

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

RAPHAEL AUGUSTO FERREIRA GATTI

**INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO TDH E DA TAXA RECIRCULAÇÃO
NO COMPORTAMENTO DE REATORES ANAERÓBIO E AERÓBIO
DE LEITO FIXO SEGUIDOS DE FILTRO PERCOLADOR NA
REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA
2017

RAPHAEL AUGUSTO FERREIRA GATTI

**INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO TDH E DA TAXA RECIRCULAÇÃO
NO COMPORTAMENTO DE REATORES ANAERÓBIO E AERÓBIO
DE LEITO FIXO SEGUIDOS DE FILTRO PERCOLADOR NA
REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Curitiba, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Karina Querne de Carvalho

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Cristiane Kreutz

CURITIBA
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

G263i Gatti, Raphael Augusto Ferreira
2017 Influência da variação do TDH e da taxa de recirculação
no comportamento de reatores sequenciais anaeróbio
e aeróbio de leito fixo e filtro percolador na remoção
de nitrogênio e fósforo /.-- 2017.
116 f.: il.; 30 cm.

Texto em português, com resumo em inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2017.
Bibliografia: p. 99-116.

1. Tecnologia ambiental - Dissertações. 2. Adsorção.
3. Esgotos - Purificação - Remoção de nutrientes. 4.
Reatores químicos. 5. Águas residuais - Tratamento. 6.
Cerâmica (Tecnologia). I. Carvalho, Karina Querne de.
II. Kreutz, Cristiane. III. Universidade Tecnológica
Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Ciência
e Tecnologia Ambiental. IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 363.7

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba

TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação nº 074

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO TDH E DA TAXA DE
RECIRCULAÇÃO NO COMPORTAMENTO DE REATORES ANAERÓBIO E
AERÓBIO DE LEITO FIXO SEGUIDOS DE FILTRO PERCOLADOR NA
REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO

Por

RAPHAEL AUGUSTO FERREIRA GATTI

Dissertação apresentada às 14 horas do dia 13 de fevereiro de 2017, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, na área de concentração Tecnologias e Processos Ambientais, linha de pesquisa Avaliação de Bacias Hidrográficas, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Banca examinadora:

Prof.ª Dr.ª Karina Querne de Carvalho Passig (Orientadora)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Prof.ª Dr.ª Cristiane Kreutz (Coorientadora)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR-CM

Prof. Dr. Fernando Hermes Passig
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Prof.ª Dr.ª Jeanette Beber de Souza
Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO

Visto da Coordenação:

Prof. Dr. Fernando Hermes Passig
Coordenador do PPGCTA

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa”

Eu dedico este trabalho as pessoas que estiveram do meu lado
todo tempo, me apoiando e me dando força para nunca
desistir. A minha mãe Maria e avó Mercedes, aos meus
irmãos Kelly e André e ao meu marido Gabriel.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, eu agradeço a Deus a cima de tudo, que sempre esteve comigo, me dando força para nunca desistir e seguir em frente, por mais difícil que pareceu ao longo desta caminhada.

A minha mãe, Maria José Ferreira Gatti e irmã, Kelly Christine Ferreira Gatti, que estavam e sempre estarão comigo, me apoiando e animando. Me dando cada dia mais carinho e amor. Por estarem comigo sempre e por nunca me deixarem, por me ajudar a todo instante sem pestanejar.

Ao meu marido, meu amor e minha vida, Gabriel de Carvalho Ferreira, que foi muito além de marido, foi e é meu parceiro e amigo. Me aguentando nas horas, me apoiando quando eu queria desistir e me dando força para seguir em frente sempre. Com ele, minha vida ganhou rumo e sem ele não conseguiria nada. Te amo muito!

A minha orientadora Karina Querne de Carvalho e a minha co-orientadora Cristiane Kreutz pelos puxões de orelha, pela ajuda, pelo todo apoio e por estarem comigo sempre me ouvindo e me ajudando. São mais que orientadoras, são amigas que vou levar para sempre comigo.

Aos membros da banca, Professor Fernando Hermes Passig e Professoras Lucila Adriani Coral e Jeanette Beber de Souza, por suas correções e colaborações, para a melhoria do trabalho final.

A ajuda da Professora Adriana Nerers de Lima na estatística e por sempre me responder todos os questionamentos, não medindo esforços para solucionar minhas dúvidas; e ao Laboratorista Gustavo Macioski em relação à remoção de fósforo.

Aos meus amigos/irmãos que trago desde a época da faculdade Daiane Cristina de Freitas, Débora de Mello, Mariana Irene Hoppen, Aldria Diana Belini, Ellen Caroline Baettker e Jéssica Luiza Bueno Trevizani, que estavam sempre comigo, dando força, ajudando em tudo, sempre que precisava, minha família em Curitiba.

