

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**



**NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO DE**  
**EFLUENTES LÍQUIDOS**

**RENATA RIBEIRO DE ARAÚJO ROCHA**

Engenheira Química, UEM, 1994.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Célia Regina Granhen Tavares

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área Desenvolvimento de Processos.

Setembro - 1997

Maringá, PR - Brasil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Esta é a versão definitiva da Dissertação de Mestrado submetida por Renata Ribeiro de Araújo Rocha, à Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química, na data de 05 de setembro de 1997.

**COMISSÃO JULGADORA**



---

Profª Drª Célia Regina Granhen Tavares  
Orientadora



---

Engª Drª Morsyleide de Freitas Rosa  
Membro



---

Profª Drª Rosângela Bergamasco  
Membro

À minha filha, Gabriela, com carinho.

“Na vida existe tempo para todas as coisas e um tempo para cada coisa.  
Existe o tempo para trabalhar e o tempo para descansar.  
Existe o tempo de sofrer e o tempo de sorrir...  
Assim por diante, todos esses tempos, quando aceitos e vividos são partes  
integrantes do todo da vida - Nosso tempo de viver.  
Muitos são os caminhos, porém, outras tantas as escolhas.  
Cabe a cada homem, a iniciativa de trilhar o seu caminho.  
Cabe a cada um de nós, a coragem de assumir a própria escolha.”

## **Agradecimentos**

À Deus por ter me proporcionado a maravilhosa arte de viver.

À você, minha amada filha, agradeço a paciência e compreensão às minhas ausências, para a realização deste sonho. Obrigada meu encanto!

Queridos pais, agradeço à vocês com todo o meu amor, pois abriram as portas do meu futuro, iluminando o meu caminho com a luz mais brilhante que puderam encontrar: o estudo.

À você Paulo César, que abriu mão de momentos de convívio, que sofreu a minha ausência quando o dever e o estudo me chamavam. Agradeço pelo amor, carinho e dedicação em todos os momentos deste trabalho, para que, juntos pudéssemos participar desta conquista.

Rosângela, Robson e Regina tantas às vezes que meu cansaço e preocupação foram sentidos e compartilhados por vocês, numa união. Divido, pois com vocês, os méritos desta conquista, o meu muito obrigado!

Gel, Du e Anê, agradeço aos belos momentos de convivência, que me fizeram compreender o verdadeiro sentido da amizade. Vocês moram no meu coração!

Agradeço com carinho aos meus amigos especiais, Alê, Lelê, Bia, Ikeda e Marcos. Valeu a força, o bate papo nos corredores, as festas, as piadinhas, as discussões saudáveis. Vocês foram demais!

Amiga Prof.a. Dr.a. Célia, o fruto amadureceu, ganhou mais cor, tornou-se mais saboroso, mais rico. Sou grata à você, de maneira especial, pela oportunidade, pelas lutas e orientação deste trabalho.

Agradeço aos meus amigos: Donizete, Luís, Jean, Néia, Cristina, Jussara e Fábio, pela amizade e apoio para o sucesso deste momento.

Ao PEQ, DEQ e CAPES pelo apoio financeiro durante a realização deste trabalho.

Agradeço ao Celso Nakamura e a Marinete pelo apoio profissional para a realização deste trabalho.

Meu agradecimento à todos aqueles que com carinho e companheirismo, incentivaram este trabalho.

## RESUMO

No tratamento biológico de efluentes há uma interação de diversos mecanismos, alguns ocorrendo simultaneamente e outros sequencialmente.

No presente trabalho, o sistema de tratamento biológico fundamentou-se na oxidação da matéria orgânica e na remoção de matéria nitrogenada ( $\text{N-NH}_4^+$ ) de efluente sintético simulando esgoto doméstico. Para a remoção de matéria nitrogenada foram empregados os processos de nitrificação e desnitrificação, em sequência. O estudo foi desenvolvido em regime contínuo e avaliou-se o desempenho dos processos de nitrificação e de desnitrificação, bem como, a remoção de matéria orgânica ao longo de 3 ensaios.

Durante todos os ensaios, o desempenho do processo de nitrificação foi avaliado utilizando um biorreator de leito fluidizado trifásico. As partículas suporte utilizadas para o desenvolvimento do biofilme foram partículas de P.V.C., de forma cilíndrica, massa específica  $1,37 \text{ g/cm}^3$ , diâmetro equivalente  $2,94 \text{ mm}$ , e esfericidade  $0,81$ .

Para o ensaio 1, o biorreator de leito fluidizado trifásico (nitrificação) operou com tempo de retenção hidráulica de 1 hora. Para o tanque de desnitrificação o tempo de retenção hidráulica foi de 5 horas. Foram monitorados, durante a nitrificação, o pH e o oxigênio dissolvido. O efluente sintético utilizado ao longo deste ensaio fornecia concentrações de  $180 - 200 \text{ mg/L}$  de DQO,  $25 - 30 \text{ mg/L}$  de  $\text{N-NH}_4^+$ , e  $6 - 8 \text{ mg/L}$  de fósforo total.

Durante o ensaio 2 o leito fluidizado operou com tempos de retenção hidráulica de 1 e de 4 horas; o tanque de desnitrificação operou com tempos de retenção hidráulica de 5 e 20 horas. O efluente sintético utilizado para este ensaio fornecia concentrações de  $180 - 230 \text{ mg/L}$  de DQO,  $25 - 54 \text{ mg/L}$  de  $\text{N-NH}_4^+$ ,  $12 - 13 \text{ mg/L}$  de fósforo total, e ainda foi adicionado macronutrientes para o bom desempenho dos microrganismos. Foram monitorados o pH, oxigênio dissolvido e temperatura para o processo de nitrificação.

Ao longo do 3<sup>o</sup> ensaio, o biorreator de leito fluidizado trifásico operou com tempo de retenção hidráulica de 4 horas. Para o processo de

desnitrificação, foi utilizado reator tipo mistura completa, com tempo de retenção hidráulica de 4 horas e 33 minutos. O efluente sintético utilizado para este ensaio foi semelhante ao ensaio 2, à exceção da concentração de  $\text{N-NH}_4^+$ , que foi de 25 a 30 mg/L. Foram monitorados para o processo de nitrificação o pH, o oxigênio dissolvido e a temperatura. Para o processo de desnitrificação, foram monitorados apenas o oxigênio dissolvido e a quantidade de fonte suplementar de carbono, na qual fornecia ao processo variações de concentrações de 41 a 292 mg/L de DQO.

As análises de amônia, nitrito e nitrato foram realizadas ao longo de todos os ensaios para acompanhamento e avaliação dos processos, bem como os teores de proteínas e polissacarídeos aderidos ao suporte (leito fluidizado). Os resultados indicaram que o processo de nitrificação foi eficiente apenas para tempo de retenção hidráulica de 4 horas, alcançando eficiências de até 100 %. Os melhores resultados relativos à eficiência do processo de desnitrificação foram obtidos quando foi suplementada fonte de carbono ao processo, alcançando eficiências de remoção de nitritos e nitratos de até 100 %. O aumento do tempo de retenção hidráulica ao longo dos experimentos não levou a elevações apreciáveis na eficiência de remoção de DQO. Os resultados indicaram eficiências de remoção de DQO de 86,32 % a 97,99 %.

## ABSTRACT

In the biological treatment of wastewaters, there are interactions of several mechanisms, some of them happen simultaneously and others in series.

In the present work, the system of biological treatment was based on the oxidation of organic and nitrogen matter ( $\text{N-NH}_4^+$ ) of synthetic effluent simulating domestic waste. For the nitrogen matter removal, the nitrification and denitrification processes were used, in series. The study was developed under continuous system and the performance of the nitrification and denitrification processes was evaluated, as well as, the organic matter removal during the three experiments.

In the course of the three experiments, the performance of the nitrification process was evaluated using a three-phase fluidized bed bioreactor. The support used for the development of the biofilm was cylindrical PVC particles, with specific mass of  $1,37\text{g/cm}^3$ , equivalent diameter of 2,94mm and sphericity of 0,81.

For the experiment 1, the three-phase fluidized bed bioreactor (nitrification) operated with 1-hour-hydraulic retention time. For the denitrification tank the hydraulic retention time was 5 hours. Dissolved oxygen and pH was monitored during the nitrification. The synthetic effluent used along this experiment provided concentrations of 180 - 200 mg/L of COD, 25 - 30 mg/L of  $\text{N-NH}_4^+$  and 6 - 8 mg/L of total phosphorous.

In the course of experiment 2 the fluidized bed operated with hydraulic retention time of 1 and 4 hours; the denitrification tank operated with hydraulic retention time of 5 and 20 hours. The synthetic effluent used for this experiment provided concentrations of 180 - 230 mg/L, 25 - 54 mg/L of  $\text{N-NH}_4^+$  and 12 - 13 mg/L of total phosphorous, and macronutrients was added for the good performance of the microorganisms. Dissolved oxygen, pH and temperature was monitored for the nitrification process.

During the third experiment, the three-phase fluidized bed bioreactor operated with 4-hour hydraulic retention time. For the denitrification, a completely mixed reactor was used with hydraulic retention time of 4 hours and 33 minutes. The synthetic effluent used for this experiment was similar to experiment 2, save for the concentration of  $\text{N-NH}_4^+$  that was 25 - 30 mg/L. For the nitrification process, pH and dissolved oxygen was monitored. For the denitrification process, only dissolved oxygen and extra carbon source quantity were monitored, which provided concentrations of 41 - 292 mg/L of DQO for the process.

The ammonium, nitrite and nitrate content, and protein and polysaccharides content attached to the support (fluidized bed) were accomplished in the course of all experiments to attend and evaluation of the processes. The results indicated that the nitrification process was efficient only for 4-hour hydraulic retention time, reaching efficiencies of about 100%. The best results related to the efficiency of the denitrification process was obtained when the carbon source was supplemented to the process, reaching efficiencies of nitrite and nitrate removal of about 100%. The increment of hydraulic retention time in the course of the experiments

don't end in better results of DQO removal. The results indicated efficiency of DQO removal of 86,32% to 97,99%.

## ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVO	01
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	06
II.1 - PROCESSOS BIOLÓGICOS	06
II.2 - BIORREATOR DE LEITO FLUIDIZADO	11
II.3 - NITRIFICAÇÃO	19
II.4 - DESNITRIFICAÇÃO	29
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS	35
III.1 - DESCRIÇÃO DAS INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS	36
III.1.1 - Unidade experimental 1	36
III.1.2 - Unidade experimental 2	38
III.2 - MATERIAL SUPORTE	40
III.3 - EFLUENTES UTILIZADOS	41
III.4 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	42
III.5 - MÉTODOS ANALÍTICOS	44
III.5.1 - Análises da fase líquida	45
III.5.2 - Análises da fase sólida	46
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
IV.1 - ENSAIO 1	48
IV.1.1 - Evolução da remoção de matéria orgânica	48
IV.1.2 - Processo de nitrificação	50
IV.1.3 - Avaliação da biomassa aderida	53

IV.2 - ENSAIO 2	56
IV.2.1 - Evolução da remoção da matéria orgânica	57
IV.2.2 - Processo de nitrificação	59
IV.2.3 - Avaliação da biomassa aderida	62
IV.2.4 - Processo de desnitrificação	64
IV.3 - ENSAIO 3	67
IV.3.1 - Evolução da matéria orgânica no leito fluidizado	67
IV.3.2 - Avaliação da biomassa aderida	70
IV.3.3 - Processo de nitrificação	72
IV.3.4 - Processo de desnitrificação	74
IV.3.5 - Remoção de matéria orgânica no reator tipo mistura completa	74
IV.3.6 - Remoção de nitrato e nitrito	77
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
ANEXOS	90
ANEXO I - Procedimento experimental de determinação de DQO	90
ANEXO II - Dosagem de proteínas	92
ANEXO III - Dosagem de polissacarídeos	94
ANEXO IV - Determinação de nitritos	96
ANEXO V - Determinação de nitratos	100
ANEXO VI - Determinação de amônia	103
ANEXO VII - Tabelas	106

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III.1 - Esquema da unidade experimental 1	37
Figura III.2 - Esquema da unidade experimental 2	39
Figura IV.1 - Evolução da eficiência de remoção da matéria orgânica- Ensaio 1	49
Figura IV.2 - Evolução da eficiência da remoção de amônia - Ensaio 1	52
Figura IV.3 - Evolução do teor de polissacarídeos aderido ao suporte - Ensaio 1	54
Figura IV.4 - Evolução do teor de proteína aderida ao suporte - Ensaio 1	55
Figura IV.5 - Evolução da eficiência de remoção da matéria orgânica - Ensaio 2	59
Figura IV.6 - Evolução das concentrações de entrada e de saída de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L) e de nitrito e nitrato (mg/L) formados - Ensaio 2	62
Figura IV.7 - Evolução do teor de polissacarídeos aderido ao suporte - Ensaio 2	63
Figura IV.8 - Evolução do teor de proteína aderida ao suporte - Ensaio 2	65
Figura IV.9 - Evolução das concentrações de entrada e saída de nitrito e de nitrato, durante o processo de desnitrificação - Ensaio 2	66
Figura IV.10 - Concentrações de DQO à entrada e à saída do processo	

de nitrificação - Ensaio 3	69
Figura IV.11 - Evolução da eficiência de remoção da matéria orgânica -durante o processo de nitrificação - Ensaio 3	69
Figura IV.12 - Evolução do teor de polissacarídeos aderido ao suporte - Ensaio 3	71
Figura IV.13 - Evolução do teor de proteína aderida ao suporte - Ensaio 3	71
Figura IV.14 - Concentração de $N-NH_4^+$ à entrada e à saída e concentração de nitritos e nitratos formados durante o processo de nitrificação - Ensaio 3	73
Figura IV.15 - Concentrações de DQO à entrada e à saída do processo de desnitrificação - Ensaio 3	76
Figura IV.16 - Evolução da eficiência de remoção de DQO durante o processo de desnitrificação - Ensaio 3	76
Figura IV.17 - Evolução das concentrações de entrada e de saída de nitrito e de nitrato durante o processo de desnitrificação - Ensaio 3	78

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 - Alguns compostos orgânicos que inibem nitrificação	26
Tabela III.1 - Características do material suporte	40
Tabela III.2 - Substrato concentrado	40
Tabela III.3 - Características do efluente sintético para os Ensaio 1e 2	41
Tabela III.4 - Acompanhamento analítico dos experimentos	45
Tabela IV.2.a - Concentração de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> afluyente ao processo de nitrificação	56
Tabela IV.3.3 - Condições operacionais - Ensaio 3	72
Tabela IV.1 - Resultados de remoção de DQO - Ensaio 1	106
Tabela IV.2 - Resultados de remoção de amônia - Ensaio 1	107
Tabela IV.3 - Evolução do teor de polissacarídeos aderido ao suporte - Ensaio 1	108
Tabela IV.4 - Evolução do teor de proteína aderida ao suporte - Ensaio 1	109
Tabela IV.5 - Resultados obtidos à entrada da unidade experimental 1 - Ensaio 2	110
Tabela IV.6 - Evolução do teor de polissacarídeos aderido ao suporte- Ensaio 2	111
Tabela IV.7 - Evolução do teor de proteína aderida ao suporte - Ensaio 2	112
Tabela IV.8 - Resultados obtidos à entrada e à saída do biorreator de leiteo fluidizado trifásico - Ensaio 2	113

Tabela IV.9 - Resultados obtidos à entrada e à saída do tanque de desnitrificação - Ensaio 2	114
Tabela IV.10 - Resultados obtidos durante o processo de nitrificação - Ensaio 3	115
Tabela IV.11 -Evolução do teor de polissacarídeos aderido ao suporte- Ensaio 3	116
Tabela IV.12 - Evolução do teor de proteína aderida ao suporte - Ensaio 3	117
Tabela IV.13 - Resultados obtidos durante o processo de nitrificação - Ensaio 3	118
Tabela IV.14 - Resultados de eficiência de remoção de DQO durante o processo de desnitrificação - Ensaio 3	119
Tabela IV.15 - Resultados obtidos durante o processo de desnitrificação- Ensaio 3	120

## NOMENCLATURA

COV	carga orgânica volumétrica [ $\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$ ]
DBO	demanda bioquímica de oxigênio [ $\text{ML}^{-3}$ ]
$d_e$	diâmetro da esfera equivalente [L]
DQO	demanda química de oxigênio [ $\text{ML}^{-3}$ ]
$\text{DQO}_t$	demanda química de oxigênio total [ $\text{ML}^{-3}$ ]
$k_s$	constante de saturação [ $\text{ML}^{-3}$ ]
$\text{NH}_3$	amônia na forma livre [ $\text{ML}^{-3}$ ]
$\text{N-NH}_3$	nitrogênio na forma de amônia [ $\text{ML}^{-3}$ ]
$\text{N-NH}_4^+$	nitrogênio na forma de íon amônio [ $\text{ML}^{-3}$ ]
$\text{N-NO}_2$	nitrogênio na forma de nitrito [ $\text{ML}^{-3}$ ]
$\text{N-NO}_3$	nitrogênio na forma de nitrato [ $\text{ML}^{-3}$ ]
OD	oxigênio dissolvido [ $\text{ML}^{-3}$ ]
TRH	tempo de retenção hidráulica [T]
U	velocidade de líquido [ $\text{LT}^{-1}$ ]
$U_{mf}$	velocidade mínima de fluidização [ $\text{LT}^{-1}$ ]
$\epsilon_s$	retenção sólida
$\mu_{m\acute{a}x}$	taxa específica de crescimento [ $\text{T}^{-1}$ ]

$\rho$	massa específica [ $ML^{-3}$ ]
$\emptyset$	esfericidade [adimensional]

## **CAPÍTULO I**

### **INTRODUÇÃO E OBJETIVO**

---

Todos os grandes centros populacionais apresentam um sério problema que é o do destino ou disposição final de seus resíduos. Esse problema, vem causando grande prejuízo ao meio ambiente, em todas as partes do mundo, uma vez que procedentes das atividades domésticas, industriais, agrícolas, etc., são lançados ao solo, às águas ou ao ar, provocando o fenômeno da poluição.

O emprego de processos de tratamento de resíduos atenua suas cargas poluentes, tornando-os próprios para lançamento em qualquer corpo receptor, evitando danos ou riscos à saúde pública e ao meio ambiente. Assim, a prática usual de tratamento de água residuária urbana vem sendo explorada e utilizada.

Estes sistemas de tratamento envolvem processos físicos, químicos ou biológicos. A escolha do tipo de tratamento a ser empregado deve ser feita após uma avaliação criteriosa através de considerações que variam desde as características físico-químicas, passando pela análise econômica de implantação, de operação e pelos aspectos ligados à legislação ambiental.

O tratamento biológico tem se mostrado bastante viável para o tratamento de esgoto doméstico, com grande evolução tecnológica nas últimas décadas. Este tratamento consiste, basicamente, no aceleração dos processos naturais de decomposição, utilizando os mesmos microrganismos decompositores que vivem na natureza, porém, fornecendo-lhes as condições físicas e químicas ideais à sua atividade, para que eles possam reproduzir-se mais ativamente e - em menor tempo e em espaço mais reduzido - decompor maiores quantidades de resíduos.

O tratamento biológico de resíduos teve seu grande avanço a partir de 1910 através do filtro biológico. O funcionamento dos filtros biológicos está condicionado à capacidade dos microrganismos de removerem a matéria biodegradável contida no líquido a ser tratado, o que é realizado através da absorção provocada pela película ativa aderida ao meio filtrante.

Um outro sistema que utiliza microrganismos aderidos ao suporte são os discos biológicos, que consistem em uma série de placas circulares que, fixas a um eixo comum, giram vagarosamente com uma parte submersa numa calha com esgoto.

Com a finalidade de otimizar os sistemas de tratamento, o processo de lodos ativados provavelmente surgiu na Inglaterra por volta de 1914, como resultado da constatação de que esgotos domésticos aerados eram estabilizados por um lodo floculento gerado através dessa aeração. No período entre 1950 a 1970 este processo apresentou um grande desenvolvimento principalmente no tocante ao projeto de aeradores e em estudos fundamentais sobre metodologia de projeto, baseados na cinética do crescimento microbiano e no cálculo de reatores. A partir da década de 70, o processo de lodos ativados difundiu-se mais largamente do que os “trickling filters” (Tavares, 1992).

Na década de 30 surgiu uma nova alternativa ao tratamento biológico, o reator de leito fluidizado. Com aplicação somente no fim da década de 70 e início da década de 80, os leitos fluidizados apresentaram vantagens superiores aos sistemas de tratamento até então utilizados, tais como: intenso contato entre as fases, baixa resistência à difusão entre as partículas, baixa resistência à transferência de massa sólido-líquido, instalação mais compacta, entre outras (Distler, 1995).

Os reatores de leito fluidizado são subdivididos basicamente em dois tipos: reator de leito fluidizado bifásico e reator de leito fluidizado trifásico. A principal diferença existente é a introdução de oxigênio nestes sistemas. Em reatores bifásicos o oxigênio necessário para a degradação aeróbia é adicionado ao efluente em um oxigenador externo. Nos reatores trifásicos o oxigênio é injetado diretamente no reator (Riedel, 1995).

O efeito do ar no reator trifásico contribui para uma melhor mistura e diminui os problemas como limitação de altura útil do reator para

transferência de oxigênio e crescente perda de carga, frequentes em reator biológico de leito fluidizado bifásico.

Hoje, o biorreator de leito fluidizado trifásico é recomendado como um processo competitivo no tratamento de efluentes seja para remoção de matéria carbonácea, seja para remoção nítrica.

O nitrogênio é um componente de grande importância em termos da geração e do próprio controle da poluição das águas, devido principalmente aos seguintes aspectos:

- \* o nitrogênio é um elemento indispensável para o crescimento de algas, podendo por isso, em certas condições, conduzir a fenômenos de eutrofização de lagos e represas;

- \* o nitrogênio, nos processos de conversão da amônia a nitrito e este a nitrato, implica no consumo de oxigênio dissolvido no corpo d'água receptor;

- \* o nitrogênio na forma de amônia livre é diretamente tóxico aos peixes;

- \* o nitrogênio na forma de nitrato está associado a doenças como a metahemoglobinemia (von Sperling, 1996).

O tratamento biológico de esgotos ocorre inteiramente por mecanismos biológicos. Estes processos biológicos que removem matéria nitrogenada em uma estação de tratamento de esgotos são os processos de

nitrificação, onde há transformação de amônia em nitrito e este a nitrato, e desnitrificação, onde em condições anóxicas, o nitrato é reduzido a nitrogênio gasoso (von Sperling, 1996).

A nitrificação é uma oxidação microbiológica do íon amônio a nitrito e nitrato, sendo um dos mais importantes processos do ciclo nitrogênio no sistema aquático e terrestre. Esta conversão da amônia requer meio aeróbio é dita nitrificação autotrófica.

Nitritos e nitratos também são formas químicas poluidoras, por isso, a desnitrificação é um processo acoplado à nitrificação, em que nitratos são convertidos a nitrogênio molecular ( $N_2$ ). Muitas bactérias (facultativas) em condições anaeróbias são capazes de utilizar nitrato como acceptor de hidrogênio. Neste caso, estes organismos utilizam nitrato como “transportador” de oxigênio, reduzindo-o a nitrogênio molecular. Este fenômeno possibilita que as bactérias oxidem o substrato mesmo na ausência de oxigênio molecular (Esteves, 1988).

Com base no exposto, este trabalho dá continuidade à proposta de avanço tecnológico na área de tratamento de resíduos líquidos, com o objetivo geral de avaliar o potencial dos processos de nitrificação e de desnitrificação, acoplados, como tratamento biológico de efluente sintético na remoção de matéria nitrogenada, em reator de leito fluidizado trifásico e reator com biomassa em suspensão, respectivamente.

## **CAPÍTULO II**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

Inúmeros estudos relatam os perigos causados às reservas de água pela existência da poluição criada por resíduos líquidos urbanos. A eliminação destes resíduos passou a ser um problema estético e de saúde pública a partir dos anos 20 deste século. A literatura fornece conceitos e citações sobre tecnologia e evolução do tratamento biológico em resíduos líquidos.

Relaciona-se a seguir, algumas destas informações proporcionando assim, um melhor entendimento sobre o presente estudo.

