valores estudados, a variação das relações C/N (DQO/NTK = 10, 6 e 2) apresentaram efeito significativo sobre a redução de DQO.

Com relação ao meio suporte, o Biobob® utilizado mostrou-se uma alternativa eficiente para a imobilização da biomassa. A sua disposição no interior do reator (ordenado) permitiu uma melhor distribuição do oxigênio, promovendo melhor escoamento do efluente no interior do reator. Isto pode ser confirmado pela baixa concentração de SSV no efluente final.

A menor eficiência na remoção de NT foi de 3,8%, obtida na condição 4, cujo afluente tinha 299 mg.L<sup>-1</sup> de N-amoniaco sem correção da alcalinidade. A melhor eficiência de remoção de NT foi na condição 1, com 32,6% de eficiência, onde o afluente tinha 51 mg.L<sup>-1</sup> de N-amoniaco com correção de alcalinidade, sendo a nitrificação o fator limitante para a remoção de NT.

O resultado das análises de quantificação da comunidade nitrificante e desnitrificante por meio de ensaios de NMP, mostrou uma maior concentração das bactérias oxidadoras de amônia (BOA) na ordem de 3,30E+06 com relação às bactérias oxidadoras de nitrito (BON) que obtiveram estimativa na ordem de 9,00E+05. A quantificação de NMP da comunidade desnitrificante foi na ordem de 3,5E+11.

### **Sugestões para trabalhos futuros**

Com o objetivo de aprofundar e complementar os resultados obtidos com esse trabalho e devido aos problemas verificados, recomenda-se:

- Realizar ensaios cinéticos de nitrificação e desnitrificação, a fim de se verificar a velocidade de cada condição;
- Realizar análise microbiológica quantificando e identificando os microrganismos de todas as fases do reator, pois irá ajudar na compreensão dos resultados obtidos e a alcançar melhor eficiência do reator;
- Empregar outro arranjo deste suporte no interior do reator (leito empacotado).

## REFERÊNCIAS

AHMED, M.; IDRIS, A.; ADAM, A. Combined anaerobic-aerobic system for treatment of textile wastewater. **Journal of Engineering Science and Technology**, Melbourne, p. 55-69, 2007.

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

AHN, Y; KANG, S.T.; CHAE, S.R.; LEE, C.Y.; BAE, B.U.; SHIN, H.S.. Simultaneous high-strength organic and nitrogen removal with combined anaerobic upflow bed filter and aerobic membrane bioreactor. **Desalination**, p. 114-121, 2007.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22 nd., ed.: American Public Health Association Pub., Washington, DC, p. 1935, 2012.

ANDRADE, L.; KUMMER, A.C.B.; FAZOLO, A.; DAMASCENO, S.; HASAN, S.D. Influência de nitrogênio amoniacal e vazão de ar no processo de nitrificação, etapa de tratamento de efluente de abatedouro de peixe. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.30, n.1, p.160-167, 2010.

ANTHONISEN, A.C.; LOEHR, R.C.; PRAKASAM, T.B.S.; SRINATH, E.G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. **Journal Water Pollut Control Federation**, v.48, n. 5, p.835-852, 1976.

ARANTES, M.K. **Produção de biohidrogênio em reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada (AnSBBR) a partir de água residuária de cervejaria**. 2018. 116 f. Tese (Doutorado) – Centro de Engenharias e Ciência, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, 2018.

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, jun. 2013.

BEZERRA FILHO, W. F. **Nitrificação e desnitrificação simultâneas em biofiltros aerados com alto índice de vazios e sem remoção de lodo**. 2015, 123 f. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a



Resolução no 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, n. 92, Brasília, DF, 16 maio 2011, p. 89.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, n. 053, Brasília, DF, 18 mar. 2005, p. 58-63.

CAO, J.; YU, Y.; XIE, K.; LUO, J.; FENG, Q.; FANG, F.; LI, C.; XUE, Z. Characterizing the free ammonia exposure to the nutrients removal in activated sludge systems. **The Royal Society of Chemistry**, v. 7, p. 55088–55097, 2017.

CHAI, H., XIANG, Y., CHEN, R., SHAO, Z., GU, L., LI, L., HE, Q., Enhanced simultaneous nitrification and denitrification in treating low carbon-to-nitrogen wastewater: treatment performance and nitrogen removal pathway, **Bioresource Technology**, v. 280, p.51-58, 2019.

CHEN, H.; CHANG, S.; GUO, Q.; HONG, Y.; WU, P. Brewery Wastewater Treatment Using an Anaerobic Membrane Bioreactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 105, p. 321–331, 2016.

CHEN, S.; LING, J.; BLANCHETON, J.P. Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors. **Aquacultural Engineering**, v. 34, p. 179-197, 2006.

CHIU, Y.C.; LEE, L.L.; CHANG, C.N.; CHAO, A.C. Control of carbon and ammonium ratio for simultaneous nitrification and denitrification in a sequencing batch bioreactor. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, n. 1, p. 1-7, 2007.

CORREA, C. Z.; PRATES, K.V. M. C.; AZEVEDO, C. S.; 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.