A todos os colegas de laboratório pela amizade, pela ajuda e companhia nesta caminhada de mestrado.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Curitiba, pela infra-estrutura e espaço físico cedido e à CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

E por fim, obrigado a todos que de forma direta ou indireta colaboraram para a realização da pesquisa. A todos, meu muito obrigado!

“É melhor acender uma pequenina vela do que maldizer a escuridão”

Confúcio (551 a.C. – 479 a.C)

RESUMO

GATTI, R. A. F. **Influência da variação do TDH e da taxa de recirculação no comportamento de reatores sequenciais anaeróbio e aeróbio de leito fixo e filtro percolador na remoção de nitrogênio e fósforo.** 2017. 116 f. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Com o aumento da população e o lançamento indevido de esgotos sanitários sem tratamento adequado, há aumento das cargas carbonáceas, nitrogenadas e fosforadas que pode acarretar na eutrofização de corpos hídricos. Há vários processos de tratamento, mas, a aplicação dos processos biológicos, na maioria dos casos, é a alternativa mais viável no Brasil. Porém, tem-se a necessidade de pós-tratamento, principalmente para remoção de nitrogênio e fósforo para alcançar os limites estabelecidos na legislação ambiental vigente. O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento de um sistema composto por reator anaeróbio (20 L), seguido de reator aeróbio (19 L), preenchidos com anéis corrugados de Policloreto de Polivinila (PVC) como leito fixo, seguido de coluna de adsorção (16 L) preenchida com cerâmica vermelha. O sistema foi submetido à variação do tempo de detenção hidráulica (TDH) e da taxa de recirculação (R) e operado em série com escoamento ascendente e fluxo contínuo. Foram testadas as razões de recirculação de 150, 100 e 50% e os TDHs de 5, 7 e 9 h, com vazão de aeração constante de 10 L min^{-1} . Na avaliação do sistema, foram determinados temperatura do líquido, pH, alcalinidade total e a bicarbonato, ácidos voláteis, oxigênio dissolvido (OD), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e fósforo total. As eficiências de remoção alcançadas pelo sistema foram de - 98, 98 e 99% para DQO em amostras brutas, 96, 89 e 87% para NTK e 78, 82 e 77% para fósforo, quando operado com taxas de recirculação de 150, 100 e 50%, respectivamente. Em relação à variação do TDH em 9, 7 e 5 h, as eficiências de remoção obtidas foram de 86, 96 e 98% para DQO de amostras brutas, 90, 93 e 94% para NTK e 74, 89 e 95% para fósforo total, respectivamente. Com os resultados obtidos, foi possível concluir que a melhor condição operacional foi com razão de recirculação de 150% e TDH de 5 h. Com a análise estatística, por meio do delineamento composto central rotacional (DCCR) e da desejabilidade, pode-se obter a condição ótima de operação com TDH de 5 h e taxa de recirculação de 123%. Também foi possível validar os modelos estatísticos para nitrificação, desnitrificação, remoção de nitrogênio total e remoção de fósforo para as condições operacionais avaliadas.

Palavras-chaves: Reator sequencial. Remoção de nutrientes. Adsorção de fósforo. Cerâmica vermelha. Delineamento composto central rotacional.

ABSTRACT

GATTI, R. A. F. **Influence of variation of HRT and the recirculation rate on the behavior of sequential anaerobic and aerobic fixed bed reactors and percolator filter in the removal of nitrogen and phosphorus.** 2017. 116 p Masters (Postgraduate in Environmental Science and Technology) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

With the increase of the population and the undue discharge of sanitary sewage without adequate treatment, there is an increase of the carbonaceous, nitrogenous and phosphorus loads which can lead to the eutrophication of water bodies. There are several treatment processes, but the application of biological processes, in most of cases, is the most viable alternative in Brazil. However, there is a need for post-treatment, mainly for the removal of nitrogen and phosphorus in order to achieve the standards established in the current environmental legislation. The objective of this work is to evaluate the behavior of a system composed by an anaerobic reactor (20 L), followed by an aerobic reactor (19 L), filled with corrugated rings of Polyvinyl chloride (PVC) as the fixed bed, followed by a trickling filter (16 L) filled with red clay. The system was subjected to the variation of the hydraulic retention time (HRT) and the recirculation rate (R), operated in series with upflow and continuous flow. Recirculation ratios of 150, 100 and 50% and HRT of 5, 7 and 9 h with constant aeration flow rate of 10 L min^{-1} were tested. For the evaluation of the system, were determined the liquid temperature, pH, total and bicarbonate alkalinity, volatile acids, dissolved oxygen (OD), chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), total Kjeldahl nitrogen (TKN), ammoniacal nitrogen, nitrite, nitrate and total phosphorus. The removal efficiencies achieved by the system were - 98, 98 and 99% to the raw COD, 96, 89 and 87% to TKN and 78, 82 and 77% to phosphorus, when operated with recirculation rates of 150, 100 and 50%, respectively. Regarding the HRT variation in 5, 7 and 9 h, the removal efficiencies obtained were 86, 96 and 98% to the raw COD, 90, 93 and 94% to NTK and 74, 89 and 95 % to total phosphorus, respectively. With the results obtained, it was possible to conclude that the best operational condition was with recirculation ratio of 150% and HRT of 5 h. With the statistical analysis, by means of the central composite rotational design (CCRD) and the desirability, it was possible to obtain the optimal condition of operation with HRT of 5 h and recirculation rate of 123%. It was also possible to validate the statistical models for nitrification, denitrification, total nitrogen removal and phosphorus removal to the operational conditions evaluated.