#### **II.1 - Processos Biológicos**

O tratamento biológico só é possível quando se trata de resíduos biodegradáveis. De modo geral, pode-se afirmar que qualquer composto orgânico de origem natural, isto é, sintetizado por organismos vivos, é também, decomposto por atividade de organismos vivos. Esse é o princípio da biodegradabilidade, decorrente da necessidade que existe de

todos os elementos formadores de matéria viva serem devolvidos ao meio, para servirem às novas sínteses.

A decomposição de compostos biodegradáveis é feita também com o auxílio de enzimas, nos processos de digestão e de respiração. Logo, para cada tipo de composto biodegradável, deve haver uma enzima correspondente, capaz de decompô-lo.

A modificação das condições físicas e químicas do meio provoca o desenvolvimento de fermentações específicas (seleção de microrganismos) o que acelera o processo de degradação, princípio do processo biológico utilizado como tratamento de resíduos.

A capacidade de sobreviver dentro de uma variedade de condições ambientais é uma das características das bactérias. Um grupo delas, as chamadas aeróbias, só vive e se reproduz em meio que contenha oxigênio molecular livre (atmosférico ou dissolvido em água). Outro grupo, as anaeróbias, não necessita, por sua vez, de oxigênio livre para viver e reproduzir-se. Outras ainda, possuem a facilidade de utilizar ou não o oxigênio livre: são as denominadas bactérias facultativas.

Se o meio é aerado, a biodegradação da matéria é mais rápida. As bactérias decompõem as substâncias complexas - carboidratos, proteínas e gorduras - em matéria solúvel que, ao passar através da membrana celular, converte-se em energia, em novas células bacterianas e produtos finais que, posteriormente, são difundidos no meio líquido pela própria membrana celular. A solubilização dos compostos é possível graças à liberação de enzimas (catalisadores orgânicos) específicas, liberadas pela

própria célula. O dióxido de carbono é produto final da oxidação da matéria carbonácea, nitritos e nitratos são produtos finais da oxidação da amônia.

Se a matéria poluente é submetida à meio anaeróbio (reductor) sua evolução é mais lenta, entretanto, há formação de biogás.

A tecnologia para o tratamento de efluentes sanitários surge desses processos naturais que podem ser adaptados a cada situação específica, variando de metodologia simples para pequenas quantidades de resíduos, até sistemas automatizados que permitem total controle do tratamento biológico, quando é necessário o tratamento de grandes quantidades de resíduo em espaço restrito.

Em sistemas de tratamento de águas residuárias é comum o emprego de unidades biológicas aeróbias por apresentarem maior eficiência frente às unidades anaeróbias.

O tratamento biológico de resíduos surgiu com os filtros biológicos (1910). Os filtros biológicos são unidades de tratamento cuja finalidade é providenciar um intenso contato entre o líquido a ser tratado e os microrganismos responsáveis por esse tratamento e que estão dispersos por uma grande área superficial.

Essa área é obtida por um leito de pedras em cujo meio, devido à passagem constante do líquido, existem condições favoráveis ao crescimento desses microrganismos. Para o dimensionamento do filtro biológico é necessário o conhecimento da carga poluidora específica e da

carga hidráulica. Neste caso, sobrecarga orgânica em combinação com vazão hidráulica insuficiente causa alagamento do leito, reduzindo a eficiência do tratamento e causando odores desagradáveis, oriundos das condições anaeróbias (Toledo, 1995).

A principal vantagem dos filtros biológicos reside na sua simplicidade e baixo custo de operação, além da tolerância a choques de cargas orgânicas e tóxicas. Entretanto, utilizam grandes áreas e apresentam eficiência de remoção não muito elevadas, além de não estarem totalmente contornados os problemas de colmatagem do leito e o aparecimento de odores desagradáveis (Distler, 1995).

No decorrer de novos estudos surgiram outros tipos de sistemas biológicos, como os discos biológicos. Os processos que utilizam reatores de discos biológicos consistem numa série de discos unidos por um eixo comum que gira, estando parcialmente submersos no despejo, em que um filme microbiano cresce e fica aderido aos discos (Bergamasco, 1996).

Os discos biológicos têm larga utilização, uma vez que possuem baixo consumo de energia e simplicidade de construção e operação. Segundo Distler (1995), essa tecnologia tem sido usada satisfatoriamente nos tratamentos de despejos domésticos, nitrificação, desnitrificação, remoção de fosfatos e oxidação de sais de enxofre.

Um segundo grande avanço no tratamento biológico foi o processo de lodos ativados. Neste processo o efluente e o lodo ativado são intimamente misturados, agitados e aerados (em unidades chamadas tanques de aeração) e posteriormente separados por sedimentação em

decantadores. Parte do lodo ativado separado retorna para o processo, e o restante é enviado para o tratamento específico ou destino final, enquanto o efluente já tratado passa para o vertedor do decantador no qual ocorreu a separação. Costuma-se assinalar algumas desvantagens desse método:

(i) elevada produção de biomassa;

(ii) decorrentes problemas com a disposição final dos lodos;

(iii) consumo alto de energia para suprimento de oxigênio;

(iv) necessidade de grandes áreas para sedimentação (Toledo, 1995).

Com o intuito de diminuir as desvantagens do processo convencional de lodos ativados, tecnologias foram desenvolvidas nos últimos 10 anos, assim como: aumento da altura dos reatores e retenção da biomassa com a utilização de membrana (Bergamasco, 1996).

Na década de 30 surgiu uma nova alternativa de tratamento biológico, o reator de leito fluidizado. Com aplicação somente no fim da década de 70 e início da década de 80. O biorreator de leito fluidizado pode ser descrito como uma combinação de dois processos distintos: biomassa em suspensão e biomassa fixa a suporte. Ou seja, o micorganismo cresce na superfície da partícula suporte a qual fica em suspensão (fluidização) no leito (Tavares, 1992).

O líquido a ser tratado passa entre o leito de partículas a uma velocidade suficiente para fluidizá-las. Esta unidade proporciona uma maior taxa de reação por unidade de volume comparada com outros métodos, como filtros biológicos e lodos ativados, implicando assim em instalações mais compactas e tempos de retenção hidráulica menores (Tavares, 1992).

Patentes para o biorreator de leito fluidizado são confiadas a Ecolotrol (Estados Unidos), que tem exclusivamente licenciado Dorr - Oliver para explorar o uso desses processos com os nomes de OXITRON e ANITRON (Cooper and Williams, 1990).

## **II.2 - Biorreator de Leito Fluidizado**

O biorreator de leito fluidizado originou-se de observações de desnitrificação usando carvão ativado para remover compostos orgânicos de efluente tratado quimicamente. No ano de 1975 o biorreator foi desenvolvido por Jeris e Owens para desnitrificação de esgoto completamente nitrificado. Em 1977 os autores continuando os seus estudos utilizaram o biorreator para oxidação carbonácea e nitrificação de efluentes nos Estados Unidos (Cooper e Williams, 1990).

Muitos estudos desde então, foram desenvolvidos em reatores de leito fluidizado. Estas investigações - características hidrodinâmicas, transferência de massa, transferência de oxigênio, implicações da partícula suporte, comportamento do biofilme aderido à partícula, entre outras - sugeriram variações no equipamento solucionando problemas de funcionamento e otimizando sua eficiência em suas aplicações.

O biorreator de leito fluidizado é um equipamento composto de um leito de pequenas partículas sólidas que ocupam parte do reator e servem de suporte à biomassa formada. Quando o fluido passa através do leito, com uma velocidade suficiente para fluidizar as partículas, uma densa concentração de organismos se desenvolve na superfície destas, consumindo a fração biodegradável do despejo a ser tratado (Toledo, 1995). Pode-se dizer que a fluidização é caracterizada por uma velocidade de líquido ( $U$ ) superior a velocidade mínima de fluidização ( $U_{mf}$ ).

Segundo Distler (1995), as principais vantagens dos leitos fluidizados trifásicos são:

- \* elevada concentração de biomassa no biorreator;
- \* grande área específica fornecida pela partícula suporte;
- \* altos coeficientes de transferência líquido-sólido;
- \* estabilidade de operação frente a flutuações de cargas orgânicas e tóxicas;
- \* menor produção de lodo, reduzindo a etapa de desidratação;
- \* elevada atividade microbiológica.

Segundo Grasmick *et al.* (1981), nos reatores trifásicos há turbulências mais drásticas devido a injeção de ar, limitando a espessura do biofilme, sem diminuir a eficiência de remoção comparado com os reatores bifásicos.

A fluidização trifásica é a mais estudada por apresentar vantagens em relação a fluidização bifásica. A maioria dos processos para tratamento

de efluentes utilizando fluidização trifásica é realizada com fluxo concorrente das fases líquida e sólida (Riedel, 1995).

As primeiras partículas utilizadas em biorreatores de leito fluidizado trifásico para o tratamento de efluentes eram partículas densas - areia, carvão, cerâmica e vidro - registrando segregação do leito. Quando há a aderência do biofilme nestas partículas (biopartículas) o diâmetro aumenta acarretando numa redução de sua densidade, e em consequência são arrastadas do interior do biorreator (Tavares, 1992).

Com a finalidade de impedir problemas como estes, a escolha das partículas suporte é um parâmetro de grande importância quando utilizadas para o tratamento aeróbio de efluentes. Estudos indicam que, tratamento de superfície aplicado à partícula suporte acrescenta-lhe características de rugosidade (microcavidades) e carga elétrica para uma adequada colonização microbiológica. Os produtos químicos mais utilizados são: mistura sulfocrômica, ácido nítrico, ácido fluorídrico, hidróxido de alumínio e aminas (Toledo, 1995).

O mecanismo de adesão microbiana em partículas pré-tratadas com produtos químicos se dá através da colonização no interior dos poros, ficando os microrganismos menos sujeitos à ação de “stress” pela passagem do líquido e do gás (Bergamasco, 1996).

A performance do processo aeróbio em reatores de leito fluidizado está estreitamente relacionada com o tipo de suporte utilizado para a aderência bacteriana. É consenso entre os diversos pesquisadores que as características físicas dos suportes (tamanho, forma, carga elétrica, etc.)

influenciam sobremaneira na sua colonização e na fixação de microrganismos à sua superfície materiais poliméricos foram testados como partículas suporte e apresentaram-se como uma alternativa eficaz. As principais vantagens destes materiais poliméricos relacionada por Boespflug *et al.*, 1986 e Lertpocasombut *et al.*, citados por Tavares (1992), são:

- (i) compatibilidade com o crescimento do biofilme (não tóxicos, adesão bacteriana fácil);
- (ii) área superficial suficiente para a colonização;
- (iii) densidade ligeiramente maior que a da água;
- (iv) características físicas (densidade, diâmetro) conservadas com o crescimento microbiano;
- (v) baixo custo;
- (vi) boa resistência mecânica.

Apesar da dificuldade de conceituar um biofilme, via de regra, ele é definido como uma coleção de microrganismos e seus produtos extracelulares ligados a uma superfície sólida ou biológica. Acredita-se que os polímeros extracelulares agem como agentes de cimentação para reforçar a ligação dos microrganismos à superfície sólida (Tavares, 1992).

De acordo com Harril & Mitchel (1973), citado por Tavares (1992), polissacarídeos complexos são excretados à superfície bacteriana sob condições fisiológicas variadas e, a disponibilidade de certos substratos e a concentração relativa de nutrientes têm influência sobre a composição e concentração destes polímeros extracelulares. Os tipos de microrganismos fixados devem também ter, sem dúvida, uma grande influência sobre o teor

de polissacarídeos aderidos à superfície do suporte. Desse modo torna-se imprescindível o conhecimento e determinação dos fatores que afetam o teor de polissacarídeos no biofilme, como uma medida da adesão microbiana.

O teor de células retidas à partícula suporte pode ser avaliada de maneira direta através da quantificação da matéria orgânica seca ou de maneira indireta, através de determinações de materiais oxidáveis ou de proteínas celulares.

Belkhadir (1986), citado por Tavares (1992), postula que parte das bactérias que estão aderidas ao suporte, perde sua atividade, o que provoca acumulação, à taxa constante, de microrganismos inativos.

Tavares *et al.* (1994) investigaram tratamento aeróbio de efluentes utilizando biorreator de leito fluidizado trifásico. Testou dois distintos suportes: poliestireno e OSBG. A autora fez pré-tratamento químico na partícula de poliestireno para promover boa adesão microbiana. Ambos suportes tinham em média densidade de 1mg/ml e diâmetros de 2 a 2,7mm. Aplicou altas cargas orgânicas (6,9 até 24,5 kgDQO/m<sup>3</sup>dia) e tempos de retenção hidráulica (HRT) de 10, 20 e 30 minutos. Determinou o “*hold-up*” da biomassa no reator em termos de teor de polissacarídeos (PS) e proteína (PN). Observou que as partículas OSBG tiveram seu biofilme aderido mais fino, denso (menor retenção) e bastante ativo, podendo explicar pelos conceitos de bactérias ativas ( que são responsáveis pela degradação do substrato) e bactérias inativas (que não influenciam no processo de degradação do substrato). E ainda, constatou que o teor de polissacarídeos aderido à partícula foi maior que o valor da

biomassa suspensa no reator. Com isso, concluiu o mecanismo de adesão dos microrganismos na superfície da partícula.

Distler (1995) avaliou o tratamento de esgoto doméstico em um biorreator de leito fluidizado trifásico de 48 litros, construído em acrílico e recheado com partículas suporte de poliestireno pré-expandido de 2,5mm de diâmetro médio e densidade de  $1010\text{kg/m}^3$ . Operou a unidade por 8 meses em quatro regimes de operação, variando o tempo de retenção hidráulica (TRH), 1 e 2 horas, e a retenção de partículas de suporte ( $\epsilon_s$ ), 0,12 e 0,18. No último regime, com TRH de 2 horas e  $\epsilon_s$  de 0,18, não utilizou reciclo e a vazão de ar foi 60% maior que nos regimes anteriores. Durante os 3 primeiros regimes, com carga orgânica volumétrica aplicada na faixa de 2,8 a  $5,4\text{ kgDQO}_t/\text{m}^3$ , o reator apresentou desempenho bastante satisfatório no tratamento de esgoto doméstico. Operou com tempo de retenção hidráulica de 2 horas e uma carga orgânica de  $2,8\text{ kgDQO}_t/\text{m}^3$  dia, consideravelmente elevada para esgoto doméstico, atingiu eficiências de remoção de 76% de  $\text{DQO}_t$ , 86% de DBO e 85% de SST. Com o aumento da carga orgânica para  $5,4\text{ kgDQO}_t/\text{m}^3$  dia e tempo de retenção hidráulica de 1 hora o biorreator apresentou uma eficiência de remoção da ordem de 51% para  $\text{DQO}_t$  e 70% para DBO. Concluiu que seus resultados indicaram a viabilização técnico-econômica do biorreator de leito fluidizado trifásico para o tratamento biológico de esgoto doméstico.

Riedel (1995) estudou a caracterização hidrodinâmica e a transferência de massa de um leito fluidizado trifásico concorrente com fase contínua líquida. Como fase sólida utilizou de partículas de PVC, com densidade entre 1,3 e  $1,4\text{ g/cm}^3$  de forma cilíndrica, cúbica e irregular.

Investigou a expansão do leito, o ‘*hold-up*’ individual das fases, a queda de pressão e a velocidade mínima de fluidização com vazão de gás entre 0 e 38,5 cm<sup>3</sup>/s e velocidade do líquido até 7 cm/s. Concluiu que na presença de partículas suportes os valores de coeficiente de massa volumétrico no leito foram levemente maiores que os de coeficiente de transferência de massa volumétrica em coluna de borbulhamento (sem partículas). Constatou que as partículas suporte de forma cilíndrica apresentaram características adequadas para a fluidização, devido a grande afinidade com a água alcançada pelo pré-tratamento com acetona no seu processo de fabricação. Concluiu ainda, que o biorreator de leito fluidizado estudado tem aplicação em tratamento biológico de efluentes, operando dentro dos parâmetros estudados.

Toledo (1995) investigou por um período de 5 meses um biorreator de leito fluidizado trifásico para tratamento aeróbio de afluente sintético. Estudou 5 regimes variando a carga orgânica volumétrica de entrada de cada um dos regimes. O tempo de retenção hidráulica foi mantido em 60 minutos para os quatro primeiros regimes estudados. No último regime, reproduziu o regime 1, duplicando a concentração inicial do afluente e reduzindo a vazão à metade. Constatou através dos cinco experimentos realizados que o aumento da carga orgânica proporcionou uma elevação da eficiência de remoção de carga orgânica (54% para 67%), porém, a partir do terceiro regime (COV $\approx$ 8,0kgDQO/m<sup>3</sup>dia), a eficiência decresceu (51%). No quinto regime, com COV praticamente a mesma do primeiro regime, porém, com um tempo de retenção hidráulica maior, obteve um aumento da eficiência (71%). Constatou através destes fatos que biorreatores de leito fluidizado trifásico possuem potencial de aplicação

para o tratamento de efluentes apresentando COV de até 8,0kgDQO/m<sup>3</sup>dia.

Bergamasco (1996) utilizou biorreator de leito fluidizado trifásico (1litro) para tratamento aeróbio de efluente sintético. Três diferentes suportes poliméricos - passando inicialmente por um tratamento ácido - foram testados e estudados: poliestireno, PVC e PVC+DOP “Plasticizer” com diâmetros médios de 2,33; 3,36 e 4,68 mm e densidade de 1140, 1297 e 1205 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente. Observou que a adesão microbiana, medida em termos dos teores de proteína (PN) e polissacarídeos (PS), a performance do processo, em termos de DQO, e a produção específica do lodo foram superiores utilizando suportes que passaram por tratamento ácido. E ainda, constatou a influência do tipo de partícula suporte sobre a eficiência de remoção. Obteve com o ensaio utilizando suporte PVC+DOP uma remoção média (89,5%) superior aos demais ensaios.

Hoje, o biorreator de leito fluidizado trifásico é muito utilizado e recomendado como um processo competitivo no tratamento de efluentes seja para remoção de matéria carbonácea, seja para remoção de nitrogênicos. Contudo, é necessário que os parâmetros hidrodinâmicos - velocidade mínima de fluidização, retenção das três fases, porosidade do leito e velocidades superficiais de gás e líquido - sejam conhecidos e avaliados.

### **II.3 - Nitrificação**

O nitrogênio é um dos elementos mais importantes no metabolismo de ecossistemas aquáticos. Em seu ciclo pode-se encontrar representantes

de praticamente todos os grupos fisiológicos (autotróficos, heterotróficos, aeróbios, anaeróbios, etc.), que tomam parte em quatro processos básicos: amonificação, nitrificação, desnitrificação e nitrato-amonificação.

Em Limnologia, quando se encontra referência sobre a concentração de “amônia”, na maioria dos casos, estão englobadas as concentrações das duas formas de nitrogênio amoniacal (livre -  $\text{NH}_3$  e ionizada -  $\text{NH}_4^+$ ). Podem ocorrer outras formas de nitrogênio amoniacal como a hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), sendo que estes compostos são, via de regra, quantitativamente inexpressivos e representam formas intermediárias de processos metabólicos.

Altas concentrações do íon amônio no meio aquático podem ter grandes implicações ecológicas, como por exemplo: influenciando fortemente a dinâmica do oxigênio dissolvido do meio, uma vez que para oxidar 1,0 miligrama do íon amônio (devido à nitrificação), são necessários cerca de 4,3 miligramas de oxigênio. E ainda, influenciando a comunidade de peixes, pois em pH básico o íon amônio se transforma em amônia ( $\text{NH}_3$  livre, gasoso), que dependendo de sua concentração pode ser tóxica para estes organismos. Concentrações de 0,25 mg/L ou superiores a essa, afetam o crescimento de peixes, embora a concentração letal (que mata 50% dos indivíduos) seja consideravelmente superior (0,5 mg/L) (Esteves, 1988).

O nitrogênio pode causar sérios problemas pelo exagerado desenvolvimento de algas e de outras espécies da flora aquática que leva à aceleração do processo de envelhecimento natural - eutrofização.

Outro aspecto ecológico importante do processo de formação de amônia é que, por este composto ser um gás, difunde-se na atmosfera, podendo acarretar significativas perdas de nitrogênio do ecossistema aquático.

Portanto, efluentes contendo nitrogênio amoniacal acima dos parâmetros estabelecidos pela Legislação Ambiental (5 mg/L de nitrogênio amoniacal) devem ser tratados antes de serem lançados no corpo receptor, evitando danos à fauna e à flora do meio. Um dos processos biológicos mais utilizados como tratamento de resíduos domésticos e industriais é a nitrificação.

Este processo se caracteriza pela utilização de compostos inorgânicos reduzidos, exemplo amônio, como doadores de hidrogênio e através da oxidação destes compostos, os microrganismos obtêm os equivalentes de redução para o processo de síntese. Este tipo de metabolismo, que utiliza compostos reduzidos como: tiosulfato, sulfito, ferro (II), mangânes (II), além de amônia, amônio e nitrito é denominado de quimiolitrofia (Wetzel, 1981).

Esta conversão biológica da amônia ocorre em duas etapas, a primeira é a oxidação à nitrito, em geral conduzida pelas bactérias do gênero *Nitrosomonas*. Estas bactérias mesófilas toleram amplos limites de temperatura (1 a 37 °C) e mostram um crescimento ótimo em pH próximo a neutralidade. A segunda etapa é a oxidação do nitrito a nitrato, em geral, através das bactérias do gênero *Nitrobacter*, menos tolerantes a baixas temperaturas e pH elevado, condições estas que podem levar a uma ligeira acumulação de NO<sub>2</sub>-N.

As bactérias nitrificantes são gram-negativas, autotróficas (bactérias aeróbias) e pertencentes à família *Nitrobacteraceae*.

Na família *Nitrobacteraceae* há dois grandes grupos: o primeiro oxida amônia enquanto o segundo oxida nitrito. A descrição da família revela 5 gêneros de bactérias que oxidam amônia (*Nitrosomonas*, *Nitrospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrosovibrio* e *Nitrosolobus*) e 4 gêneros que oxidam nitrito (*Nitrobacter*, *Nitrospina*, *Nitrospira* e *Nitrococcus*) (Holt *et al.*, 1994), citado por Rosa (1997).

Porém, os principais gêneros de bactérias que oxidam amônia e nitrito são as *Nitrosomonas* e as *Nitrobacter*, respectivamente.

#### **Gênero: *Nitrosomonas***

As células das espécies de *Nitrosomonas* são elipsoidais ou têm a forma de bastonetes curtos. Muitas espécies são móveis com flagelo polar e membrana intracitoplasmática. A parede celular é tipicamente gram-negativa, mas espécies marinhas revelam uma camada externa de proteína. Ocorrem simples, aos pares ou na forma de cadeias curtas. Ricas em citocromos, conferem coloração amarelada ou avermelhada às suspensões. Crescem em água doce ou água do mar enriquecida com amônia e sais inorgânicos. Podem ser encontradas em oceanos, rios, lagos, solo e esgotos. Nenhuma substância orgânica é requerida; no entanto, alguns compostos orgânicos podem ser assimilados em uma extensão limitada. Apresentam tempo de geração de 8 a 36 horas (Rosa, 1997).

#### **Gênero: *Nitrobacter***

Bacilos curtos, muitas vezes em cunha ou piriformes. Reproduzem-se por brotamento. As células possuem uma capa polar de citomembranas. Usualmente imóveis. Gram-negativos. Células ricas em citocromos, que dão uma coloração avermelhada ou amarelada às suspensões bacterianas. Algumas amostras são quimiolitotróficas obrigatórias, que oxidam nitritos a nitratos. Habitáculos: solos, águas doces e água do mar. (Pelczar, 1980-81).

Há necessidade de se conhecer e controlar alguns fatores para que a taxa de nitrificação seja elevada, assim como: amônia livre, pH, temperatura, carga orgânica, alcalinidade, oxigênio dissolvido e concentração de substrato inorgânico.

Segundo Siegrist & Gujer (1987), amônio e nitrito são oxidados de acordo com as reações abaixo:



Os autores revelam a estequiometria das reações indicando a razão necessária de substratos para o processo: 4,16 g O<sub>2</sub>/g NH<sub>3</sub>-N; 8,63 g HCO<sub>3</sub>/g NH<sub>3</sub>-N; 5,91 g CO<sub>2</sub>/g NH<sub>3</sub>-N. 1986). Porém, outros estudos desenvolvidos indicaram taxas máximas de nitrificação com níveis de oxigênio dissolvido acima de 3 mg/L, como o de Chui *et al.*(1996).