CUBA, R.M.F. **Utilização do metano como doador de elétrons para remoção de nitrogênio via nitrificação e desnitrificação em reator operado em bateladas sequenciais**. 2008. 136 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

DALLAGO, R.C.; GOMES, S.D.; MEES, J.B.R.; ASSIS, T.M.; HASAN, S.D.M.; KUNZ, A. Nitrification and denitrification of a poultry slaughterhouse wastewater according to cycle time and ammoniacal nitrogen concentration using surface response Methodology. **Journal of Food, Agriculture & Environment**. v. 10, n. 2, p. 856-860, 2012.

DO 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 posttreatment. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 3, p. 644-654, 2008.

Environmental Protection Agency (EPA). **Nitrogen control**. Eashington (DC): United States EPA, 1993.

FIGUEIRÊDO, M.C.B.; TEIXEIRA, A.S.; ARAÚJO, L.F.P.; ROSA, M.F.; PAULINO, W.D.; MOTA, S.; ARAÚJO, J.C. Avaliação da vulnerabilidade ambiental de reservatórios à eutrofização. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 4, p. 399-409, 2007.

FU, B.; LIAO, X.; DING, L.; REN, H. Characterization of microbial community in an aerobic moving bed biofilm reactor applied for simultaneous nitrification and denitrification. **World J. Microbiol. Biotechnol.** v.26, n. 11, p. 1981-1990, 2010.

GERARDI, Michael H. **Wastewater Bacteria**. Wasterwater Microbiology Series. New Jersey: John Wiley & Sons, p. 272, 2006.

HU, J.; LI, D.; LIU, Q. Effect of organic carbon on nitrification efficiency and community composition of nitrifying biofilms. **Journal of environmental Sciences**, v. 21, n. 3, p.387-394, 2009.

JENZURA, N. T.; WENDLING, A. C.; ZIELINSKI, A.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; BARANA A. C. Prediction of total nitrogen removal in a structured bed reactor for secondary and tertiary treatment of sanitary sewage. **Desalination and Water Treatment**, v. 126, p.144-150, 2018.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 7.ed. Rio de Janeiro: ABES, p.1087, 2014.

KIM, D.J., D.I. LEE, J. KELLER, Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 459-468, fev. 2006.

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

LEICK, S. A, OLIVEIRA J. G. B., TAVARES, K. A., LOPEZ, D. D., BARANA A. C. Effect of aeration e recirculation in the removal of nitrogen and chemical oxygen demand from sanitary sewage in a structured bed reactor. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, v. 37, p. 1236-1243, 2017.

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

LIN, J.; ZHANG, P.; LI, G.; YIN, J.; LI, J.; ZHAO, X. Effect of COD/N ratio on nitrogen removal in a membrane-aerated biofilm reactor. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.113, p. 74-79, jan. 2016.

LIANG, Z.; LIU, J. Control factors of partial nitritation for landfill leachate treatment. **Journal of Environmental Sciences**, v.19, p. 523–529, 2007.

MA, W.; HAN, Y.; MA, W.; HAN, H.; ZHU, H.; XU, C.; LI, K.; WANG, D. Enhanced nitrogen removal from coal gasification wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) in an oxygen-limited aeration sequencing batch biofilm reactor. **Bioresource Technology**, v. 244, p.84-91, 2017.

MAYER, M.; SMEETS, W.; BRAUN R.; FUCHS, W. Enhanced ammonium removal from liquid anaerobic digestion residuals in an advanced sequencing batch reactor system. **Water Science & Technology**, v. 60.7, p. 1649-1660, 2009.

MENDONÇA, L. C. **Microbiologia e cinética de sistema de lodos ativados como pós tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido**. 184 f. Tese (doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, SP. 2002.

MENG, Q.; YANG, F.; LIU, L.; MENG, F. Effects of COD/N ratio and DO concentration on simultaneous nitrification and denitrification in an airlift internal circulation membrane bioreactor. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 8, p. 933-939, 2008.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater engineering** treatment and Resource Recovery. 5. ed. New York: McGraw Hill, p. 1408, 2014.

MORITA, M.; UEMOTO, H.; WATANABE, A. Nitrogen removal bioreactor capable of simultaneous nitrification and denitrification for application to industrial wastewater treatment. **Biochemical Engineering Journal**, v.41, n.1, p.59-66, 2008.

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.

MOURA, R. B. **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). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

NEDOVIĆ, V.; WILLAERT, R. **Applications of Cell Immobilization Biotechnology**. New York: Springer, p. 573, 2005.

NOCKO, L. M. **Remoção de carbono e nitrogênio em reator de leito móvel submetido a aeração intermitente**. 2008, 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

OLIVEIRA, A. C. D. G.; BLAICH, C. I.; LOPES, D. D.; SANTANA, S. V.; PRATES, K. NMP de bactérias nitrificantes e desnitrificantes e sua relação com os parâmetros físico-químicos em lodo ativado para remoção biológica de nitrogênio de lixiviado de aterro sanitário. **Revista DAE**, n.192, p.60-69, 2013.