Amônio, oxigênio e bicarbonato são consumidos pelo processo (eq. 3.1 e eq. 3.2) e difundidos para dentro do biofilme nitrificante. Cada um

desses substratos pode ser limitante. Quando o limitante é o oxigênio há formação de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ).

A teoria da cinética do biofilme nitrificante é baseada no fato físico de que é necessário um gradiente de concentração para que uma substância seja transportada de fora para dentro do biofilme (Harremoës, 1978).

A resistência difusional para este transporte, como exemplo no transporte de espécies de carbono inorgânico, produz acidez. E ainda, ocorre produção de acidez dentro do biofilme nitrificante. Estes fatores caracterizam o processo de nitrificação como acidificante do meio (Szwerinski *et al.* 1986). Porém, pH abaixo de 7,0 impede drasticamente o processo de nitrificação. Como solução para o problema, pode-se neutralizar ou tamponar o meio (Sheintuch *et al.*, 1995).

A taxa de reação da nitrificação biológica do íon amônio é consideravelmente mais baixa que a oxidação microbiológica do carbono orgânico, visto que, a taxa de crescimento da bactéria nitrificante (organismos autotróficos) é quatro (4) vezes menor que a taxa de crescimento da bactéria oxidante de carbono (organismos heterotróficos) (Cheng & Chen, 1994).

De acordo com Polanco *et al.*, (1994), a temperatura é um parâmetro chave no processo de nitrificação produzindo dois efeitos opostos: ativação da bactéria e inibição da amônia livre. O estudo do efeito da temperatura na biocinética do processo é problemático, pois, a taxa global do processo é influenciada por outros fenômenos e parâmetros

dependentes da temperatura. Porém, o efeito da temperatura sobre a concentração de amônia livre pode ser estabelecido. Os autores estudaram os dois efeitos, e constataram que para as bactérias *Nitrosomonas* somente o efeito de ativação das bactérias foi observado; atingindo uma atividade máxima em 28-29°C. Para as bactérias *Nitrobacter* prevaleceu o efeito de inibição por amônia livre, podendo até ocorrer acumulação de nitrito.

Este efeito da temperatura sobre o processo de nitrificação foi também estudado por outros autores (Opatken & Bond, 1991; Abeling & Seyfried, 1992; Hem *et al.*, 1993).

As bactérias nitrificantes são susceptíveis ao pH. A faixa ótima para o crescimento e bom desempenho destes microrganismos está entre 7,5 a 8,0, sendo o processo inibido em pH 6,0 (Green & Hardy, 1985), citado por Cooper & Williams (1990). Segundo Bitton, (1994); citado por Rosa (1997), a faixa ótima está entre 7,2 a 8,7 e a inibição entre 6,3 a 6,7.

A formação de íons  $H^+$ , por ocasião da oxidação de amônia, consome a alcalinidade do meio. Para se manter a faixa ótima de pH é necessário um meio altamente tamponado (Rosa, 1997). Alguns pesquisadores propõem este tamponamento com o uso de bicarbonato (Szwerinski *et al.*, 1986; Siegrist & Gujer, 1987; Cheng & Chen, 1994).

Estudos foram desenvolvidos indicando inibidores do processo de nitrificação. Alguns destes compostos estão listados na Tabela III.1 (Rosa, 1997).

Abeliovich & Vonshak (1993), investigaram fatores de inibição no processo de nitrificação em reservatórios de efluente, cuja taxa de reação

era lenta. Constataram que a luz,  $\text{NH}_2\text{OH}$  e  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  eram inibidores de células (*Nitrosomonas europaea*) na fase de crescimento exponencial. Enquanto que na fase estacionária as células não foram afetadas pela luz.

Relatos indicam efeitos da luz sobre as bactérias oxidantes de nitrito sendo sensíveis para luz azul e próximo a ultra violeta. Entretanto, estes efeitos são contraditórios, com uma duração de inibição de 2,5 horas após exposição (Allerman *et al.*, 1987) oscilando para 120 até 350 dias (Yoshioka & Saijo, 1984), citados por Abeliovich & Vonshak (1993).

Santiago *et al.* (1996) investigaram remoção de amônia em efluentes do tratamento secundário de refinaria de petróleo. Estudaram três reatores de biomassa fixa - biodisco, biofiltro de percolação e biofiltro de leito submerso - operando em média por oito meses. Os autores compararam o desempenho do processo de nitrificação para cada unidade. Concluíram que as três unidades demonstraram viabilidade para o processo de remoção de amônia em nível de tratamento terciário. Constataram que o aumento da taxa de aplicação de amônia implica no aumento da taxa de reação da mesma, porém, na queda da eficiência, expressa em percentual de amônia removida. Obtiveram melhores resultados para o biodisco e o pior, para a unidade de biofiltro de percolação.

Tabela II.1 - Alguns compostos orgânicos que inibem nitrificação.

<b>Composto Orgânico</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
acetona	2000
alil álcool	19.5
alil isotiocianato	180
disulfeto de carbono	35
clorofórmio	18
o-cresol	12.8
di-alil éter	100
2,4-dinitrofenol	460
di tio oxiamida	1.1
etanol	2400
hidrazina	58
mercaptobenzotiazol	3
metilamina hidroxicloreto	1550
metil isotiocianato	0.8
fenol	5.6
tioacetamida	0.53
tiouréia	0.076
trimetilamina	118

Cooper & Williams (1990) utilizaram um biorreator de leito fluidizado para nitrificação. Operaram a unidade em uma ordem de escoamento de 250-600 m<sup>3</sup>/d e efluente contendo 25mg NH<sub>3</sub>-N/L e 18mg DBO/L. Os autores compararam economicamente o biorreator de leito fluidizado com lodos ativados, e concluíram que: o biorreator apresenta um custo duas vezes menor que o lodo ativado, porém, com um custo de operação consideravelmente alto. Constataram que o biorreator de leito fluidizado tem viabilidade técnica e econômica para o processo de nitrificação de efluentes.

Fang *et al.* (1993) estudaram a influência de vários enriquecimentos e métodos de cultivos em bactérias nitrificantes (*Nitrosomonas* e *Nitrobacter*) para o biotratamento de efluente de refinaria, contendo de 20-80 mg/L de amônia-nitrogênio. Os autores suplementaram glicose como nutriente em dois sistemas - lodos ativados e discos biológicos - e obtiveram 90% de conversão de amônia-nitrogênio para o nitrito em 7-14 dias. Este resultado indicou que o suplemento estimula as *Nitrosomonas*. Em seguida, adicionaram extrato de levedura para acelerar a oxidação de nitrito a nitrato, e concluíram que a bactéria *Nitrobacter* não é estimulada com glicose e nem com extrato de levedura, pois a completa oxidação da amônia-nitrogênio se deu somente 7 dias depois da adição do suplemento.

Cheng & Chen (1994) estudaram várias concentrações de sacarose em razões DQO/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N que variaram de 0 a 1, em biorreator de leito fluidizado trifásico “draft-tube”, recheado com carvão ativado e carga de 2,0kg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/m<sup>3</sup>-dia. Com concentração de entrada de 500mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L os resultados obtidos indicaram alta eficiência na oxidação do íon amônio (96%). Constataram que o suplemento de sacarose produziu um efeito inibitório em ambas oxidações, de amônio e de nitrito, e promoveu o crescimento de bactérias heterotróficas. De acordo com o estudo cinético, os pesquisadores concluíram que, a bioatividade da bactéria oxidante de nitrito foi altamente susceptível a carga orgânica.

Sheintuch *et al.* (1995) observaram o processo de nitrificação em regime contínuo, utilizando reator de lodos ativados operando a 18°C e em alta concentração de amônio na alimentação (acima de 300 mg/L como N). Os autores desenvolveram e aplicaram um modelo incorporado na cinética de Monod e Andrews para estimativa de parâmetros de crescimento em

duas espécies de bactérias nitrificantes. A solução de estado estacionário, expressa em termos de variáveis medidas - concentração de biomassa total no reator e no efluente - foi derivada, e estes parâmetros foram estimados. O modelo foi analisado e mostrou domínio da multiplicidade do estado estacionário inferior a duas estratégias de controle no qual um ou outro, a idade do lodo ou a concentração total do lodo é mantida constante.

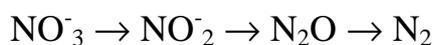
Furtado *et al.* (1996) estudaram em um biorreator de leito fluidizado trifásico, com capacidade de 5 litros, em regime batelada, o processo de nitrificação de efluente de refinaria com aproximadamente 25 mg/L de  $\text{NH}_3$ . O biorreator foi recheado com carvão ativado de 2mm de diâmetro. Concluíram, através do acompanhamento microbiológico, que as bactérias nitrificantes tinham indícios de serem da família *Nitrobacteriaceae*. Obtiveram uma redução de 95% de amônia, constatando a viabilidade do biorreator para o processo de nitrificação.

Rosa (1997) estudou o processo de nitrificação de um efluente salino sintético, contendo 66 mg/L de  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ . Avaliou o desempenho de um sistema modular, composto por dois reatores do tipo filtro biológico submerso aerado em série. Como suporte para o biofilme utilizou módulos de placas corrugadas em PVC, com grande área específica ( $138 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) e alta porosidade (95%). Operou a unidade em regime contínuo com tempos de retenção global de 7, 15 e 25 horas e concentrações de 0, 25, 35, 50 e 70 g/L de NaCl. Concluiu que o sistema é estável e eficiente, 94% de remoção de amônia, na ausência de NaCl, porém, que a introdução de sal afetou o desempenho do sistema, prejudicando a aderência da biomassa ao suporte e reduzindo a cinética de degradação de amônia.

## II.4 - Desnitrificação

Nos recentes anos, várias pesquisas vem sendo realizadas com o intuito de remover nitritos e nitratos de águas residuárias. Em águas para consumo humano concentrações maiores que 50 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L põem em risco a saúde pública. Na verdade, este limite busca garantir que água com concentrações maiores que esta, não seja consumida por bebês (menores que 6 meses). Crianças menores que 6 meses de vida possuem atividade gástrica relativamente baixa, permitindo que o nitrato seja reduzido a nitrito. E o nitrito pode formar metahemoglobinemia, que reduz a capacidade de transporte de oxigênio do sangue. Esta desnutrição de oxigênio no tecido fino denominada “blue baby” pode ser fatal.

A desnitrificação é um importante processo biológico utilizado para remover nitritos e nitratos - quando considerados como cargas poluidoras - de águas residuárias, podendo assim ser um processo acoplado a nitrificação. A desnitrificação bacteriana consiste na redução bioquímica de nitritos e nitratos. De forma geral, este processo pode ser representado como a seguir:

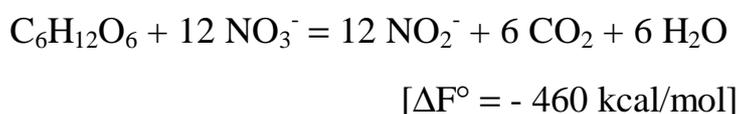


A redução do nitrato a nitrogênio gasoso se deve à ação da enzima nitrato-redutase, que permite o crescimento de bactérias facultativas em condições anóxicas, utilizando o nitrato como aceptor final de elétrons da cadeia respiratória. O aumento da tensão do O<sub>2</sub> no meio é acompanhado por uma diminuição desta redução.

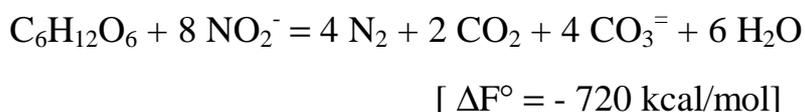
Muitas bactérias facultativas, especialmente as dos gêneros *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Escherichia*, *Bacillus* e *Micrococcus*, são capazes de utilizar nitrato como aceptor de hidrogênio. Neste caso, estes organismos utilizam nitrato como “transportador” de oxigênio, reduzindo-o a nitrogênio molecular. Este fenômeno possibilita que as bactérias oxidem o substrato mesmo na ausência de oxigênio molecular (Esteves, 1988).

A presença de fonte de carbono orgânico (fonte de energia para biorredução) é essencial para o processo de desnitrificação. A adição deste substrato se faz necessária, particularmente, para efluentes tratados em tratamentos secundários. As fontes suplementares de carbono orgânico mais utilizados são: glicose, etanol, metanol, entre outros.

Um exemplo de oxidação de glicose e redução do nitrato é apresentado (Hutchinson, 1957), citado por Wetzel (1981):



e a redução do nitrito a nitrogênio molecular:



A literatura contém numerosos dados referentes à influência de diferentes parâmetros sobre a taxa de desnitrificação, assim como, a temperatura (Bayley, 1973; Halmoe & Eimhjellen, 1981; Sutton *et al.*, 1975) o valor do pH (Brezonic, 1977; Christensen & Rarreoq, 1977), e a fonte de carbono (Beccari *et al.*, 1983; Blaszcuk *et al.*, 1980; Bridle,

1982; Monteith *et al.*, 1980; Narkis *et al.*, 1979; Nurse, 1980; Skrinkle & Bhaget, 1982).

A influência de várias substâncias tóxicas, por exemplo,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$  (Lewandowski, 1985, 1986, 1987), bem como, os cianetos e fenóis (Lewandowski, 1984; Newfeld *et al.*, 1986; Mazierski, 1994) são levados em consideração quanto a cinética do processo de desnitrificação.

Segundo Chen & Lin (1993), o pH é um importante parâmetro, o qual afeta o comportamento das bactérias desnitrificantes. Os autores sugerem que a faixa ótima do pH para o processo de desnitrificação está entre 7,0 e 8,0.

A temperatura exerce dois tipos de influência no processo de desnitrificação: na taxa de desnitrificação e na natureza das espécies bacterianas. Em cultura mista, uma variação de temperatura induz a uma seleção lenta de espécies tolerantes. Por conseguinte, trabalha-se em temperatura constante. Chen & Lin (1993) indicam que a atividade máxima das bactérias desnitrificantes está na faixa de temperatura entre 30 - 35°C.

Blaszcyk (1983) investigou o efeito de diferentes compostos orgânicos, de nitritos e nitratos e da seleção específica da bactéria desnitrificante em reatores de leito empacotado anaeróbio. O autor testou como fonte de carbono glicose, metanol, etanol e acetato. Observou que o processo de desnitrificação depende da fonte de carbono e da forma nitrogenada suplementada para o processo; que a eficiência de desnitrificação foi maior aplicando metanol como fonte de carbono e

menor quando aplicado glicose; que a remoção de nitrito foi melhor quando a fonte de carbono aplicada foi o acetato e a remoção de nitrato foi melhor quando a fonte de carbono aplicada foi o metanol. Quanto à seleção das bactérias dominantes, em relação ao suplemento de carbono, concluiu que na presença de nitritos, as bactérias selecionadas são *Pseudomonas stutzeri* para etanol, *Pseudomonas aeruginosa* para acetato, *Pseudomonas mendocina* para metanol e *Pseudomonas fluorescentes* para glicose. Na presença de nitratos, *P. stutzeri* para acetato, *P. fluorescentes* para etanol, *Paracoccus denitrificans* para metanol e *Alcaligenes faecalis* para glicose.

Akkuna *et al.*(1993) investigaram o potencial de digestão do lodo para reduzir nitrato e nitritos na presença de cinco diferentes fontes de carbono: glicose, glicerol, ácido acético, ácido lático e metanol. Concluíram que, na presença dos substratos glicose e glicerol, a redução de nitrito e nitrato ocorreu em processos de amonificação (produção de amônio), acidificação e desnitrificação. Na presença de ácido acético e ácido lático, a remoção de nitrito e nitrato foi através do processo de desnitrificação; constataram ainda que, na presença metanol como fonte de carbono, a redução de nitrito e nitrato foi baixa, indicando pequena quantidade de bactéria capaz de desnitrificar na presença desta fonte suplementar de carbono.

Lazarova *et al.* (1994) estudaram os fatores que influenciam a acumulação de nitrito durante a desnitrificação em um biorreator de leito fluidizado em escala laboratorial, e compararam a atividade de remoção de nitrito de dois diferentes biofilmes. Observaram a alta acumulação de nitrito residual no biofilme com predominância de *Ps. Aeruginosa*. No

biofilme com predominância de *Ps.stutzeri*, o nitrito residual apareceu somente com tempo de retenção hidráulica muito baixo (0,25 h.). Através dos resultados, constataram que fatores como, oxigênio dissolvido, relação C/N, concentração de  $\text{NO}_3$  e espessura do biofilme, não influenciaram significativamente a acumulação de nitrito. Concluíram que o nitrito residual no biofilme de *Ps.stutzeri* permaneceu menor que no biofilme do *Ps.aeruginosa*, sob condições limites de fonte de carbono, saturação de oxigênio e alta carga de nitrato (até  $8,3 \text{ Kg N-NO}_3^- \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ). Os autores concluíram também que, o biofilme do *Ps. stutzeri* foi mais ativo que o biofilme do *Ps. Aeruginosa*, medido através da quantidade relativa de proteína celular e proteína/polissacarídeos.

Mazierski (1994) investigou o efeito de inibição do  $\text{Cr}^{+6}$  sobre a taxa de crescimento da bactéria desnitrificante. Concluiu que para 0,2 - 0,6 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$  ocorre uma redução na taxa de crescimento máximo ( $\mu_{\text{máx}}$ ) e na constante de Monod ( $k_s$ ). Entretanto, este efeito não pode ser descrito pela equação de cinética simples. O autor concluiu o efeito inibitório na taxa de crescimento da biomassa utilizando uma forma generalizada de equação cinética e método de Hunter modificado.

Rosa *et al.* (1996) desenvolveram um estudo utilizando reator de leito submerso, com recheio de P.V.C. (cloreto de polivinila) corrugado, fluxo ascendente e regime batelada. Descreveram a aclimatação de uma microflora desnitrificante a efluente sintético de alta salinidade, com concentrações de até 25 g/L de NaCl. Os autores concluíram que há necessidade de uma rigorosa aclimatação da flora desnitrificante, uma vez que o aumento da salinidade afeta fortemente a atividade biológica, prejudicando a formação do biofilme e diminuindo em até 80% a eficiência

de remoção de nitritos. Concluíram também, que concentrações mais baixas de substrato melhoram a eficiência de conversão de nitrito pelas bactérias desnitrificantes.

## **CAPÍTULO III**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

---

Este capítulo tem a finalidade de apresentar as instalações experimentais, suas condições de operação e os métodos utilizados nas medidas experimentais realizadas neste trabalho.

A proposta inicial deste trabalho era utilizar apenas uma unidade experimental (a ser descrita como unidade experimental 1). Porém, em função dos resultados prévios obtidos e da necessidade de otimização dos processos de nitrificação e desnitrificação, foram acopladas unidades operacionais às primeiras instalações, cujo conjunto foi caracterizado como unidade experimental 2.

*Unidade Experimental 1 (escala piloto)* - Unidade Experimental constituída de um reator de leito fluidizado trifásico, construído por Riedel (1995) e um tanque para desnitrificação.

*Unidade Experimental 2 (escala piloto)* - Unidade Experimental constituída de um reator de leito fluidizado trifásico, construído por Riedel (1995) e um reator tipo mistura completa para a etapa de desnitrificação.

### **III.1 - Descrição das Instalações Experimentais**

#### **III.1.1 - Unidade Experimental 1**

A unidade experimental 1, Figura III.1 era constituída de uma coluna de acrílico de 2 m de altura e 0,11 m de diâmetro interno (reator de leito fluidizado trifásico - nitrificação). Na sua parte superior encontrava-se uma zona de redução de velocidade (0,5 m de altura e 0,24 m de diâmetro interno) que permitia a separação das três fases.

Acoplado à zona de redução encontrava-se o tanque de desnitrificação, constituído de uma coluna de P.V.C. de 0,8 m de comprimento e 0,24 m de diâmetro interno.

A alimentação do reator de leito fluidizado trifásico era feita por diluição contínua do substrato concentrado - conservado em um tanque de estocagem - com água da rede. O efluente sintético diluído era distribuído ao reator através de um distribuidor gás-líquido. Este distribuidor consiste em um cone de tecnil por onde entra o líquido

**LEGENDA**

- 1- Tanque de Alimentação
- 2- Reator de Leito Fluidizado Trifásico
- 3- Decantador

a, b, c, - pontos de amostragem

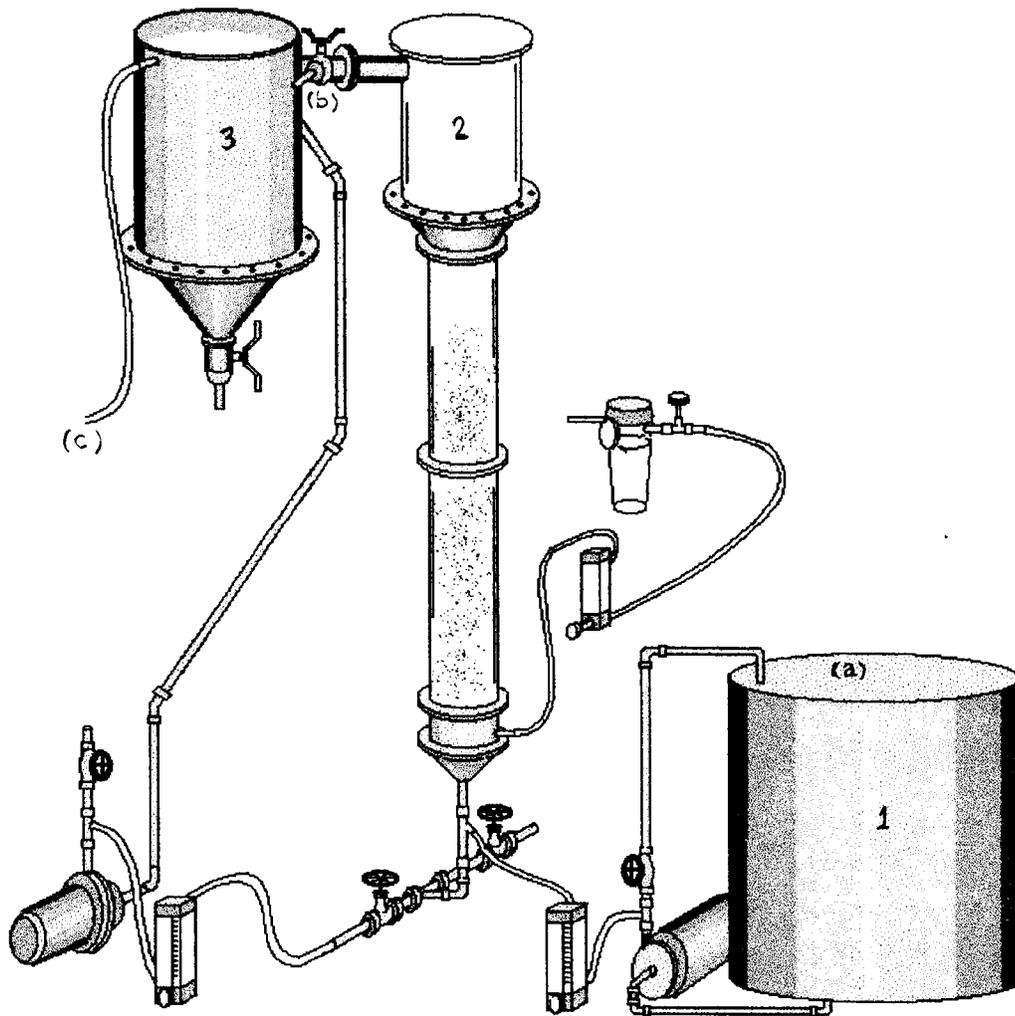


Figura III.1 - Unidade Experimental 1

ascendente. Sobre este cone tem-se um tubo de tecnil de mesmo diâmetro que a coluna, dentro do qual está situado um dispersor de gás. Este dispersor é feito de um tubo de cobre com diâmetro de 4mm com formato espiralado. Perfurações com orifícios de 0,5 mm neste tubo espiralado permitem que o gás seja disperso no líquido que o circunda.

Acima deste dispersor há uma placa homogeneamente perfurada com 235 orifícios de 3mm de diâmetro, resultando numa área livre de 16,10%. Esta placa tem dupla finalidade: melhorar a distribuição do fluido no leito fluidizado e sustentar as partículas do leito. A placa está flangeada entre o distribuidor gás-líquido e o leito fluidizado.

O efluente de saída do reator de leito fluidizado trifásico, alimentava o tanque de desnitrificação (sistema fechado). Parte deste efluente era recirculada à base do reator de leito fluidizado trifásico, por intermédio de uma bomba centrífuga, com intuito de promover a fluidização das partículas suporte.

### **III.1.2 - Unidade Experimental 2**

A unidade experimental 2, Figura III.2, era constituída de um reator de leito fluidizado trifásico, descrito no ítem anterior, e de um sistema de desnitrificação.

O sistema de desnitrificação era constituído de um reator, tipo mistura completa, construído em P.V.C., com volume de 35 L. Acoplado a este reator encontrava-se um decantador, constituído de uma coluna de

**LEGENDA**

- 1- Tanque de Alimentação
- 2- Reator de Leito Fluidizado Trifásico
- 3- Decantador
- 4- Reator Tipo Mistura Completa
- 5- Decantador
- 6- Tanque de Alimentação de Sacarose

a, b, c, d - pontos de amostragem

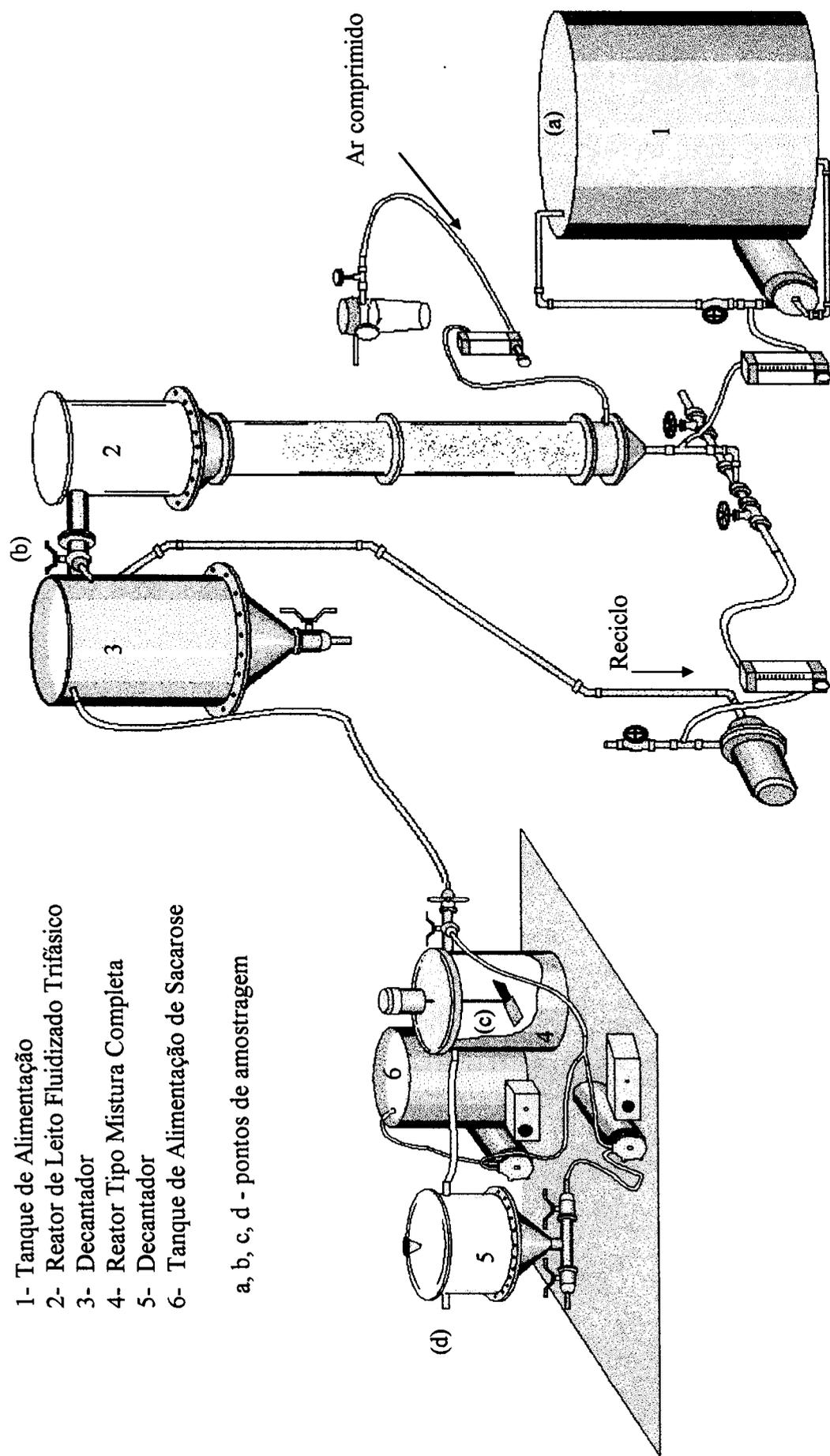


Figura III.2 - Unidade Experimental 2

acrílico, em cuja parte inferior encontrava-se um cone de aço inox, unidos por flange, com volume total de 20 L. Este sistema continha ainda um tanque de armazenamento de sacarose, fonte suplementar de carbono.

A alimentação do reator de leito fluidizado trifásico era feita como descrito no ítem anterior.

O efluente de saída do reator de leito fluidizado trifásico passava por um decantador intermediário, no qual se operava a separação das biopartículas que por ventura fossem arrastadas do interior do reator. Parte do sobrenadante era recirculado, através de uma bomba centrífuga, à base do reator de maneira a assegurar a fluidização das partículas. Outra parte do sobrenadante alimentava o reator de desnitrificação.

O lodo do decantador do sistema de desnitrificação era recirculado ao reator de desnitrificação, com o objetivo de assegurar um alto tempo de retenção celular.

### **III.2 - Material Suporte**

Foi utilizado como suporte para o crescimento microbiano partículas cilíndricas de P.V.C., de grande afinidade com a água fornecida pelo pré-tratamento com acetona no seu processo de fabricação, cujas características encontram-se na Tabela III.1.

Tabela III.1 - Características do Material Suporte

Características	Partícula Cilíndrica	Unidade
$\rho$ (massa específica)	1,37	g/cm <sup>3</sup>
$d_e$ (diâmetro da esfera equivalente)	2,94	mm
$\emptyset$ (esfericidade)	0,81	-----

A fração de recheio utilizada ao longo de todos ensaios foi 10% do volume da zona de reação do biorreator de leito fluidizado.

### III.3 - Efluentes Utilizados

Os efluentes sintéticos utilizados foram preparados a partir do substrato concentrado apresentado na Tabela III.2.

Tabela III.2 - Substrato Concentrado

Composição	Concentração (mg/L)
Sacarose	213,31
Fosfato de Potássio	26,36
Cloreto de Amônio	74,23

Para a realização do ensaio 2 e 3, foi composto o efluente sintético 2, cujas características encontram-se na Tabela III.3.

Tabela III.3 - Características do Efluente Sintético para os Ensaios 2 e 3.

Composição	Concentração (mg/L)
Sacarose	180 - 220 de DQO
Cloreto de Amônio	24 - 56 de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Fosfato de Potássio Monobásico	50
Sulfato de Ferro hepta-hidratado	13,7
Bicarbonato de Sódio	750
Carbonato de Sódio	500
Cloreto de Cálcio di-hidratado	10

### III.4 - Condições Experimentais

O presente estudo foi desenvolvido em diferentes condições experimentais, totalizando 3 ensaios em regime contínuo. Sendo os ensaios 1 e 2 desenvolvidos na unidade experimental 1 e o ensaio 3 desenvolvido na unidade experimental 2. Para todos os ensaios a partida se dava em circuito fechado durante 24 horas. Após, se iniciava a operação em regime contínuo e o acompanhamento dos processos de tratamento através das análises experimentais.

#### Ensaio 1

A partida da unidade experimental neste ensaio, se deu após inoculação com lodo aeróbio proveniente da estação de tratamento de

esgotos da cidade de Londrina - PR. O lodo (biomassa em suspensão) foi previamente aclimatado por 7 dias ao efluente sintético para o processo de nitrificação e à solução  $\text{KNO}_3$  (1,19 g/L) - sacarose (0,21 g/L) -  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (0,02 g/L) para o processo de desnitrificação.

No primeiro ensaio, a unidade experimental 1 operou por 130 dias. O biorreator de leito fluidizado trifásico foi utilizado com uma vazão de alimentação de 20,62 L/h, tempo de retenção hidráulica de 1 hora, vazão de gás de 6,72 L/h e vazão de reciclo 313 L/h. Para o tanque de desnitrificação com capacidade de 95 litros o tempo de retenção hidráulica foi de 5 horas.

Para ajuste de pH foi utilizado NaOH e  $\text{CaCO}_3$ , de maneira que a faixa ótima de pH para as bactérias fosse mantida entre 7,0 e 8,0.

## **Ensaio 2**

A partida da unidade experimental neste ensaio, se deu após a inoculação das unidades operacionais. Como fonte de microrganismos (bactérias nitrificantes) para inoculação do reator de leito fluidizado foi utilizado lodo aeróbio proveniente da estação de tratamento da cidade de Londrina - PR e bactérias nitrificantes provenientes do sistema de lodos ativados da Refinaria Getúlio Vargas (REPAR), localizada em Araucária - PR e fornecida pela Escola de Química/UFRJ, previamente aclimatados ao efluente sintético. Para inoculação (bactérias desnitrificantes) do tanque de desnitrificação foi utilizado lodo anaeróbio proveniente da estação de

tratamento da cidade de Maringá - PR, previamente aclimatado a solução  $\text{KNO}_3$  (1,19 g/L) - sacarose (0,21 g/L) -  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (0,02 g/L).

O tempo de retenção hidráulica no biorreator de leito fluidizado trifásico, entre os dias 1 a 37, foi de 1 hora. Entre os dias 38 a 48, este tempo foi de 4 horas. A vazão de gás e a vazão de reciclo utilizadas foram idênticas ao ensaio 1. Para o tanque de desnitrificação, o tempo de retenção hidráulica entre os dias 1 a 37 foi de 5 horas, e entre os dias 38 a 48 foi de 20 horas.

A concentração de bicarbonato de sódio foi utilizada de maneira que a relação  $8,64 \text{ mg HCO}_3^-/\text{mg amônia oxidada}$  fosse obtida.

### **Ensaio 3**

A inoculação e a partida das unidades operacionais neste ensaio foram feitas idênticas ao ensaio 2, descrito no ítem anterior.

Este ensaio foi realizado na unidade experimental 2. O ensaio teve duração de 50 dias, sendo o tempo de retenção hidráulica para o biorreator de leito fluidizado de 4 horas e 4 horas e 33 minutos para o reator tipo mistura completa (desnitrificação). A vazão de gás e a vazão de reciclo para o biorreator de leito fluidizado foram idênticas ao ensaio 1. A vazão de alimentação do reator tipo mistura completa foi de 8 L/h.

### **III.5 - Métodos Analíticos**

A operação e o controle dos processos de nitrificação e desnitrificação, foram acompanhados através de um extenso conjunto de medidas analíticas.

#### **III.5.1 - Análises da Fase Líquida**

As análises da fase líquida foram realizadas em amostras coletadas à entrada e à saída dos reatores de nitrificação e desnitrificação. Determinou-se: N-amoniaco, N-nitrito, N-nitrato, DQO, polissacarídeos e proteína.

Os parâmetros pH, oxigênio dissolvido e temperatura foram medidos através de pHgâmetro (ORION-520A), oxímetro (DIGIMED-DM4) e termômetro, respectivamente. O pH, oxigênio dissolvido e temperatura foram monitorados em uma faixa entre 7,0 - 8,0, 3,5 - 4,5 mg/L e 27 - 32°C, respectivamente.

A Tabela III.4 sumariza o acompanhamento analítico dos experimentos em contínuo, indicando os parâmetros medidos e sua frequência.

Os procedimentos experimentais encontram-se em anexo.

**Tabela III.4 - Acompanhamento Analítico dos Experimentos**

<b>Parâmetros</b>	<b>Frequência Analítica</b>	
<b>- Corrente de Entrada e de Saída</b>		
<b>DQO</b>	<b>3 vezes/semana</b>	<b>triplicata</b>
<b>Polissacarídeos</b>	<b>3 vezes/semana</b>	<b>triplicata</b>
<b>Proteína</b>	<b>3 vezes/semana</b>	<b>triplicata</b>
<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>3 vezes/semana</b>	<b>triplicata</b>
<b>N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	<b>3 vezes/semana</b>	<b>triplicata</b>
<b>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>3 vezes/semana</b>	<b>triplicata</b>
<b>pH</b>	<b>diária</b>	<b>-----</b>
<b>O<sub>2</sub> dissolvido</b>	<b>3 vezes/semana</b>	<b>medida instantânea</b>
<b>Temperatura</b>	<b>3 vezes/semana</b>	<b>-----</b>
<b>- Interior do Reator</b>		
<b>Temperatura</b>	<b>3 vezes/semana</b>	<b>-----</b>
<b>pH</b>	<b>diária</b>	<b>-----</b>
<b>O<sub>2</sub> dissolvido</b>	<b>3 vezes/semana</b>	<b>medida instantânea</b>
<b>Polissacarídeos</b>	<b>3 vezes/semana</b>	<b>triplicata</b>
<b>Proteína</b>	<b>3 vezes/semana</b>	<b>triplicata</b>

### III.5.2 - Análises da Fase Sólida

Medidas quantitativas e qualitativas dos microrganismos fixos, em termos de proteínas e polissacarídeos, foram efetuados durante os experimentos de operação contínua do reator.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Este capítulo apresenta os resultados dos experimentos realizados nos reatores de nitrificação e desnitrificação. Serão discutidos os resultados relativos à influência dos parâmetros, *tempo de retenção hidráulica, composição do efluente, oxigênio dissolvido, pH, temperatura, alcalinidade, razão DQO/N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e fonte suplementar de carbono*, na eficiência de remoção de DQO e de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, na produção de polissacarídeos e de proteína. Também serão discutidos a potencialidade dos processos de nitrificação e desnitrificação de efluente sintético simulando esgoto doméstico.

## **IV.1 - ENSAIO 1**

### **IV.1.1 - Evolução da Remoção de Matéria Orgânica**

A Figura IV.1 apresenta os percentuais de DQO em função do tempo de operação, exibido em forma de carta de controle, uma das ferramentas utilizadas no controle estatístico de processo.

A carta de controle apresenta uma linha central que representa o percentual médio de um dado parâmetro, obtido após o processo ter entrado em regime permanente. Nesta carta apresentam-se também duas linhas horizontais que representam os limites superior e inferior de controle. Estes limites são apresentados em termos de intervalos em torno do valor médio, com amplitude de 3 vezes o desvio padrão, ou seja, um grau de confiabilidade de 99,7%. A curva composta pelos pontos de operação, quando contida dentro do intervalo, representa os dias de estabilidade do processo (Bergamasco, 1996).

Verificou-se através destes resultados que a eficiência média de remoção de DQO foi de 86,32%, indicando uma boa degradação da matéria orgânica, característica do tratamento biológico de efluentes, de acordo com estudos já realizados (Distler, 1995; Toledo, 1995; Bergamasco, 1996).

Na avaliação de estabilidade, através da carta de controle, não foram encontrados valores fora do intervalo de confiabilidade, indicando que o processo apresentou-se bastante estável. Verificou-se valores próximos ao limite inferior de controle, que podem estar relacionados com

as oscilações térmicas ocorridas ao longo do ensaio, que foi realizado durante o período de inverno.

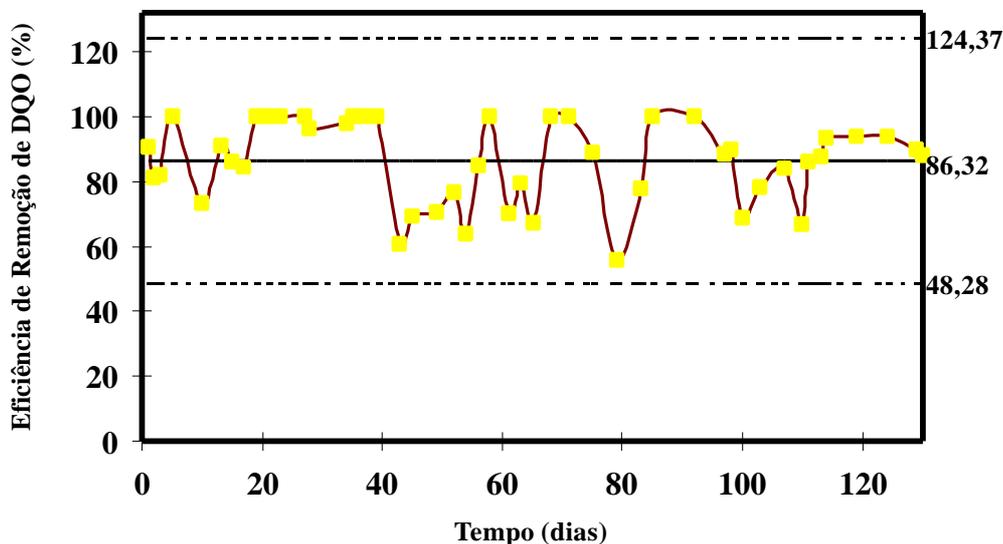


Figura IV.1 - Evolução da eficiência de remoção da matéria orgânica - Ensaio 1.

É importante ressaltar ainda que, o processo de tratamento biológico em reatores de leito fluidizado trifásico, que utilizam partículas poliméricas para o crescimento microbiano, apresentou-se como uma eficaz alternativa comparado aos processos convencionais, revelando altas eficiências de remoção de DQO.

#### IV.1.2 - Processo de Nitrificação

A nitrificação é um processo biológico de oxidação de amônia a nitrito e nitrato muito utilizado no tratamento de efluentes contendo

nitrogênio amoniacal. Entretanto, não há remoção de amônia propriamente dita, mas apenas conversão a outras formas químicas poluidoras (nitritos e nitratos). A desnitrificação consiste em uma outra etapa, na qual nitritos e nitratos agem como aceptores finais de elétrons e fonte de nitrogênio para a síntese de biomassa, numa sequência de reações em que há enzimas específicas para cada estágio (Rosa *et al.*, 1996).

Na avaliação desse processo biológico, no qual o íon amônio é oxidado a nitrito e este reduzido a nitrato, é necessário que alguns parâmetros sejam monitorados, como oxigênio dissolvido, pH, temperatura, relação C/N, entre outros.

Com o intuito de manter condições ótimas para o processo de nitrificação, foi feito o monitoramento e acompanhamento do pH e do oxigênio dissolvido. O pH foi mantido na faixa de 7,0 a 8,0, e o oxigênio dissolvido na faixa de 3,5 mg O<sub>2</sub>/L a 4,5 mg O<sub>2</sub>/L. Estas faixas representam as faixas ótimas para o crescimento e bom desempenho das bactérias nitrificantes.

Segundo Bitton (1994), citado por Rosa (1997), a faixa ótima do pH está entre 7,2 e 8,7. Estudo desenvolvido por Chui *et al.* (1996), indica taxas máximas de nitrificação com níveis de oxigênio dissolvido acima de 3 mg O<sub>2</sub>/L.

Neste ensaio, apenas o processo de nitrificação foi avaliado, baseando-se na conversão de nitrogênio amoniacal (N - NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) a nitritos e nitratos, uma vez que, como mostram os resultados, o processo de

nitrificação não foi completado, impedindo assim que a desnitrificação fosse processada.

A quantidade de amônia oxidada foi avaliada através da diferença entre os teores de amônia à entrada e à saída do biorreator de leito fluidizado trifásico, bem como, através dos teores de nitrito e de nitrato formados durante o processo de nitrificação.

A Figura IV.2 apresenta os percentuais da remoção de matéria nitrogenada em função do tempo de operação, exibido em forma de carta de controle.

No início do experimento verificou-se valores da eficiência de remoção de amônia abaixo do limite inferior de controle. Estes valores descreviam uma curva crescente e representavam o início do processo de tratamento, indicando que o sistema não havia entrado em regime permanente.

A partir do 20<sup>o</sup> dia, os valores se enquadraram dentro do intervalo de confiabilidade, indicando que o processo de remoção de amônia havia entrado em regime permanente, com eficiência média de 73,21 %.

As oscilações dos valores da eficiência de remoção de matéria nitrogenada, dentro do intervalo de confiabilidade, podem ser atribuídas ao fato do experimento ter sido realizado durante o período de inverno, no qual houve grandes variações diárias da temperatura, tendo em vista que os processos biológicos são altamente sensíveis às variações térmicas.

A baixa conversão de amônia a nitrito ao longo do experimento e a não oxidação deste a nitrato pode também ser atribuída à temperatura. Segundo alguns autores (Polanco *et al.*, 1994; Opatken and Bond, 1991; Abeling & Seyfried, 1992; Hem *et al.*, 1993), há influência da temperatura no processo de nitrificação. Além disso, outros fatores como ausência de macronutrientes para as bactérias oxidantes, razão DQO/N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> muito alta, tempo de retenção hidráulica muito baixo, ausência de bactérias que oxidem nitrito, podem também ter interferido nos resultados do processo.

Durante este ensaio, houve apenas formação de nitritos, em média 0,5 mg/L de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, e não houve formação de nitratos. Constatou-se então, que o processo de nitrificação não foi alcançado com êxito, apesar de ter havido remoção de amônia.

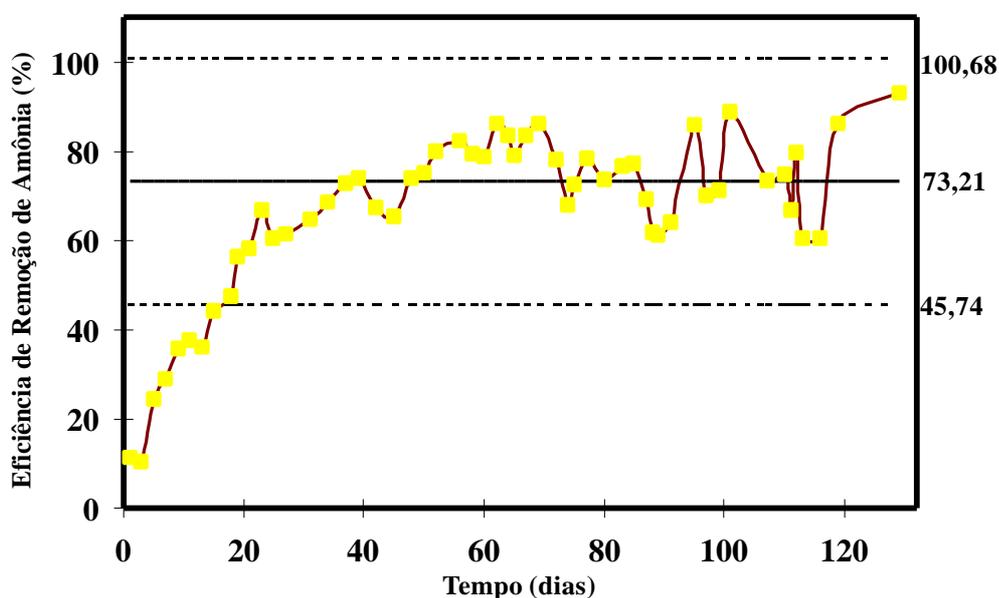


Figura IV.2 - Evolução da eficiência da remoção de amônia - Ensaio1.

#### IV.1.3 - Avaliação da Biomassa Aderida

Na grande maioria dos trabalhos desenvolvidos, a biomassa aderida ao suporte (biofilme) é apresentada em termos da quantidade de material volátil fixado sobre o suporte, determinada em estufa a 105°C e com posterior calcinação em mufla a 550°C, ou ainda, através de correlações entre o teor de polissacarídeos ou de proteína e material em suspensão, determinados no efluente de saída (Tavares, 1992).

Segundo a autora, a quantidade de biofilme retida ao suporte pode ser avaliada de maneira direta através da quantificação da matéria orgânica seca ou ainda de maneira indireta, através de determinações de matéria oxidável ou de proteínas. O teor de proteínas aderidas ao suporte representa então, o teor de células retidas.

A adesão está, também, frequentemente associada com a produção de polímeros extracelulares, em particular os exopolissacarídeos (Jarman *et al.*, 1978; Fletcher, 1977; Byers e Characklis, 1982; Rao *et al.*, 1991), citados por Tavares (1992). Acredita-se que os polímeros extracelulares agem como agentes de cimentação para reforçar a ligação dos microrganismos à superfície sólida (Tavares, 1992). Desse modo, o teor de polissacarídeos representa então, o teor de células aderidas.