OLIVEIRA, D. V. M. **Avaliação da remoção de nitrogênio via nitrificação e desnitrificação simultânea em um reator biológico com leito móvel (IFAS)**. 2015, 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade de São Paulo, São Paulo 2015.

OLIVEIRA, J. G. B. **Reator de leito estruturado com aeração intermitente para tratamento combinado de esgoto sanitário e pós tratamento de efluente de RALF**. 2016, 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia De Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.

POCHANA, K.; KELLER, J. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND). **Water Science and Technology**, v.39, n.6, p.61-68, 1999.

POLAK, R. **Reator de leito empacotado em escala piloto para remoção de matéria orgânica e nitrogenada de esgoto sanitário**. 2018, 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.

PORTES, A. C. **Pré-tratamento de efluente de microcervejaria por adsorção empregando adsorventes alternativos**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

RAO, A.G.; REDDY, T.S.K.; PRAKASH, S.S.; VANAJAKSHI, J.; JOSEPH, SARMA, JP.N. PH regulation of alkaline wastewater with carbon dioxide: a case study of treatment of brewery wastewater in UASB reactor coupled with absorber. **Bioresource Technology**, v .98, p. 2131–2136, 2007.

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digester of high-strength wastes. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 58, p. 406-411, 1986.

RITTMANN, B. E.; MCCARTY, P. L. **Environmental biotechnology: Principles and applications**. New York: McGraw-Hill, 768 p, 2001.

SANTOS, C. E. D.; MOURA, R. B.; DAMIANOVIC M. H. R. Z.; FORESTI, E. 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.

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**. 2014, 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

SANTOS, M.S.; RIBEIRO, F.M. Cervejas e refrigerantes (Série P + L). São Paulo: CETESB, 2005. 58 p. Disponível em: <[http://www.crq4.org.br/downloads/cervejas\\_refrigerantes.pdf](http://www.crq4.org.br/downloads/cervejas_refrigerantes.pdf)> Acesso em: 05/01/2019.

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

SCHIMIDT, E. L. E BELSER, L. W. Nitrifying Bacteria. In: PAGE, A.L.; MILLER, E.L; KEENEY, D.R. **Chemical and Microbiological Properties**, Wisconsin: American Society of Agronomy, p. 1027-1042, 1984.

SIMATE, G. S. ; CLUETT, J.; IYUKE, S. E.; ALVAREZ, A.E. The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art. **Desalination**, v. 273, p. 235–247, 2011.

TIEDJE, J. M. Denitrification. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. Methods of soil Analysis - Chemical and microbiological properties. **Wisconsin: America Society of Agronomy**, p. 815-830, 1984.

VAN HAANDEL, A; KATO, M; VON SPERLING, M. **Remoção biológica de nitrogênio: aplicações para sistema de lodos ativados**. In: MOTA, S. B.; VON SPERLING, M. Remoção biológica de nitrogênio: aplicações para o sistema de Lodo ativado. Rio de Janeiro: ABES, cap. 6. p. 174-226, 2009.

WENDLING, A. C. **Remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogênio total em reator de leito estruturado com aeração intermitente tratando efluente composto por esgoto bruto e efluente de RALF**. 2017, 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2017.

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, G.; ZHENG D.; XING L. Nitritation and N<sub>2</sub>O Emission in a Denitrification and Nitrification Two-Sludge System Treating High Ammonium Containing Wastewater. **Water**, v. 6, p. 2978-2992, 2014.

YADU, A.; SAHARIAH, B.P.; ANANDKUMAR, J. Influence of COD/ammonia ratio on simultaneous removal of NH<sup>4+</sup>-N and COD in surface water using moving bed batch reactor. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, p.66-72, jan. 2018.

YAO, S.; NI, J.; MA, T.; LI, C. Heterotrophic nitrification and aerobic denitrification at low temperature by a newly isolated bacterium, *Acinetobacter* sp HA2. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 80-86, 2013.

ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A.; FORESTI, E. Reator anaeróbio de leito fixo para tratamento de águas residuárias: Concepção e avaliação preliminar do desempenho. **Revista Brasileira de Engenharia – Caderno de Engenharia Química**, v. 11, p. 33, 1994.

ZENG, 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, 20 out. 2003.

ZHU, G.; PENG Y.; WU S.; WANG S.; XU S. Simultaneous nitrification and denitrification in step feeding biological nitrogen removal process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 9, p. 1043-1048, jan. 2007.

ZIELINSKA, M. Nitrogen removal from wastewater and bacterial diversity in activated sludge at different COD/N ratios and dissolved oxygen concentrations. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 6, p. 990-998, jun. 2012.

ZOPPAS, F. M.; BERNARDES, A. M.; MENEGUZZI, Á. Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 1, p. 29 - 42, mar. 2016.

ZOPPAS, F. M. **Estudo da remoção de nitrogênio em efluentes por nitrificação e desnitrificação simultânea**. 2012. 101 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia De Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Escola de Engenharia da UFRGS, Porto Alegre, 2012.