Neste trabalho, como já frisado anteriormente, o biofilme foi quantificado em termos do teor de proteínas e de polissacarídeos aderidos ao suporte, uma vez que os suportes poliméricos não permitiram a quantificação em termos de sólidos voláteis em suspensão.

As Figuras IV.3 e IV.4 apresentam os resultados do teor de polissacarídeos e proteínas aderidos ao suporte, no decorrer da operação contínua do reator de leito fluidizado trifásico.

As oscilações dos valores ao longo das curvas, apresentados nos gráficos de polissacarídeos e de proteína, podem estar associadas à vários fatores, como oxigênio dissolvido, pH, temperatura, entre outros. De acordo com Bergamasco (1996), estes fatores influenciam diretamente o crescimento e desenvolvimento dos microrganismos.

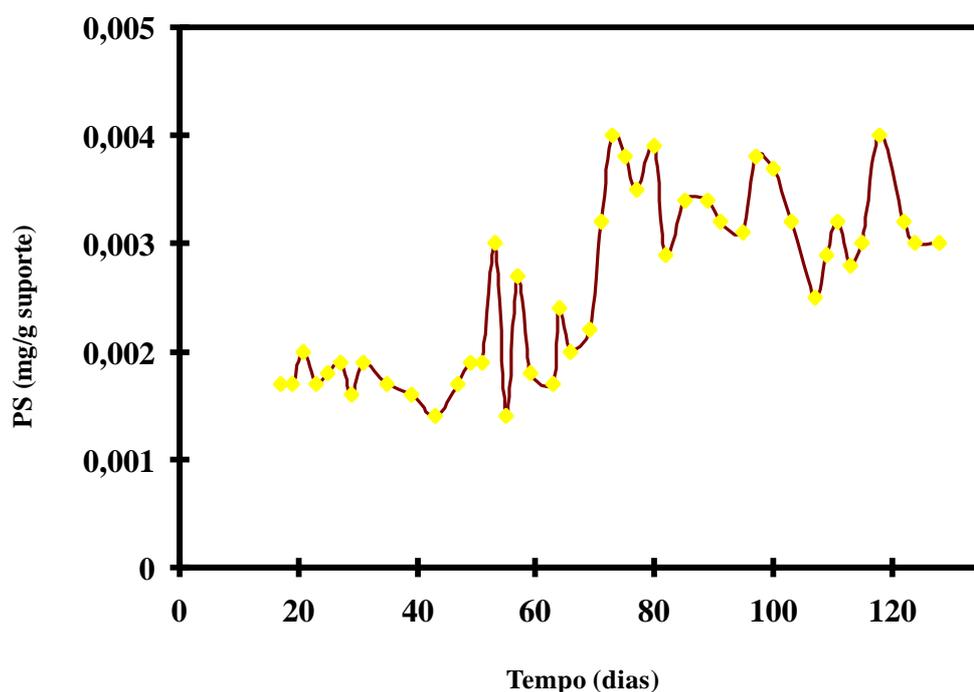


Figura IV.3 - Evolução do teor de polissacarídeos aderido ao suporte - Ensaio 1.

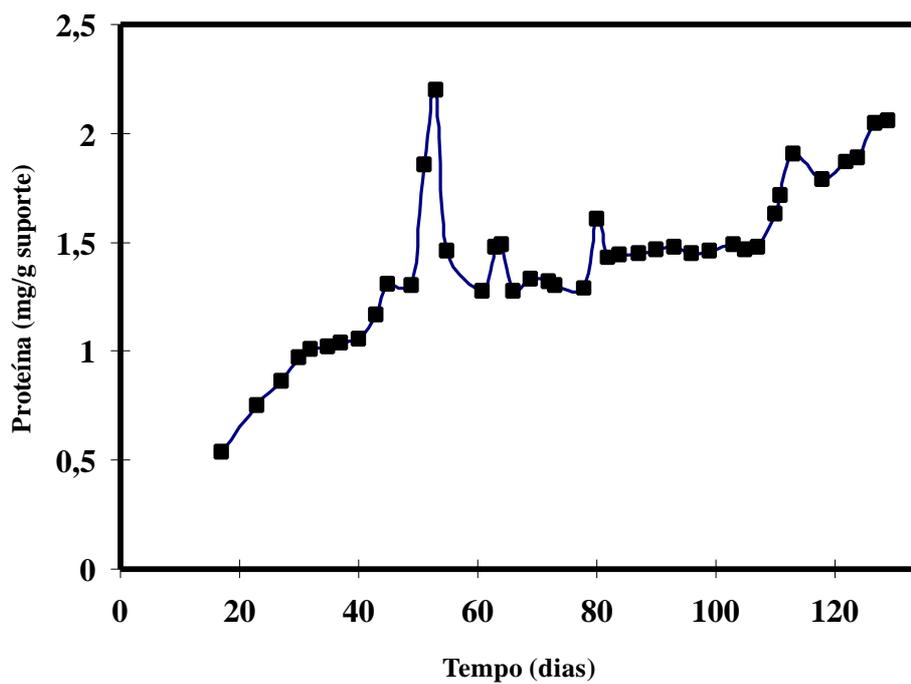


Figura IV.4 - Evolução do teor de proteína aderida ao suporte - Ensaio1.

## IV.2 - ENSAIO 2

Este ensaio realizado na unidade experimental 1, foi operado por 48 dias. Houve algumas modificações operacionais no decorrer do ensaio, visando a otimização dos processos de nitrificação e desnitrificação. Em função disso, este ensaio teve 3 intervalos de operação, em que foram feitas investigações sobre a influência de alguns parâmetros na eficiência do processo de nitrificação, bem como, aumento da concentração de alimentação de  $\text{N-NH}_4^+$ , no tempo de retenção hidráulica e adição de macronutrientes ao efluente sintético.

Entre os dias 1 a 28 de operação a concentração de alimentação de  $\text{N-NH}_4^+$  foi mantida entre 24 a 26 mg/L; entre os dias 29 a 36 a concentração de  $\text{NH}_4^+$  foi aumentada gradativamente até 54 mg/L. Dos dias 37 a 48 a concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  foi mantida entre 25 a 27,4 mg/L (Tabela IV.2.a).

Tabela IV.2.a - Concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  afluyente ao processo de nitrificação.

Dias de Operação	$\text{N-NH}_4^+$ (mg/L)
1 a 28	24 a 26
29	35
30 - 31	40
32 - 33	46
34 - 35	50
36	54
37 a 48	25 a 27,4

Uma das vantagens da utilização dos reatores de leito fluidizado para o tratamento biológico de efluentes, é o baixo tempo de retenção hidráulica, com que estes reatores operam.

Neste trabalho, a operação foi iniciada com tempo de retenção hidráulica de 1 hora. Porém, foi feita uma alteração, para 4 horas, a fim de se verificar a influência do tempo de retenção hidráulica na eficiência de remoção de matéria orgânica e de conversão de amônia ao longo do processo de nitrificação.

#### **IV.2.1 - Evolução da Remoção de Matéria Orgânica**

A Figura IV.5 indica a eficiência de remoção de DQO em função do tempo de operação, exibida em termos de carta de controle. Verificou-se que o primeiro valor da curva encontrou-se abaixo do limite inferior de confiabilidade, indicando assim, instabilidade do processo biológico no início do ensaio, no qual o sistema ainda não havia entrado em regime permanente.

Os demais valores da curva da eficiência de remoção de DQO, com exceção dos dias 29 a 36, encontraram-se dentro do limite de confiabilidade, com uma eficiência média de 92,68 %, indicando que o processo de remoção de matéria orgânica foi bastante eficiente, característica do tratamento biológico utilizando biorreator de leito fluidizado trifásico.

Entre os dias 29 a 36 houve uma queda brusca na curva da eficiência de remoção de matéria orgânica, podendo ser notada através da

carta de controle, na qual os valores referentes a este intervalo encontraram-se abaixo do limite inferior de confiabilidade, mostrando que o processo foi instável neste intervalo de tempo.

Esta queda da eficiência entre os dias 29 a 36 de operação pode ser atribuída ao fato de que com o incremento da carga nitrogenada ao afluente do sistema ocorre também aumento da quantidade de cloro, uma vez que é utilizado cloreto de amônio como fonte de nitrogênio para o afluente sintético. Pode ser também que a maior concentração de cloreto de amônio tenha inibido as bactérias removedoras de carga orgânica, afetando a eficiência.

Na metodologia utilizada para a determinação de DQO (Micro-Método), os íons  $\text{Cl}^-$  contidos na amostra precipitam com a prata, falseando a leitura feita no espectrofotômetro, levando assim, à queda da eficiência de remoção de DQO durante o incremento de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ao afluente. Outra hipótese é de que os íons  $\text{Cl}^-$  podem ter interferido no desempenho das bactérias presentes no meio, alterando as rotas metabólicas do processo biológico.

Rosa (1997) avaliou o desempenho de um sistema modular na nitrificação de um efluente sintético contendo concentrações de 0 a 70 g/L de NaCl. Constatou que a flora microbiana demonstrou sensibilidade aos choques de sal.

Verificou-se também, que o aumento do tempo de retenção hidráulica de 1 hora para 4 horas levou a aumentos muito pequenos na eficiência de remoção de matéria orgânica. Isso indica que o reator de leito

fluidizado trifásico operado com tempos de retenção hidráulica baixos mostra resultados de remoção de DQO extremamente promissores.

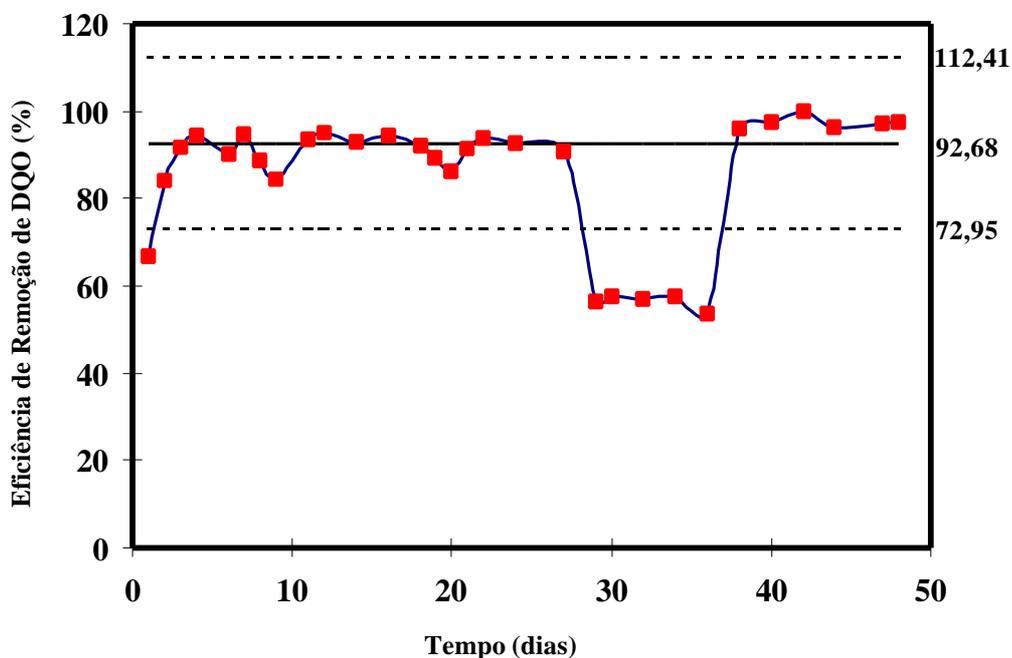


Figura IV.5 - Evolução da eficiência de remoção da matéria orgânica - Ensaio 2.

#### IV.2.2 - Processo de Nitrificação

Durante este ensaio, foi adicionado carbonato e bicarbonato de sódio ao afluente sintético, quantidade suficiente para tamponar o meio e manter o pH entre 7,0 e 8,0, como sugerido por vários pesquisadores (Szwerinski *et al.*, 1986; Siegrist & Gujer, 1987; Cheng & Chen, 1994; Rosa, 1997).

Neste ensaio, ao longo do processo de nitrificação, a temperatura e o oxigênio dissolvido foram mantidos em uma faixa ótima de 27 a 32 °C e 3,5 a 4,5 mg O<sub>2</sub>/L, respectivamente. Esta faixa representa a faixa ótima

para que ocorra o processo de nitrificação, como sugerem alguns autores (Polanco *et al.*, 1994; Chui *et al.*, 1996).

Os resultados obtidos no processo de nitrificação (Figura IV.6), são apresentados em termos de concentração de alimentação e de saída de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg/L) e de concentração de N-NO<sub>2</sub> e de N-NO<sub>3</sub> em função do tempo de operação.

No primeiro intervalo de operação, entre os dias 1 a 28, os resultados indicaram que não houve formação de nitritos e de nitratos, porém houve remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Sugerindo, que a remoção de amônia não se fez através do processo de nitrificação.

Além disso, neste primeiro intervalo de operação, a única modificação com relação ao ensaio anterior foi a adição de macronutrientes ao efluente sintético. A expectativa desta modificação era de que o processo de nitrificação ocorresse. Entretanto, através dos resultados indicados na Figura IV.6, dentro deste intervalo de operação, não houve o processo de nitrificação.

No segundo intervalo, entre os dias 29 a 36 de operação, foi aumentada a concentração de nitrogênio amoniacal gradativamente, além da adição de macronutrientes ao efluente sintético. No entanto, foi possível observar baixas concentrações de nitrato, indicando presença do processo de nitrificação, mas não eficiente como processo de remoção de amônia. Pode-se observar ainda, através destes resultados, que a diminuição da relação C/N aplicada ao processo não se caracterizou como inibidora do processo de nitrificação.

A partir do 37<sup>o</sup> dia de operação (último intervalo), o tempo de retenção hidráulica no biorreator de leito fluidizado foi aumentado de 1 hora para 4 horas, e continuada a adição de macronutrientes ao efluente sintético. Os resultados indicaram que a partir deste dia de operação houve formação de nitritos e de nitratos gradativamente ao longo do tempo que levou à alta remoção de amônia. Estes resultados mostram que para o processo de nitrificação os reatores de leito fluidizado têm que ser operados em tempos de retenção hidráulica superiores a 1 hora.

Provavelmente, a adição de macronutrientes aliada ao aumento do tempo de retenção hidráulica ao longo deste ensaio, tenha contribuído para o aumento da eficiência de remoção de matéria nitrogenada através do processo de nitrificação.

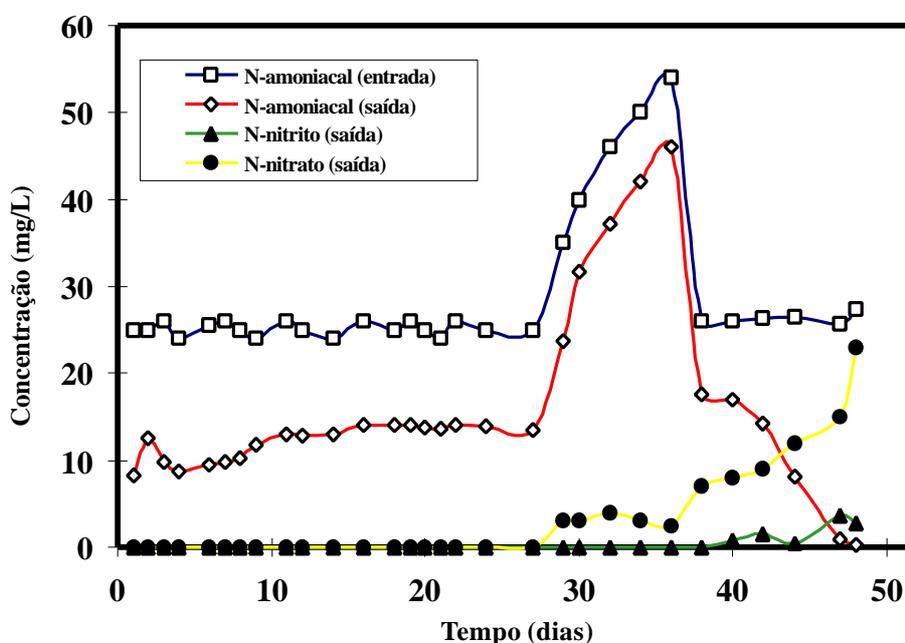


Figura IV.6 - Evolução das concentrações de entrada e de saída de  $\text{N-NH}_4^+$  (mg/L) e de nitrito e nitrato (mg/L) formados

- Ensaio 2.

### **IV.2.3 - Avaliação da Biomassa Aderida**

As Figuras IV.7 e IV.8 apresentam os resultados do teor de polissacarídeos e proteínas aderidos ao suporte, no decorrer da operação contínua do reator de leito fluidizado trifásico.

Estes resultados indicaram que a produção de polissacarídeos foi consideravelmente mais alta neste ensaio quando comparado com o ensaio 1. Verificou-se ainda, que o aumento na razão C/N acarretou em um leve aumento da produção de polissacarídeos, pelos microrganismos empregados.

Pode-se observar que estes resultados confirmam o mecanismo de adesão microbiana proposto para partículas suporte que passaram por um pré-tratamento químico. Este mecanismo de adesão microbiana em partículas com estas características se dá através da colonização no interior das microcavidades, ficando os microrganismos menos sujeitos à ação de “stress” pela passagem do líquido e gás, Bergamasco (1996).

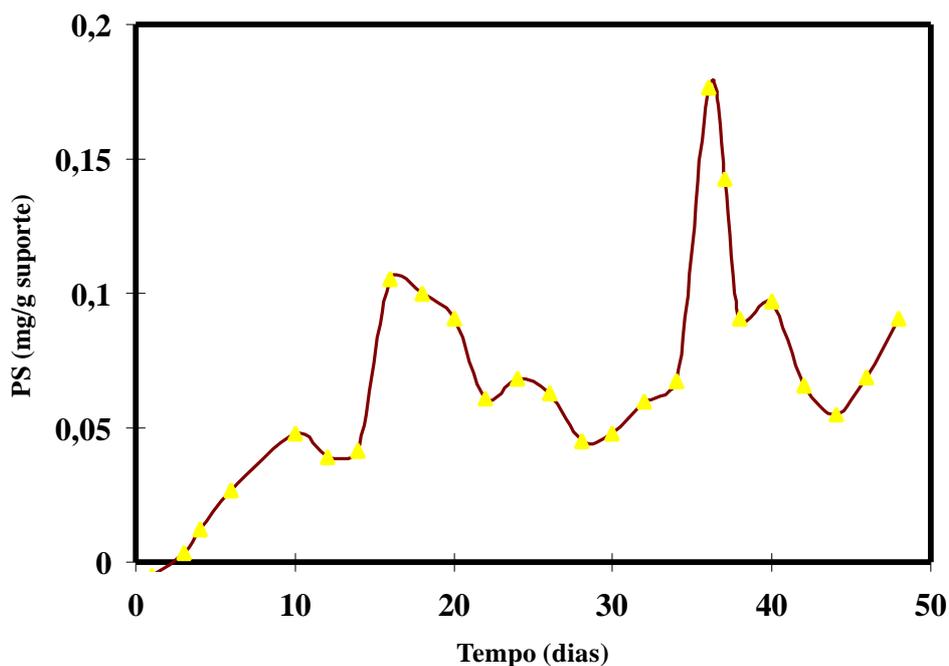


Figura IV.7 - Evolução do teor de polissacarídeos aderido ao suporte - Ensaio 2.

Os resultados dos teores de proteína (Figura IV.8) durante este ensaio, inoculado com lodo ativado e bactéria nitrificante, indicaram que a quantidade de biofilme retido na partícula suporte foi menor comparado com o ensaio 1, inoculado somente com lodo ativado. Provavelmente, isto se deve à quantidade de bactérias inativas (que não influenciam no processo de degradação do substrato) presentes no ensaio 1.

Verifica-se que ao longo deste processo onde a nitrificação efetivamente ocorreu, o biofilme apesar de mais ativo foi menos espesso já que era composto também de bactérias nitrificantes, que apresentam taxas de crescimento baixíssimas.

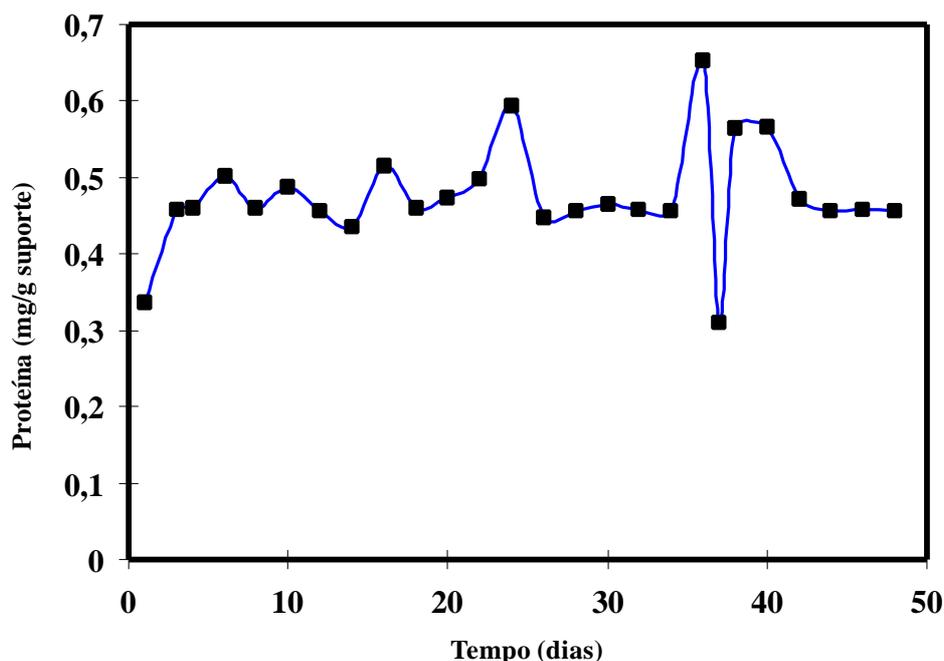


Figura IV.8 - Evolução do teor de proteínas aderido ao suporte - Ensaio 2.

É possível observar ainda, através dos resultados deste ensaio, que o tempo de retenção hidráulica foi um fator limitante para o processo de nitrificação e que a degradação de matéria orgânica foi influenciada pela quantidade afluyente de nitrogênio amoniacal, uma vez que a eficiência de remoção de DQO foi tanto menor quanto maior a carga nitrogenada aplicada.

#### IV.2.4 - Processo de Desnitrificação

Como mencionado anteriormente a proposta inicial deste trabalho foi acoplar o processo de desnitrificação diretamente à saída do reator de nitrificação (instalação experimental 1). Os resultados apresentados a seguir referem-se à operação do processo com esta configuração.

O processo de desnitrificação sofre influência de diferentes parâmetros, como a temperatura, o pH, o oxigênio dissolvido, a relação C/N, entre outros.

Na Figura IV.9 é apresentada a evolução das concentrações de entrada e saída de nitrito e de nitrato em função do tempo de operação do sistema.

Os resultados iniciais representados nesta Figura, referem-se à saída do reator de nitrificação no primeiro intervalo de operação, referido anteriormente. Neste intervalo de operação, o processo de nitrificação não foi eficiente para a produção de nitritos e nitratos, prejudicando consequentemente o processo de desnitrificação.

A partir do 29<sup>o</sup> dia de operação, com o estabelecimento de um processo de nitrificação mais eficiente, a desnitrificação pôde ser avaliada. Os resultados mostram no entanto, que não houve remoção de nitrito e nitrato, indicando ineficiência do processo.

Esses resultados provavelmente foram devidos à parâmetros como, a alta concentração de oxigênio dissolvido no tanque de desnitrificação, que impediram o desenvolvimento adequado de bactérias desnitrificantes

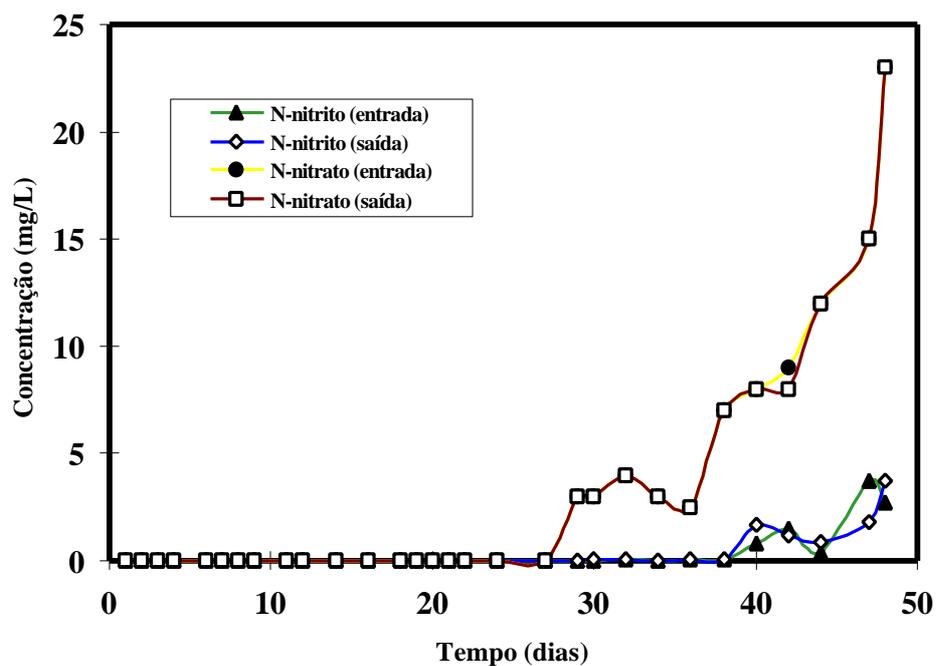


Figura IV.9 - Evolução das concentrações de entrada e saída de nitrito e de nitrato, durante o processo de desnitrificação - Ensaio 2.

### IV.3 - ENSAIO 3

Neste ensaio, em que a unidade experimental operou por 50 dias, a redução de matéria orgânica e nitrogenada foi avaliada à entrada e saída dos processos de nitrificação e desnitrificação.

O tempo de retenção hidráulica deste experimento para o reator de leito fluidizado trifásico (nitrificação) foi de 4 horas e de 4 horas e 33 minutos para o reator tipo mistura completa (desnitrificação).

#### **IV.3.1 - Evolução da Remoção de Matéria Orgânica no leito fluidizado**

Na Figura IV.10 apresentam-se os valores das concentrações de entrada e saída de DQO. Verificou-se que o efluente sintético à entrada do sistema de tratamento apresentou pequenas flutuações de carga, o que provavelmente conferiu flutuações à saída, indicando uma pequena diminuição da remoção de matéria orgânica à medida que a carga de DQO foi aumentada.

A Figura IV.11 apresenta os percentuais da eficiência de remoção de DQO, exibida em termos da carta de controle.

Na avaliação da estabilidade, verificou-se que no início do ensaio o processo biológico não se encontrou dentro do intervalo de confiabilidade, indicando que o processo ainda não tinha entrado em regime permanente. Pôde-se observar que o terceiro e o quarto valor da curva da eficiência encontraram-se distantes do limite inferior de controle. Estes resultados podem ter sido em consequência de um aumento da carga de DQO ao

afluente do sistema (Figura IV.10), de algum problema operacional ou erro experimental de análise.

Observou-se que após o regime permanente ter sido alcançado, a curva da eficiência apresentou-se de forma uniforme, em média de 97,99 %, indicando uma alta degradação da matéria orgânica. A estabilidade do processo biológico durante este intervalo pôde ser verificada, uma vez que todos os valores mantiveram-se dentro do intervalo de confiabilidade.

Os resultados ao longo deste ensaio indicaram valores maiores da eficiência de remoção de DQO comparados com os ensaios 1 e 2. Provavelmente, estes resultados foram em função da utilização de um tempo de retenção hidráulica mais alto ao longo de todo ensaio 3. Entretanto, essa diferença da média da eficiência entre o ensaio 3 e os ensaios 1 e 2 foi muito pequena, confirmando, como mencionado anteriormente, que o reator de leito fluidizado trifásico operado com tempos de retenção hidráulica baixos mostra resultados da eficiência de remoção de DQO altamente satisfatórios.

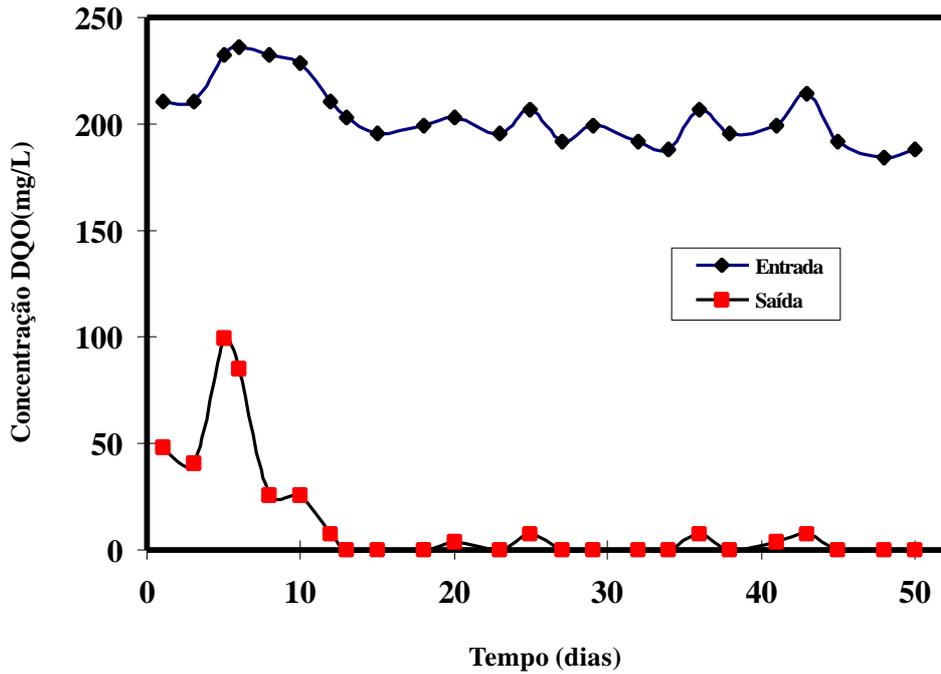


Figura IV.10 - Concentrações de DQO à entrada e à saída do processo de nitrificação - Ensaio 3.

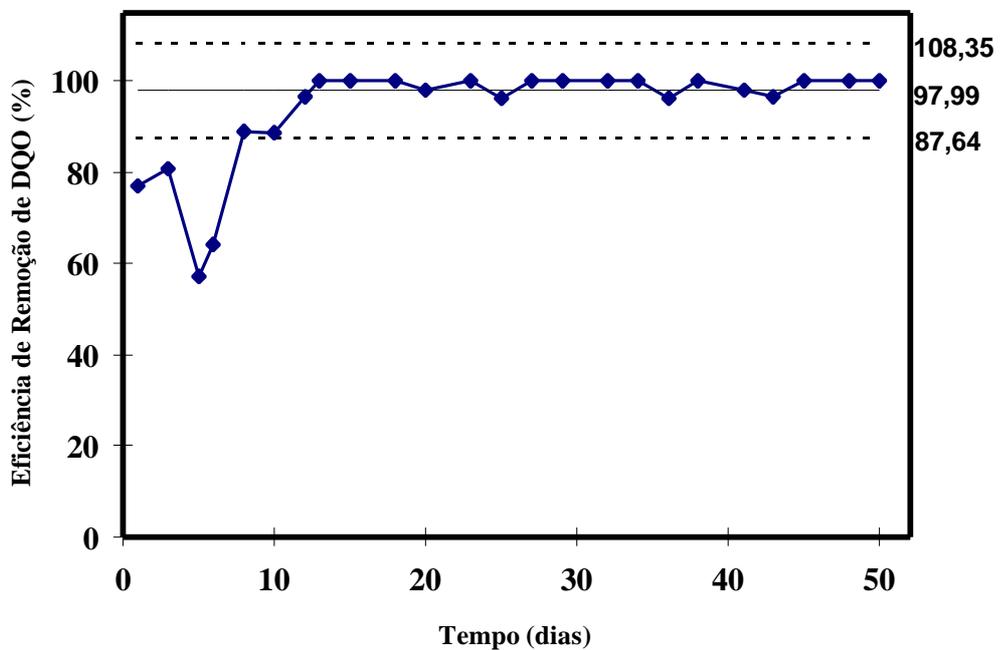


Figura IV.11 - Evolução da eficiência de remoção da matéria orgânica durante o processo de nitrificação - Ensaio 3.

### IV.3.2 - Avaliação da Biomassa Aderida

A Figura IV.12 apresenta os resultados do teor de polissacarídeos aderido à partícula suporte, no decorrer da operação contínua do reator de leito fluidizado trifásico. Os resultados indicaram valores mais altos, comparados com o ensaio 1, no qual o processo de nitrificação não se concretizou. Entretanto, observou-se que o teor de polissacarídeos durante este ensaio foi semelhante ao do ensaio 2, no qual o processo de nitrificação se fez presente.

Os resultados do teor de proteína, durante este ensaio, apresentados na Figura IV.13 indicaram que a quantidade de biofilme retido na partícula suporte foi menor comparado com o ensaio 1. Pode-se atribuir esta diferença ao fato de que no ensaio 1, inoculado apenas com lodo ativado, a quantidade de bactérias inativas foi maior que no ensaio 3, inoculado com lodo ativado e bactérias nitrificantes.

Verificou-se que a quantidade de biofilme retido ao longo do ensaio 3 foi próxima a quantidade de biofilme retido ao longo do ensaio 2, avaliou-se esta semelhança como consequência de nos dois ensaios o reator ter sido inoculado com lodo ativado e bactérias nitrificantes.

Notou-se ainda, que a quantidade de proteína retida na partícula ao longo do ensaio 3 apresentou uma maior estabilidade comparada com o ensaio 2.

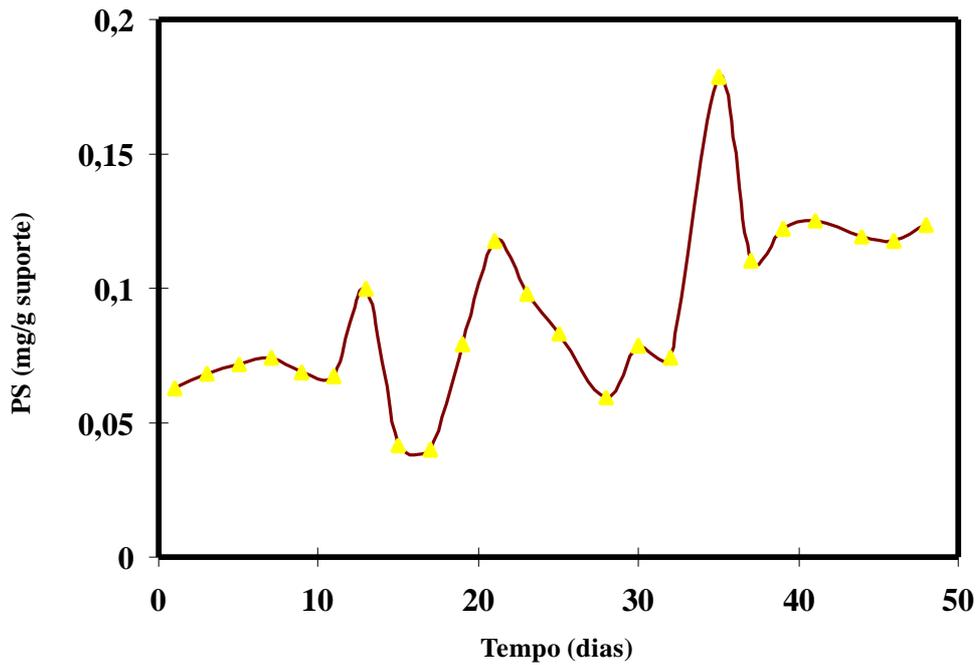


Figura IV.12 - Evolução do teor de polissacarídeos aderido ao suporte - Ensaio 3.

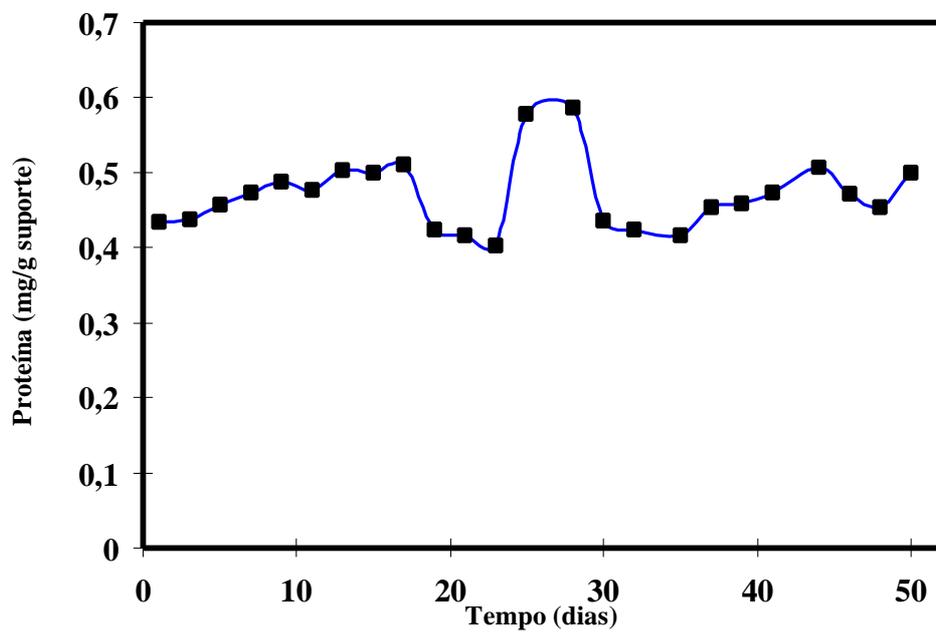


Figura IV.13 - Evolução do teor de proteína aderida ao suporte - Ensaio 3.

As oscilações das curvas dos teores de polissacarídeos e de proteína podem estar relacionadas à vários fatores, como as pequenas variações de pH, temperatura, oxigênio dissolvido, bem como, decorrentes de problemas de operação, como falta de energia elétrica, lavagens do reator, resultando no maior ou menor teor de biomassa formada.

#### IV. 3.3 - Processo de Nitrificação

O processo de nitrificação durante este ensaio foi acompanhado com a avaliação do teor de N -  $\text{NH}_4^+$  oxidado e dos teores de nitritos e nitratos formados ao longo do tempo de operação.

O oxigênio dissolvido durante este processo foi mantido a uma faixa suficiente para a oxidação total de todo N -  $\text{NH}_4^+$  presente no meio. Como no ensaio 2, o tamponamento foi alcançado com a utilização de carbonato e bicarbonato de sódio mantendo o pH em uma faixa ótima. A temperatura ótima também foi mantida ao longo deste ensaio. Os valores referentes ao monitoramento destes fatores estão apresentados na Tabela IV.3.3.

Tabela IV3.3 - Condições operacionais - Ensaio 3.

Parâmetros	Valores
pH	7,0 a 8,0
Oxigênio Dissolvido	3,5 a 4,5 mg/L
Temperatura	27 a 32 °C

A figura IV.14 mostra a evolução do processo de nitrificação durante o ensaio 3. Observou-se que a quantidade de nitrogênio amoniacal

à entrada do sistema é praticamente toda oxidada a nitritos e nitratos, indicando que o processo de nitrificação se fez presente e ocorreu com êxito. A pequena fração de nitrogênio amoniacal não oxidada com a nitrificação provavelmente foi incorporada à biomassa ou levada a produtos intermediários ou pode ter ocorrido “stripping”.

Verificou-se ainda que apenas baixos valores de nitrito aparecem ao longo do ensaio, comprovando que a etapa de oxidação de nitrito a nitrato é rápida, não permitindo a acumulação de nitritos durante o processo.

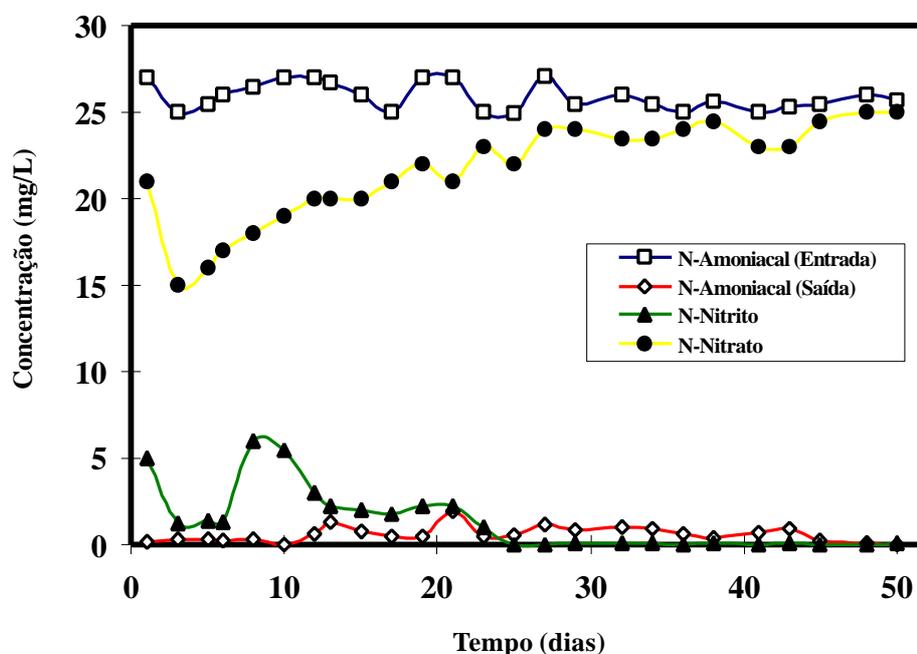


Figura IV.14 - Concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  à entrada e à saída e concentração de nitritos e nitratos formados durante o processo de nitrificação - Ensaio 3.

É importante ressaltar ainda que, o processo de nitrificação utilizando o biorreator de leito fluidizado trifásico, apresentou-se como

uma alternativa eficaz, operando com tempo de retenção hidráulica de 4 horas, confirmando os resultados obtidos ao longo do ensaio 2.

#### **IV.3.4 - Processo de Desnitrificação**

A adição de uma fonte suplementar de carbono muitas vezes é necessária para que se tenha uma completa desnitrificação, particularmente quando há uma carência de fonte carbonácea no afluente. No entanto, uma overdose adicional acima da estequiometria requerida para a desnitrificação pode resultar em uma alta DQO no efluente; sendo então necessário um controle específico do suplemento (Chen & Lin, 1993).

Este ensaio teve 2 intervalos de operação, nos quais foi investigada a influência da adição de fonte de carbono suplementar ao processo de desnitrificação.

#### **IV.3.5 - Remoção de DQO**

Entre os dias 1 a 6 de operação a quantidade de carbono adicionada ao processo de desnitrificação foi apenas a quantidade contida à saída do processo de nitrificação. Pode-se verificar que esta quantidade, em termos de concentração de DQO (Figura IV.15), foi baixa, característica de efluente pré-tratado.

Entre os dias 7 a 50 de operação foi adicionado, ao processo de desnitrificação, sacarose como fonte suplementar de carbono. A relação DQO/N foi conduzida na faixa de 6 a 11,6. Verificou-se que este aumento

levou a uma instabilidade quanto à eficiência do processo de remoção, porém, a estabilidade foi reestabelecida a partir do 26º dia de operação.

A Figura IV.16 apresenta os percentuais da eficiência de remoção de DQO ao longo do processo de desnitrificação, exibida em termos de carta de controle.

Na avaliação da estabilidade verificou-se que entre os dias 1 a 6 de operação os valores apresentaram-se fora do intervalo de confiabilidade, indicando que o processo não tinha entrado em regime permanente. Entre os dias 7 a 25 de operação observou-se que os valores da curva de eficiência também se encontraram fora dos limites de controle, esta instabilidade pode ser atribuída a overdose de carga orgânica aplicada ao processo.

Entre os dias 26 a 50 pôde-se verificar que a curva de eficiência de remoção de DQO encontrou-se dentro dos limites de controle, indicando um processo estável, com eficiência média de remoção de 76,01%.

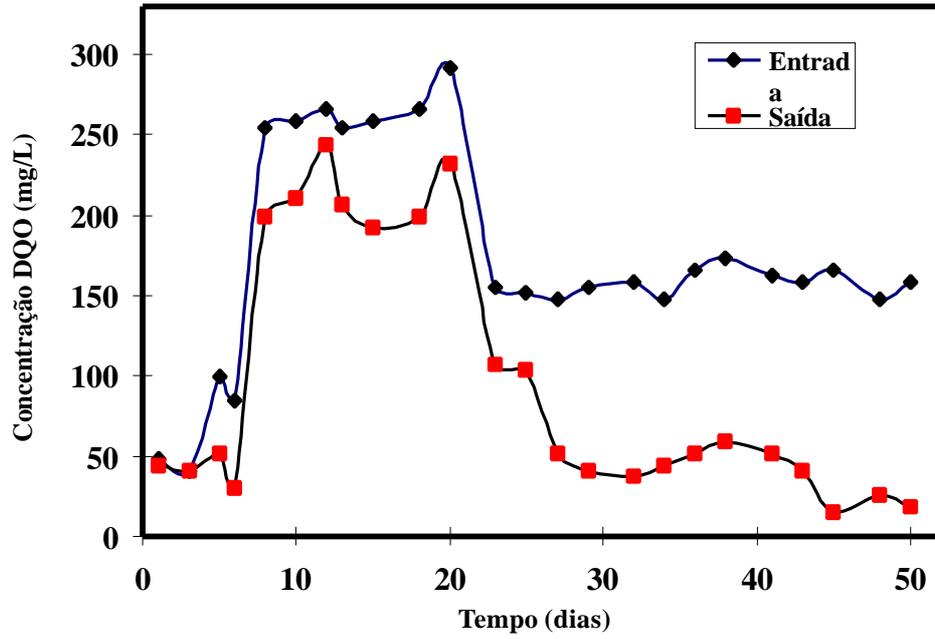


Figura IV.15 - Concentrações de DQO à entrada e à saída do processo de desnitrificação - Ensaio 3.

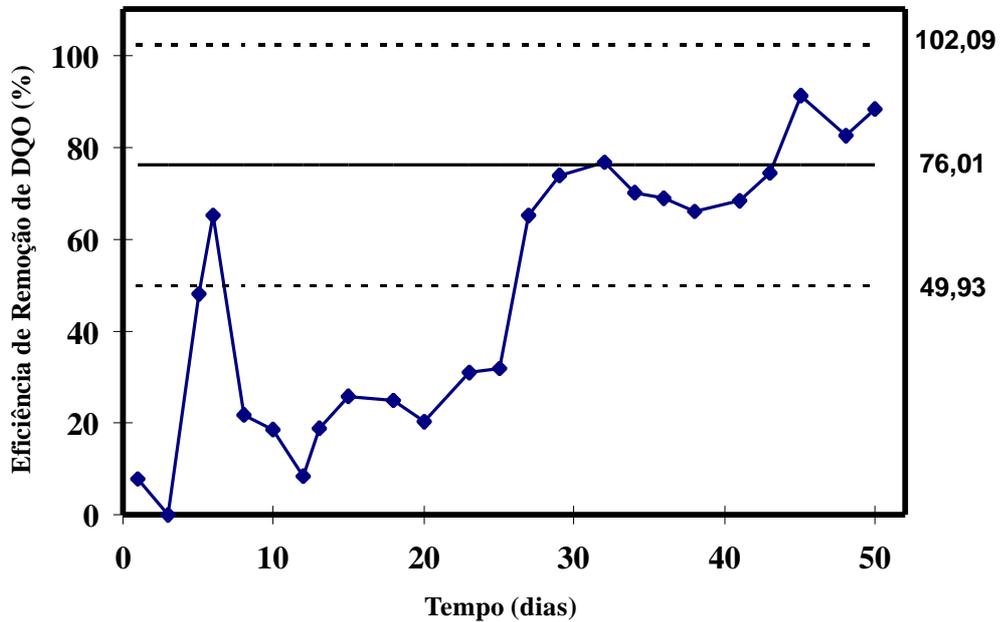


Figura IV.16 - Evolução da eficiência de remoção de DQO durante o processo de desnitrificação - Ensaio 3.

### IV.3.6 - Remoção de Nitrato e Nitrito

A Figura IV.17 apresenta a evolução do processo de desnitrificação. Verificou-se através dos resultados que não houve redução de nitritos e nitratos entre os dias 1 a 6. A partir deste dia foi feita adição de sacarose e os resultados indicaram que houve redução de nitritos e de nitratos ao longo do tempo levando à altas remoções.

Segundo Coelho *et al.* (1992), na maioria dos efluentes pré-tratados a quantidade de carbono solúvel, fonte de energia necessária para biorredução, é insuficiente para o processo de desnitrificação. Uma fonte de carbono pode ser adicionada ao sistema de desnitrificação, desde que as bactérias sejam organismos heterotróficos, isto é, que requeiram uma fonte de carbono orgânico (metanol, ácido acético, melão, entre outros).

Notou-se, através dos resultados do ensaio 3 comparados com o ensaio 2, que a carência de carbono aliada às condições aeróbias caracterizou-se como fator limitante para o processo de desnitrificação.

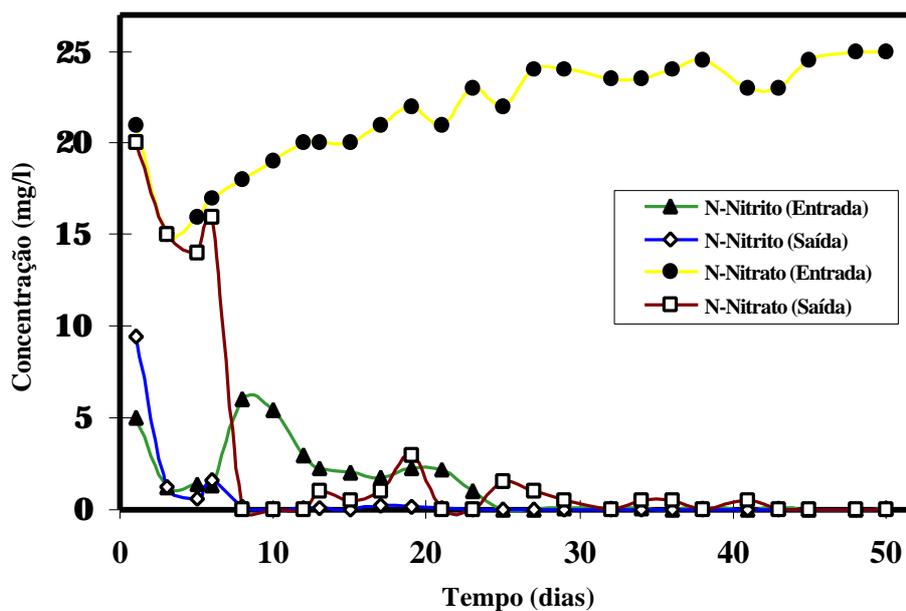


Figura IV.17 - Evolução das concentrações de entrada e de saída de nitrito e de nitrato durante o processo de desnitrificação - Ensaio 3.

Os resultados referentes aos gráficos apresentados neste capítulo seguem-se em anexo.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

---

O desenvolvimento deste trabalho experimental levou às seguintes conclusões:

✓ O tratamento biológico no biorreator de leito fluidizado trifásico permite eficiências de remoção de DQO da ordem de 86,32 % para tempo de retenção hidráulica de uma hora e da ordem de 97,99 % para tempo de retenção hidráulica de quatro horas. Estes resultados levam a inferir que, para a remoção de matéria carbonácea, o biorreator de leito fluidizado trifásico opera com eficiências bastante elevadas não justificando o esforço do aumento deste tempo;

✓ O biorreator de leito fluidizado trifásico tem viabilidade técnica e econômica para o processo de remoção de matéria orgânica em tratamento secundário;

✓ O emprego de material polimérico, com densidade próxima da água, contribuiu para que as biopartículas não fossem arrastadas do interior do leito fluidizado;

✓ Houve uma boa adesão e retenção do biofilme à superfície do suporte polimérico, permitindo altas eficiências de remoção de DQO e de conversão de amônia, provavelmente devido às características superficiais do suporte empregado;

✓ O processo de nitrificação em biorreator de leito fluidizado trifásico apresentou-se como uma alternativa bastante eficaz, podendo ser usado como tratamento secundário. Este processo exige no entanto, o controle de alguns parâmetros essenciais ao bom desempenho do mesmo tais como: tempo de retenção hidráulica superior a 1 hora; pH, oxigênio dissolvido, temperatura e razão DQO/N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nas faixas de 7,0 a 8,0, 3,5 a 4,5 mg O<sub>2</sub>/L, 27 a 32 °C, 7 a 9, respectivamente. Nestas condições foi possível alcançar eficiências médias de 97,72 % no processo de conversão de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> em nitrito e nitrato.

✓ O biorreator tipo mistura completa mostrou-se como uma alternativa eficaz ao processo de desnitrificação, levando a eficiências em média de 98,07 %; após a adição de sacarose.

✓ A utilização do processo de desnitrificação à saída do processo de nitrificação permite concluir que a adição de uma fonte suplementar de carbono a efluente pré-tratado pode ser necessária para que se tenha uma completa desnitrificação.

Apresenta-se a seguir algumas sugestões para novas pesquisas:

- ✓ Estudar vários tempos de retenção hidráulica para o biorreator de leito fluidizado trifásico, a fim de verificar o potencial do processo de nitrificação;
- ✓ Tomar vários pontos de amostragem ao longo da zona de reação do leito fluidizado e verificar a performance do processo de nitrificação;
- ✓ Estudar a influência de culturas puras, como inóculo, na performance dos processos de nitrificação e desnitrificação;
- ✓ Estudar a performance do processo de desnitrificação utilizando outros tipos de fonte suplementar de carbono e a influência da razão DQO/N fornecida ao sistema;
- ✓ Estudar a influência do tempo de retenção hidráulica para o reator tipo mistura completa.

Com este trabalho pretende-se ampliar os conhecimentos de profissionais para atuação na área de tratamento biológico de efluentes, dando ênfase aos processos de nitrificação e de desnitrificação, bem como ao processo de remoção de matéria carbonácea.

E ainda, contribuir para a realização de novas pesquisas, dentro de um esforço amplo, de implantar no nosso país uma infra-estrutura de tratamento de efluentes, a fim de melhorar as condições ambientais e a qualidade de vida da nossa população.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ABELING, U. & SEYFRIED, C. F. *Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater-nitrogen removal via nitrite*. Wat. Sci. Tech., 26: 5-6, 1992.

ABELIOVICH, A. & VONSHAK, A. *Factors inhibiting nitrification of ammonia in deep wastewater reservoirs*. Wat. Res., 27: 1585-1590, 1993.

AKUNNA, J. C.; BIZEAU, C. & MOLETTA, R. *Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol*. Wat. Res., 27: 1303-1312, 1993.

BAYLEY L. D. *Effects of temperature on nitrate and nitrite reduction, nitrogenous gas production and redox potential in a saturated soil*. Can. J. Soil. Sci., 53: 213-218, 1973.

- BECCARI M., PSSINO R., RAMADORI, R. & TANDOI, V. *Kinetics of dissimilatory nitrate and nitrite reduction in suspended solids growth culture*. J. Wat. Pollut. Control Fed., 55: 58-64, 1983.
- BERGAMASCO, R. *O uso de partículas poliméricas para adesão microbiana em tratamento biológico de resíduos*. Tese de D. Sc., UNICAMP, Campinas - SP, 1996.
- BLASZCZYK, M.; MYCIELSKI, R.; JAWOROWSKA-DEPTUCH H. & BRZOSTEK, K. *Effect of various sources of organic carbon and high nitrite and nitrate concentration on the selection on the denitrifying bacteria. I. stationary cultures*. Acta Microbiol. Polonica, 29: 379-406.
- BLASZCZYK, M. *Effect of various sources of organic carbon and high nitrite and nitrate concentrations on the selection of denitrifying bacteria. II. Continuous cultures in packed bed reactors*. Acta Microbiologica Polonica, 32: 65-71, 1983.
- BREZONIC, P. L. *Denitrification in natural waters*. Prog. Wat. Technol., 8: 373-392, 1977.
- BRIDLE, T. R. *Discussion of: industrial wastes as carbon sources in biological denitrification*. J. Wat. Pollut. Control Fed., 54: 1613, 1982.
- CHEN, K. & LIN, Y. *The relationship between denitrifying bacteria and methanogenic bacteria in a mixed culture system of acclimated sludges*. Wat. Res., 27: 1749-1759, 1993.

- CHENG, S. & CHEN, W. *Organic carbon supplement influencing performance of biological nitrification in a fluidized bed reactor*. Wat. Sci. Tech., 30: 131-142, 1994.
- CHRISTENSEN, M. H. & HARREOQ, S. P. *Biological denitrification of sewage: a literature review*. Prog. Wat. Technol., 8: 509-555, 1977.
- CHUI, P. C.; TAY, J. H. & OZAKI, H. *Performance of a partly aerated biofilter in the removal of nitrogen*. Wat. Sci. Tech., 187-194, 1996.
- COOPER, P. F. & WILLIAMS, S. C. *High-rate nitrification in a biological fluidized bed*. Wat. Sci. Tech., 22: 431-442, 1990.
- DISTLER, G. A. *Tratamento de esgoto doméstico em biorreator aeróbio de leito fluidizado trifásico*. Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 1995.
- ESTEVES, F. A. *Fundamentos de liminologia*. Ed. Interciência - FINEP. 1988.
- FANG, H.; CHOU, M. & HUANG, C. *Nitrification of ammonia-Nitrogen in refinery wastewater*. Wat. Res., 27: 1761-1765, 1993.
- FURTADO, A. A. L.; ROSA, M. F.; FERNANDES, J. M. O. & LEITE, S. G. F. *Nitrificação de efluente de refinaria de petróleo: acompanhamento microbiológico*. Anais do 11<sup>o</sup> Congresso de Engenharia Química, 2: 1542-1546, 1996.

GRASMICK, A.; CHATIB, B.; ELMALEH, S. & BEN AIM, R. *Hydrocarbon removal in a three-phase fluidized experimental bed and modeling of the process.* Wat. Res., 15: 719-727, 1981.

HALMOE, G. & EIMHJELLEN, H. *Low temperature removal of nitrate by bacterial denitrification.* Wat. Res., 15: 989-998.

HARREMOËS, P. *Biofilm kinetics.* Water Pollution Microbiology, 2: 82-109, 1978.

HEM, L. J.; RUSTEN, B. & ØDEGAARD, H. *Moving bed biofilm reactor.* Wat. Res., 28: 1425-1433, 1994.

LAZAROVA, V.; CAPDEVILLE, B. & NIKOLOV, L. *Influence of suing conditions on nitrite accumulation in a denitrifying fluidized bed reactor.* Wat. Res., 28: 1189-1197, 1994.

LEWANDOWSKI, Z. *Biological denitrification in the presence of cyanide.* Wat. Res., 18: 289-297, 1984.

LEWANDOWSKI, Z. *Denitrification by packed bed reactor in the presence of chromium /VI/. Resistence to inhibition.* Wat. Res., 19: 589-596, 1985.

LEWANDOWSKI, Z. *Biological reactor resistence to inhibition.* Wat. Res., 20: 847-850, 1986.

- LEWANDOWSKI, Z. *Behaviour of biological reactors in the presence of toxic compounds*. Wat. Res., 21: 147-153, 1987.
- MAZIERSKI, J. *Effect of chromium ( $Cr^{+6}$ ) on the growth rate of denitrifying bacteria*. Wat. Res., 28: 1981-1985, 1994.
- MONTEIH, H. D.; BRINDLE, T. R. & SUTTON, P. M. *Industrial waste carbon sources for biological denitrification*. Progr. Wat. Technol., 12: 127-141, 1980.
- MUROYAMA, K. & FAN, L. S. *Fundamentals of gas-liquid-solid fluidization*. Aiche Journal, 31: 1-34, 1985.
- NACEF, S.; WILD, G.; LAURENT, A. & KIM, S. D. *Scale effects in gas-liquid-solid fluidization*. International Chemical Engineering, 32: 53-72, 1992.
- NARKIS, N.; REBHUN, M. & SHEINDORF, C. *Denitrification at various carbon to nitrogen ratios*. Wat. Res., 13: 93-98, 1979.
- NEUFELD, R.; GREENFIELD, J. & RIEDER, B. *Temperature, cyanide and phenolic nitrification inhibition*. Wat. Res., 20: 633-642, 1986.
- NURSE, G. R. *Denitrification with methanol: microbiology and biochemistry*. Wat. Res., 14: 127-141, 1980.
- OPATKEN, E. J. & BOND, J. J. *RBC Nitrification of high ammonia leachates*. Environmental Progress, 10: (1), 1991.

- PELCZAR, M. *Microbiologia*. McGraw-Hill do Brasil - SP, 1980-81.
- POLLANCO, F. F.; VILLAVERDE, S. & GARCIA, P. A. *Temperature effect on nitrifying bacteria activity in biofilters: activation and free ammonia inhibition*. *Wat. Sci Tech.*, 30: 121-130, 1994.
- RIEDEL, Y. M. Z. *Transferência de oxigênio e parâmetros hidrodinâmicos de um reator de leito fluidizado trifásico*. Tese de M. Sc., PEQ/UEM, Maringá - PR, 1995.
- ROSA, M. F.; FURTADO, A.A.L.; ALBUQUERQUE, R.T.; FERNANDES, J.M.O. & LEITE, S.G.F. *Aclimação de flora desnitrificação à alta salinidade*. *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química 2*: 1537-1541, Salvador, BA, 1996.
- ROSA, M. F. *Nitrificação de efluentes salinos*. Tese de D. Sc., DEQ/DEB-EQ, UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 1997.
- SANTIAGO, V. M. J.; COELHO, E. B. A. P.; ALMEIDA, J. H. C. & PIRAS, P. F. *Nitrificação em reatores de biomassa fixa*. *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 1411-1417, Rio de Janeiro, RJ, 1996.
- SHEINTUCH, M.; TARTAKOUSKY, B.; NARKIS, N. & REBHUN, M. *Substrate inhibition and multiple states in a continuous nitrification process*. *Wat. Res.*, 29: 953-963, 1995.
- SIEGRIST, H. & GUJER, W. *Demonstration of mass transfer and pH effects in a nitrifying biofilm*. *Wat. Res.*, 21: 1481-1487, 1987.

- SKRINDLE, J. R. & BHAGET, S. K. *Industrial wastes as carbon sources in biological denitrification*. J. Wat. Pollut. Control Fed., 54: 370-374, 1982.
- SUTTON, P. M.; MURPHY, K. L. & DAWSON, R. N. *Low-temperature biological denitrification of wastewaters*. J. Wat. Pollut. Control Fed., 47: 122-134, 1975.
- SZWERINSKI, H.; ARVIN, E. & HARREMOËS, P. *pH-decrease in nitrifying biofilms*. Wat. Res., 20: 971-976, 1986.
- TAVARES, C. R. G. *Tratamento aeróbio de efluentes em bio-reactores de leito fluidizado trifásico*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 1992.
- TAVARES, C. R. G.; RUSSO, C. & SANT'ANNA, JR., G. L. *Aerobic treatment of wastewaters in a three-phase fluidized-bed bioreactor: a comparison of two types of polymeric supports*. Environmental Technology, 15: 687-693, 1994.
- TOLEDO, A. G. *Efeito da carga orgânica no desempenho de um bio-reactor de leito fluidizado trifásico*. Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 1995.
- VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

VON SPERLING, M. *Princípios básico do tratamento de esgotos*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

WETZEL, R. G. *Limnologia*. Omega - Barcelona, 1981.

## ANEXOS

### ANEXO I

#### Procedimento Experimental da Determinação de DQO por Micro-Método

##### - REAGENTES

###### a) Solução Oxidante

Colocar em um balão volumétrico de 1000 mL 10,216 g de  $K_2Cr_2O_7$  seco a  $100^\circ C$ , 167 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, 33,3 g de  $HgSO_4$  e 500 mL de água destilada, esperar resfriar e após, completar o volume com água destilada.

###### b) Solução de Catálise

Solução de sulfato de prata em ácido sulfúrico concentrado. 10 gramas de sulfato de prata em 1 litro de ácido sulfúrico concentrado.

###### c) Solução de Padronização

Preparar uma série de soluções padrão a partir de uma solução à 0,8509 g  $KHP.L^{-1}$ , que corresponde a uma concentração de 1000 mg  $O_2.L^{-1}$ .

## REAÇÃO

Colocar em tubos de oxidação 1,5 mL de solução oxidante ( $K_2Cr_2O_7$ ); 2,5 mL de amostra ( $DQO < 600 \text{ mg O}_2 \cdot L^{-1}$ ); 3,5 mL de solução de catálise. Fechar e misturar duas ou três vezes. Colocar no reator (COD-REACTOR HACH) a  $150^\circ C$  durante duas horas. Ler a absorbância à 600 nm após ligeiro resfriamento.

Obs.: Se a amostra contiver íons  $Cl^-$ , a leitura deve ser feita quando o tubo ainda estiver quente, pois os íons  $Cl^-$  precipitam com prata, a frio, falseando a leitura.

## ANEXO II

### Dosagem de Proteínas - Método de LOWRY

#### - REATIVOS

a) Reativo A: 2g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  seco + 0,02 g de tartarato duplo de sódio e potássio em 100 mL de NaOH 0,1N.

b) Reativo B: 0,5g  $\text{CuSO}_4$  + 2 gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado em 100 mL de água destilada.

c) Solução AB: 50 mL A + 1 mL B. Preparar imediatamente antes da dosagem.

d) Reativo de Folin: solução 1N. Conservar ao abrigo da luz.

e) Solução Padrão de Soro Albumina Bovina (BSA): 100 mg  $\text{L}^{-1}$ . 10 mg BSA em 100 mL de água destilada, adicionar cuidadosamente água no balão volumétrico para evitar a formação de bolhas. Conservar sob refrigeração.

#### - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

a) Extração de Proteínas com NaOH 1N a 80°C:

- 5 mL de solução padrão de BSA ou de amostra, 5 mL de NaOH 1N. Agitar e recobrir com papel alumínio, deixar em banho Maria a 80 °C por 30 minutos. Agitar com ultrasom.

- Partícula: 100 partículas, 5 mL de água destilada, 5 mL de NaOH 1N. Agitar e recobrir com papel alumínio, deixar em banho Maria a 80°C por 30 minutos. Agitar com ultrasom.

b) Curva Padrão

Preparar uma série de amostras de 10 a 100 mg L<sup>-1</sup> de BSA. A partir da solução de 100 mg BSA.L<sup>-1</sup>.

<b>BSA mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>V BSA mL</b>	<b>V NaOH mL</b>
<b>0</b>	<b>0,0</b>	<b>1,0</b>
<b>10</b>	<b>0,1</b>	<b>0,9</b>
<b>30</b>	<b>0,3</b>	<b>0,7</b>
<b>50</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>
<b>80</b>	<b>0,8</b>	<b>0,2</b>
<b>100</b>	<b>1,0</b>	<b>0,0</b>

c) Dosagem

- 1 mL de solução de proteína a dosar
- 3 mL de solução AB. Cobrir com Parafilm
- Agitar, esperar 10 min. (precisos) ao abrigo da luz
- Adicionar 0,3 mL de reativo de Folin 1N. Cobrir com Parafilm
- Agitar, deixar 30 min. Ao abrigo da luz
- Efetuar a medida após 30 min. A 760 nm.

## ANEXO III

### Dosagem de Polissacarídeos - Método de DUBOIS

- REATIVOS: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95,5%    d = 1,84

Solução fenol a 5% em peso

Solução tampão fosfato de potássio a 10 mM, pH = 7

- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

a) Curva Padrão

Preparar uma série de soluções padrão de glicose de 10 a 100 mg.L<sup>-1</sup> de glicose à partir de uma solução de glicose a 100 mg.L<sup>-1</sup>

Glicose mg.L <sup>-1</sup>	V glicose mL	V tampão mL
0	0,0	1,0
10	0,1	0,9
30	0,3	0,7
50	0,5	0,5
80	0,8	0,2
100	1,0	0,0

b) Dosagem

Extração de polissacarídeos da partícula: 60 partículas, 1 mL de solução tampão (fosfato) e manter por 30 minutos no banho à 80°C.

- 1 mL de amostra

- 1 mL de solução de fenol a 5% - Agitar

- 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, adicionado rapidamente contra a superfície do líquido de maneira a se obter uma boa mistura.

- Deixar em repouso por 10 min. Ao abrigo da luz

- Agitar ao vortex e colocar em banho Maria a 25-30 °C durante 10 a 20 minutos

- Efetuar a leitura a 490 nm.

## ANEXO IV

### Determinação de Nitritos

#### - Ensaio 1

##### 1. PROCEDIMENTO - “STANDARD METHODS”

- Transferir 25 mL da amostra para balão volumétrico de 50 mL;
- Adicionar 0,5 mL do reativo de Zambelli;
- Agitar a solução e adicionar 5 mL de Hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) concentrado;
- Uma coloração amarela indica a presença de Nitritos;
- Completar o volume com água deionizada e homogeneizar a solução;
- Realizar a leitura em espectrofotômetro em comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 436 nm.

##### 2. CURVA DE CALIBRAÇÃO

- Transferir aliquotas por meio de uma microbureta relacionadas na Tabela a seguir da solução padrão de Nitritos (1 mL = 0,1 mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), para

balões volumétricos de 50 mL, preparar um branco e proceder como para a amostra:

<b>Volume da solução padrão (mL)</b>	<b>Concentração em mg de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (mg)</b>
<b>0,1</b>	<b>0,01</b>
<b>0,2</b>	<b>0,02</b>
<b>0,3</b>	<b>0,03</b>
<b>0,4</b>	<b>0,04</b>
<b>0,5</b>	<b>0,05</b>
<b>0,6</b>	<b>0,06</b>

### 3. CÁLCULO

$$\text{NO}_2^- \text{ mg/L} = (Y*1000)/V$$

Y = concentração de Nitritos (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) obtido da curva de calibração, em mg;

V = volume da amostra, em mL.

### 4. REAGENTES

- Hidróxido de Amônio concentrado;
- Reativo de Zambelli:

Transferir para copo ce becker de 1 litro, 240 mL de água destilada e 250 mL de Ácido Clorídrico concentrado. Dissolver nesta solução, em

banho-maria, 5g de Ácido Sulfanílico (Ácido 4-aminobenzeno-sulfônico,  $C_6H_7NO_3S$ ) e 7,5 g de Ácido Fênico (Fenol,  $C_6H_6O$ ).

Resfriar a solução e diluir em balão volumétrico de 1 litro completando o volume com solução saturada a frio de Cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ).

- Solução Padrão de Nitrito:

a) Solução de Estoque: Dissolver 1,5 g de Nitrito de Sódio ( $NaNO_2$ ) ou 1,95g de Nitrito de Potássio ( $KNO_2$  - 97%) em água destilada - deionizada e 1 mL de clorofórmio, diluir a 1000 mL em balão volumétrico.

b) Padronização da solução estoque de Nitrito: Transferir 25 mL de Permanganato de Potássio ( $KMnO_4$ ) 0,1 N padronizado, para erlenmeyer de 250 mL. Adicionar 25 mL de água destilada- deionizada e 5 mL Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado. Pipetar 50 mL da solução estoque de Nitrito e transferir para o erlenmeyer, de modo que a ponta da pipeta fique mergulhada na solução de Permanganato de Potássio ( $KMnO_4$ ). Agitar suavemente. Aquecer a solução à temperatura de (70 a 80 °C) e adicionar 10mL de Oxalato de Sódio ( $Na_2C_2O_4$ ) 0,1 N.

Titular com Permanganato de Potássio ( $KMnO_4$ ) 0,1 N até leve coloração rósea por 30 segundos.

A concentração, mg/L da solução estoque de Nitrito é obtida através da expressão:

$$NO_2 \text{ mg/L} = [(V * N) - 1] * 460$$

Onde:

$V_A = 25 +$  o volume de Permanganato de Potássio ( $KMnO_4$ ) padronizado gasto na titulação, em mL;

N = Normalidade do Permanganato de Potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) padronizado.

c) Solução padrão de Nitrito onde 1 ml = 0,1 mg de  $\text{NO}_2^-$ :

Transferir o volume  $V_B$  calculado a seguir, da solução estoque para um balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com água destilada - deionizada.

$$V_B = 10000/C$$

Onde:

C = concentração de Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) em mg/L da solução estoque

### **- Ensaio 2 e 3**

#### **1. PROCEDIMENTO**

Determinação através de “Test Kit” (HACH), modelo NI - 15 (cat. Nº 21820-00).

## ANEXO V

### Determinação de Nitratos

#### - Ensaio 1

##### 1. PROCEDIMENTO - “STANDARD METHODS”

- Transferir 10 mL da amostra para uma cápsula de porcelana e aquecer em chapa de aquecimento com tela de amianto até a secura;
- Resfriar e adicionar 1 mL do reativo sulfofênico;
- Agitar a solução com movimento circular da cápsula e diluir com 20 mL de água deionizada;
- Adicionar 0,5 mL de Hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) concentrado;
- Uma coloração amarela indica a presença de Nitratos;
- Transferir a solução para balão volumétrico de 50 mL;
- Completar o volume com água deionizada e homogeneizar a solução;
- Realizar leitura em espectrofotômetro em comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 410 nm.

##### 2. CURVA DE CALIBRAÇÃO

- Transferir aliquotas relacionadas na Tabela a seguir da solução padrão de Nitrato ( $1 \text{ mL} = 0,0575 \text{ mg NO}_3^-$ ) para balões volumétricos de

50mL. Completar o volume com água deionizada e homogeneizar as soluções. Realizar a leitura das soluções no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 410 nm.

<b>Volume da solução padrão (mL)</b>	<b>Concentração em mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>
<b>1</b>	<b>0,0575</b>
<b>2</b>	<b>0,1150</b>
<b>3</b>	<b>0,1725</b>
<b>4</b>	<b>0,2300</b>
<b>5</b>	<b>0,2875</b>
<b>8</b>	<b>0,4600</b>
<b>10</b>	<b>0,5750</b>

### 3. CÁLCULO

$$\text{NO}_3^- \text{ mg/L} = (Y * 1000)/V$$

Onde:

Y = concentração de Nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) obtido da curva de calibração, em mg;

V = volume da amostra, em mL.

### 4. REAGENTES

- Hidróxido de Amônio (NH<sub>4</sub>OH) concentrado;
- Reativo sulfofênico (Ácido Fenoldissulfônico): dissolver 12 g de Fenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) em 79 mL de Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrado, em banho-maria por 2 horas. Resfriar e armazenar em frasco de vidro âmbar.
- Solução Padrão de Nitrato

a) Solução estoque: dissolver 0,9370 g de Nitrato de Potássio ( $\text{KNO}_3$ ) previamente seco a  $110^\circ\text{C}$ , em água deionizada e transferir para balão volumétrico de 1 litro, completar o volume e homogeneizar a solução.

b) Solução padrão de Nitrato em que  $1 \text{ mL} = 0,0575 \text{ mg NO}_3^-$ .

Transferir 10 mL da solução estoque para uma cápsula de porcelana. Levar à secura em chapa de aquecimento com tela de amianto. Resfriar e adicionar 1 mL do reativo sulfofênico.

Agitar com um movimento circular da cápsula e adicionar 20 mL de água deionizada. Adicionar com cuidado, 10 mL de Hidróxido de Amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) concentrado. Transferir a solução para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume com água deionizada e homogeneizar a solução. 1 mL desta solução equivale a 0,0575 mg de Nitrato.

## - Ensaio 2 e 3

### 1. PROCEDIMENTO

Determinação através de “Test Kit” (HACH), modelo NI - 11 (cat. N<sup>o</sup> 1468-03).

## Determinação de Amônia

### 1. REAGENTES

- NaOH 0,5 N;
- Citrato de Sódio ( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ )
- Solução Fenol ( $C_6H_5OH$ )
- Nitroprussiato de Sódio ( $Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$ )
- NaOH 4 N
- Solução de Hipoclorito de Sódio (estoque)
- Solução Padrão Estoque de Cloreto de Amônio

### 2. PREPARO DAS SOLUÇÕES

#### a) NaOH 0,5 N

Pesar 20 g de NaOH e dissolver em 1 litro de água deionizada.

#### b) Citrato de Sódio

Dissolver 240 g de Citrato de Trisódico Dihidratado ( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ ) em cerca de 500 mL de água deionizada;

Adicionar 20 mL de NaOH 0,5 N;

Ferver até obter menos que 500 mL;

Esfriar e completar 500 mL com água deionizada;

Estocar em frasco escuro com tampa de plástico;

Estável.

c) Solução Fenol ( $C_6H_5OH$ )

Dissolver 38 g de fenol e 0,4 g de nitroprussiato de disódio bihidratado ( $Na_2 Fe (CN)_5 NO.2H_2O$ ) em 1000 mL de água deionizada;

Estocar em frasco escuro, bem fechado;

Manter em refrigerador;

Estável.

d) NaOH 4 N

Dissolver 160 g de NaOH em 1000 mL de água deionizada.

e) Solução de Hipoclorito

5 mL de solução hipoclorito 5% (solução comercial) + 95 mL de solução NaOH 0,5 N.

### 3. PROCEDIMENTO

- Transferir 35 mL da amostra para tubo de Nessler;
- Adicionar 1 mL de Solução de Citrato de Sódio e agitar;
- Adicionar 1 mL de Solução de Fenol;
- Adicionar 1 mL de Solução de Hipoclorito, agitar e tampar com papel alumínio;
- Deixar em repouso no mínimo por 3 horas em lugar escuro;
- Realizar a leitura das soluções no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 630 nm.

#### 4. CURVA DE CALIBRAÇÃO

- Solução Padrão Estoque de Cloreto de Amônio

Secar o sal ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) a  $100^\circ\text{C}$ ;

Pesar 53,5 mg do sal seco e dissolver em 100 mL de água deionizada (balão volumétrico);

Acrescentar 1 gota de clorofórmio;

Deixar em refrigerador;

Estável.

- Transferir aliquotas relacionadas na Tabela a seguir da solução padrão de Cloreto de amônio ( $0,1 \text{ mL} = 28 \mu\text{g/L NH}_3$ ) para balões volumétricos de 500mL. Completar o volume com água deionizada e homogeneizar as soluções. Realizar a leitura das soluções no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 630nm.

<b>Volume da solução padrão</b>	<b>Concentração em <math>\text{mg/L NH}_3</math></b>
<b>0,1</b>	<b>28</b>
<b>0,2</b>	<b>56</b>
<b>0,3</b>	<b>84</b>
<b>0,4</b>	<b>112</b>
<b>0,5</b>	<b>140</b>
<b>0,8</b>	<b>224</b>
<b>1,0</b>	<b>280</b>

## ANEXO VII - TABELAS

**Tabela IV.1 - Resultados de Remoção de DQO - Ensaio 1 (valores médios)**

Tempo (dias)	Eficiência de Remoção de DQO (%)	Tempo (dias)	Eficiência de Remoção de DQO (%)
1	90,79	61	70,17
2	81,08	63	79,70
3	81,86	65	67,24
5	100,00	68	100,00
10	73,47	71	100,00
13	91,09	75	88,76
15	86,01	79	55,58
17	84,36	83	77,81
19	100,00	85	100,00
21	100,00	92	100,00
23	100,00	97	88,44
27	100,00	98	89,74
28	96,48	100	68,68
34	98,17	103	78,14
35	100,00	107	84,21
37	100,00	110	66,66
39	100,00	111	86,20
43	60,59	113	87,71
45	69,15	114	93,65
49	70,35	119	93,87
52	76,70	124	93,93
54	64,09	129	89,65
56	84,66	130	88,13
58	100,00		

**Tabela IV.2 - Resultados de Remoção de Amônia - Ensaio 1 (valores médios).**

Tempo (dias)	Eficiência de Remoção de Amônia (%)	Tempo (dias)	Eficiência de Remoção de Amônia (%)
1	11,20	64	83,40
3	10,40	65	78,90
5	24,50	67	83,50
7	28,90	69	86,10
9	35,70	72	78,10
11	37,60	74	68,10
13	36,10	75	72,40
15	44,10	77	78,40
18	47,30	80	73,60
19	56,20	83	76,70
21	58,10	85	77,34
23	66,80	87	69,30
25	60,40	88	61,80
27	61,50	89	61,12
31	64,70	91	64,09
34	68,70	95	85,91
37	72,60	97	69,92
39	73,80	99	71,12
42	67,40	101	88,78
45	65,20	107	73,44
48	73,80	110	74,87
50	75,10	111	66,86
52	79,80	112	79,68
56	82,30	113	60,58
58	79,20	116	60,58
60	78,70	119	86,28
62	86,20	129	92,94

**Tabela IV.3 - Evolução do Teor de Polissacarídeos Aderido ao Suporte (valores médios) - Ensaio 1.**

<b>DIAS</b>	<b>Polissacarídeos (mg PS/g suporte)</b>
17	0,0017
19	0,0017
21	0,002
23	0,0017
25	0,0018
27	0,0019
29	0,0016
31	0,0019
35	0,0017
39	0,0016
43	0,0014
47	0,0017
49	0,0019
51	0,0019
53	0,003
55	0,0014
57	0,0027
59	0,0018
63	0,0017
64	0,0024
66	0,002
69	0,0022
71	0,0032
73	0,004
75	0,0038
77	0,0035
80	0,0039
82	0,0029
85	0,0034
89	0,0034
91	0,0032
95	0,0031
97	0,0038
100	0,0037
103	0,0032
107	0,0025
109	0,0029
111	0,0032
113	0,0028
115	0,003
118	0,004
122	0,0032
124	0,003
128	0,003

**Tabela IV.4 - Evolução do Teor de Proteína Aderido ao Suporte (valores médios) - Ensaio 1.**

<b>DIAS</b>	<b>Proteína (mg PN/g suporte)</b>
17	0,54
23	0,75
27	0,86
30	0,97
32	1,01
35	1,02
37	1,04
40	1,06
43	1,17
45	1,31
49	1,30
51	1,86
53	2,20
55	1,46
61	1,28
63	1,48
64	1,49
66	1,28
69	1,33
72	1,32
73	1,30
78	1,29
80	1,61
82	1,43
84	1,44
87	1,45
90	1,47
93	1,48
96	1,45
99	1,46
103	1,49
105	1,47
107	1,48
110	1,63
111	1,72
113	1,91
118	1,79
122	1,87
124	1,89
127	2,05
129	2,06

**Tabela IV.5 - Resultados Obtidos à Entrada da Unidade Experimental 1 - Ensaio 2 (valores médios).**

Tempo (dias)	Entrada de DQO (mg/L)	Saída de DQO (mg/L)	Eficiência da Remoção de DQO (%)
1	199,34	66,43	66,68
2	205,93	33,00	83,98
3	221,49	18,44	91,67
4	210,00	12,00	94,29
6	214,11	21,00	90,19
7	188,00	10,00	94,68
8	195,66	22,00	88,76
9	189,00	29,51	84,39
11	198,00	13,00	93,43
12	200,00	10,00	95,00
14	214,11	15,00	92,99
16	200,00	11,00	94,50
18	202,00	16,00	92,08
19	203,03	22,13	89,10
20	210,42	29,00	86,22
21	200,00	17,00	91,50
22	198,00	12,00	93,94
24	201,00	15,00	92,54
27	204,00	19,00	90,69
29	203,00	88,58	56,36
30	200,00	84,89	57,56
32	198,00	85,00	57,07
34	199,34	84,89	57,41
36	199,34	92,28	53,71
38	203,03	8,00	96,06
40	204,00	5,00	97,55
42	200,00	0,00	100,00
44	192,00	7,00	96,35
47	203,00	6,00	97,04
48	191,00	5,00	97,38

**Tabela IV.6 - Evolução do Teor de Polissacarídeos Aderido ao Suporte (valores médios) - Ensaio 2.**

<b>Tempo (dias)</b>	<b>Polissacarídeos (mg PS/g suporte)</b>
1	0,00
3	0,00
4	0,01
6	0,03
10	0,05
12	0,04
14	0,04
16	0,11
18	0,10
20	0,09
22	0,06
24	0,07
26	0,06
28	0,05
30	0,05
32	0,06
34	0,07
36	0,18
37	0,14
38	0,09
40	0,10
42	0,07
44	0,05
46	0,07
48	0,09

**Tabela IV.7 - Evolução do Teor de Proteínas Aderido ao Suporte (valores médios) - Ensaio 2.**

<b>Tempo (dias)</b>	<b>Proteína (mg PN/g suporte)</b>
<b>1</b>	<b>0,34</b>
<b>3</b>	<b>0,46</b>
<b>4</b>	<b>0,46</b>
<b>6</b>	<b>0,50</b>
<b>8</b>	<b>0,46</b>
<b>10</b>	<b>0,49</b>
<b>12</b>	<b>0,46</b>
<b>14</b>	<b>0,43</b>
<b>16</b>	<b>0,52</b>
<b>18</b>	<b>0,46</b>
<b>20</b>	<b>0,47</b>
<b>22</b>	<b>0,50</b>
<b>24</b>	<b>0,59</b>
<b>26</b>	<b>0,45</b>
<b>28</b>	<b>0,46</b>
<b>30</b>	<b>0,47</b>
<b>32</b>	<b>0,46</b>
<b>34</b>	<b>0,46</b>
<b>36</b>	<b>0,65</b>
<b>37</b>	<b>0,31</b>
<b>38</b>	<b>0,56</b>
<b>40</b>	<b>0,57</b>
<b>42</b>	<b>0,47</b>
<b>44</b>	<b>0,46</b>
<b>46</b>	<b>0,46</b>
<b>48</b>	<b>0,46</b>

**Tabela IV.8 - Resultados Obtidos à Entrada e à Saída do Biorreator de Leito Fluidizado Trifásico (valores médios) - Ensaio2.**

Tempo (dias)	N-amoniacoal - entrada (mg/L)	N-amoniacoal - saída (mg/L)	Eficiência de Remoção de Amônia (%)	N-nitrito saída (mg/L)	N-nitrato Saída (mg/L)
1	25,00	8,33	66,67	0,00	0,00
2	25,00	12,48	50,08	0,00	0,00
3	26,00	9,76	62,45	0,00	0,00
4	24,00	8,77	63,46	0,00	0,00
6	25,50	9,47	62,87	0,00	0,00
7	26,00	9,86	62,06	0,00	0,00
8	25,00	10,24	59,05	0,00	0,00
9	24,00	11,76	51,02	0,00	0,00
11	26,00	13,03	49,89	0,00	0,00
12	25,00	12,87	48,54	0,00	0,00
14	24,00	13,04	45,67	0,00	0,00
16	26,00	14,15	45,56	0,00	0,00
18	25,00	14,12	43,54	0,00	0,00
19	26,00	14,08	45,86	0,00	0,00
20	25,00	13,82	44,71	0,00	0,00
21	24,00	13,62	43,25	0,00	0,00
22	26,00	14,08	45,86	0,00	0,00
24	25,00	14,00	44,00	0,00	0,00
27	25,00	13,54	45,86	0,00	0,00
29	35,00	23,65	32,42	0,02	3,00
30	40,00	31,66	20,85	0,03	3,00
32	46,00	37,26	19,00	0,05	4,00
34	50,00	42,06	15,89	0,02	3,00
36	54,00	46,13	14,58	0,04	2,50
38	26,00	17,57	32,42	0,05	7,00
40	26,09	17,06	34,61	0,80	8,00
42	26,26	14,21	45,87	1,50	9,00
44	26,50	8,12	69,35	0,40	12,00
47	25,79	0,96	96,26	3,75	15,00
48	27,44	0,34	98,76	2,70	23,00

**Tabela IV.9 - Resultados Obtidos à Entrada e à Saída do Tanque para a Desnitrificação (valores médios) - Ensaio 2.**

Tempo (dias)	N-nitrito entrada (mg/L)	N-nitrito saída (mg/L)	N-nitrato entrada (mg/L)	N-nitrato saída (mg/L)
1	0,00	0,00	0,0	0,0
2	0,00	0,00	0,0	0,0
3	0,00	0,00	0,0	0,0
4	0,00	0,00	0,0	0,0
6	0,00	0,00	0,0	0,0
7	0,00	0,00	0,0	0,0
8	0,00	0,00	0,0	0,0
9	0,00	0,00	0,0	0,0
11	0,00	0,00	0,0	0,0
12	0,00	0,00	0,0	0,0
14	0,00	0,00	0,0	0,0
16	0,00	0,00	0,0	0,0
18	0,00	0,00	0,0	0,0
19	0,00	0,00	0,0	0,0
20	0,00	0,00	0,0	0,0
21	0,00	0,00	0,0	0,0
22	0,00	0,00	0,0	0,0
24	0,00	0,00	0,0	0,0
27	0,00	0,00	0,0	0,0
29	0,02	0,02	3,0	3,0
30	0,03	0,04	3,0	3,0
32	0,05	0,05	4,0	4,0
34	0,02	0,03	3,0	3,0
36	0,04	0,05	2,5	2,5
38	0,05	0,05	7,0	7,0
40	0,80	1,70	8,0	8,0
42	1,50	1,20	9,0	8,0
44	0,40	0,85	12,0	12,0
47	3,75	1,80	15,0	15,0
48	2,70	3,75	23,0	23,0

**Tabela IV.10 - Resultados Obtidos Durante o Processo de Nitrificação (valores médios) - Ensaio 3.**

<b>Tempo (dias)</b>	<b>Entrada de DQO (mg/L)</b>	<b>Saída de DQO (mg/L)</b>	<b>Eficiência de Remoção de DQO (%)</b>
1	210,42	47,98	77,20
3	210,42	40,59	80,71
5	232,57	99,66	57,15
6	236,27	84,90	64,07
8	232,57	25,83	88,90
10	228,88	25,83	88,72
12	210,42	7,37	96,50
13	203,04	0,00	100,00
15	195,66	0,00	100,00
18	199,35	0,00	100,00
20	203,04	3,67	98,19
23	195,66	0,00	100,00
25	206,73	7,37	96,44
27	191,96	0,00	100,00
29	199,35	0,00	100,00
32	191,96	0,00	100,00
34	188,27	0,00	100,00
36	206,73	7,37	96,44
38	195,66	0,00	100,00
41	199,35	3,67	98,16
43	214,12	7,37	96,56
45	191,96	0,00	100,00
48	184,58	0,00	100,00
50	188,27	0,00	100,00

**Tabela IV.11 - Evolução do Teor de Polissacarídeos Aderido ao Suporte (valores médios) - Ensaio 3.**

Tempo (dias)	Polissacarídeos (mg PS/g suporte)
1	0,06
3	0,07
5	0,07
7	0,07
9	0,07
11	0,07
13	0,10
15	0,04
17	0,04
19	0,08
21	0,12
23	0,10
25	0,08
28	0,06
30	0,08
32	0,07
35	0,18
37	0,11
39	0,12
41	0,13
44	0,12
46	0,12
48	0,12

**Tabela IV.12 - Evolução do Teor de Proteínas Aderido ao Suporte (valores médios) - Ensaio 3.**

<b>Tempo (dias)</b>	<b>Proteína (mg proteína/g suporte)</b>
<b>1</b>	<b>0,43</b>
<b>3</b>	<b>0,44</b>
<b>5</b>	<b>0,46</b>
<b>7</b>	<b>0,47</b>
<b>9</b>	<b>0,49</b>
<b>11</b>	<b>0,48</b>
<b>13</b>	<b>0,50</b>
<b>15</b>	<b>0,50</b>
<b>17</b>	<b>0,51</b>
<b>19</b>	<b>0,42</b>
<b>21</b>	<b>0,42</b>
<b>23</b>	<b>0,40</b>
<b>25</b>	<b>0,58</b>
<b>28</b>	<b>0,59</b>
<b>30</b>	<b>0,44</b>
<b>32</b>	<b>0,42</b>
<b>35</b>	<b>0,42</b>
<b>37</b>	<b>0,45</b>
<b>39</b>	<b>0,46</b>
<b>41</b>	<b>0,47</b>
<b>44</b>	<b>0,51</b>
<b>46</b>	<b>0,47</b>
<b>48</b>	<b>0,45</b>
<b>50</b>	<b>0,50</b>

**Tabela IV.13 - Resultados Obtidos Durante o Processo de Nitrificação (valores médios) - Ensaio 3.**

<b>Tempo (dias)</b>	<b>N-Amoniacal entrada (mg/L)</b>	<b>N-Amoniacal saída (mg/L)</b>	<b>Eficiência de Remoção Amônia (%)</b>	<b>N-Nitrito saída (mg/L)</b>	<b>N-Nitrato saída (mg/L)</b>
1	27,00	0,17	99,36	5,00	21,00
3	25,00	0,32	98,74	1,20	15,00
5	25,50	0,34	98,65	1,40	16,00
6	26,00	0,21	99,20	1,30	17,00
8	26,50	0,27	98,98	6,00	18,00
10	27,00	0,00	100,00	5,43	19,00
12	27,00	0,58	97,85	3,00	20,00
13	26,70	1,30	95,13	2,25	20,00
15	26,00	0,78	97,00	2,00	20,00
17	25,00	0,50	98,00	1,75	21,00
19	27,00	0,49	98,20	2,25	22,00
21	27,00	1,89	93,00	2,20	21,00
23	25,00	0,50	98,00	1,00	23,00
25	24,90	0,51	97,95	0,02	22,00
27	27,10	1,16	95,71	0,02	24,00
29	25,50	0,83	96,74	0,08	24,00
32	26,00	1,02	96,07	0,04	23,50
34	25,50	0,92	96,39	0,06	23,50
36	25,00	0,58	97,68	0,02	24,00
38	25,60	0,42	98,35	0,04	24,50
41	25,00	0,67	97,32	0,02	23,00
43	25,30	0,94	96,28	0,08	23,00
45	25,50	0,26	99,00	0,02	24,50
48	26,00	0,09	99,63	0,02	25,00
50	25,70	0,00	100,00	0,04	25,00

**Tabela IV.14 - Resultados de Eficiência de Remoção de DQO Durante o Processo de Desnitrificação (valores médios) - Ensaio 3.**

<b>Tempo (dias)</b>	<b>Entrada de DQO (mg/L)</b>	<b>Saída de DQO (mg/L)</b>	<b>Eficiência de Remoção de DQO (%)</b>
1	47,98	44,29	7,70
3	40,59	40,59	0,00
5	99,66	51,67	48,16
6	84,90	29,52	65,23
8	254,73	199,35	21,74
10	258,42	210,42	18,57
12	265,80	243,65	8,33
13	254,73	206,73	18,84
15	258,42	191,96	25,72
18	265,80	199,35	25,00
20	291,65	232,57	20,25
23	155,04	107,05	30,96
25	151,35	103,36	31,71
27	147,66	51,67	65,01
29	155,04	40,59	73,82
32	158,74	36,90	76,75
34	147,66	44,29	70,01
36	166,12	51,67	68,90
38	173,50	59,05	65,96
41	162,43	51,67	68,19
43	158,74	40,59	74,43
45	166,12	14,75	91,12
48	147,66	25,83	82,51
50	158,74	18,44	88,38

**Tabela IV.15 - Resultados Obtidos Durante o Processo de Desnitrificação (valores médios) - Ensaio 3.**

<b>Tempo (dias)</b>	<b>N-Nitrito entrada (mg/L)</b>	<b>N-Nitrito saída (mg/L)</b>	<b>N-Nitrato entrada (mg/L)</b>	<b>N-Nitrato saída (mg/L)</b>
1	5,00	9,40	21,0	20,0
3	1,20	1,20	15,0	15,0
5	1,40	0,60	16,0	14,0
6	1,30	1,60	17,0	16,0
8	6,00	0,15	18,0	0,0
10	5,43	0,00	19,0	0,0
12	3,00	0,09	20,0	0,0
13	2,25	0,08	20,0	1,0
15	2,00	0,00	20,0	0,5
17	1,75	0,20	21,0	1,0
19	2,25	0,15	22,0	3,0
21	2,20	0,08	21,0	0,0
23	1,00	0,00	23,0	0,0
25	0,02	0,00	22,0	1,5
27	0,02	0,00	24,0	1,0
29	0,08	0,00	24,0	0,5
32	0,04	0,02	23,5	0,0
34	0,06	0,00	23,5	0,5
36	0,02	0,00	24,0	0,5
38	0,04	0,00	24,5	0,0
41	0,02	0,00	23,0	0,5
43	0,08	0,02	23,0	0,0
45	0,02	0,00	24,5	0,0
48	0,02	0,00	25,0	0,0
50	0,04	0,00	25,0	0,0