Keywords: Sequential reactor. Removal of nutrients. Phosphorus adsorption. Red clay. Central Composite Rotational Design.

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Valores de concentrações e características dos esgotos domésticos.	16
Tabela 2 - Caracterização geral dos sistemas de tratamento de esgoto no ano de 2013.	17
Tabela 3 – Padrões de qualidade para cada composto nitrogenado de acordo com o enquadramento de cada água.	26
Tabela 4 - Estudos de caso com remoção de nitrogênio de esgoto sanitário.	32
Tabela 5 - Valores máximos de lançamento para fósforo de acordo com cada classe.	38
Tabela 6 – Estudos de caso para remoção de fósforo do esgoto sanitário.	38
Tabela 7 - Resumo dos parâmetros operacionais de sistemas combinados anaeróbio- aeróbios.	41
Tabela 8 - Caracterização físico-química dos lodos de inóculo dos reatores anaeróbio e aeróbio.	45
Tabela 9 - Composição do esgoto sanitário sintético.	46
Tabela 10 - Etapas de operação do sistema reatores anaeróbio-aeróbio - coluna de adsorção.	47
Tabela 11 - Parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização do substrato e do efluente dos reatores anaeróbio e aeróbio e da coluna de adsorção.	48
Tabela 12 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento.	50
Tabela 13 - Matriz do delineamento experimental.	50
Tabela 14 - Resultados da caracterização físico-química do esgoto sintético.	53
Tabela 15 - Estatística descritiva do monitoramento físico-químico na Etapa I.	57
Tabela 16 – Estatística descritiva do monitoramento físico-químico na Etapa I.	63
Tabela 17 - Eficiências médias de remoção referente as diferentes razões de recirculação aplicadas.	71
Tabela 18 - Estatística descritiva do monitoramento físico-químico na Etapa II.	73
Tabela 19 – Estatística descritiva do monitoramento físico-químico na Etapa II.	79
Tabela 20 - Eficiências médias de remoção referente as diferentes razões de recirculação aplicadas.	86
Tabela 21 – Resultado do Delineamento experimental e variáveis respostas.	88
Tabela 22 - Efeitos estimados para remoção de nitrogênio e fósforo.	89
Tabela 23 - Análise de variância para nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total e de fósforo.	91
Tabela 24 - Modelos matemáticos e coeficientes de determinação (R^2) dos modelos ajustados.	91
Tabela 25 - Valores preditos calculados no modelo encontrado.	98

Índice de Figuras

Figura 1 - Etapas da digestão anaeróbia.....	18
Figura 2 - Processos biológicos para remoção de nitrogênio.....	21
Figura 3 - Representação das vias metabólicas do processo Sharon.	27
Figura 4 - Desenho esquemático do ciclo do nitrogênio com ênfase no processo Anammox.	29
Figura 5 - Competição bacteriana de oxigênio e nitrito em um reator Canon.	30
Figura 6 - (a) Representação esquemática do sistema de tratamento; (b) Imagem do sistema. Medidas em cm	43
Figura 7 - Resultados dos parâmetros (a) TL, (b) pH, (c) OD, (d) AB, (e) AT e (f) AV analisados no TDH de 14 h para as vazões de recirculação 50%, 100% e 150%.	58
Figura 8 - Resultados dos parâmetros: (a) DQO amostras brutas, (b) DQO amostras filtradas, (c) NTK, (d) N-amoniacal, (e) Nitrito, (f) Nitrato e (g) Fósforo analisados no TDH de 14 h para as vazões de recirculação 50%, 100% e 150%.	65
Figura 9 - Resultados dos parâmetros (a) TL, (b) pH, (c) OD, (d) AB, (e) AT e (f) AV analisados nos TDH de 5, 7 e 9 h para a vazão de recirculação 100%.....	75
Figura 10 - Resultados dos parâmetros (a) DQO amostras brutas, (b) DQO amostras filtradas, (c) NTK, (d) N-amoniacal, (e) Nitrito, (f) Nitrato e (g) Fósforo analisados nos TDH de 5, 7, e 9 h para a vazão de recirculação de 100%.	81
Figura 11 - Gráficos de Pareto para (a) nitrificação; (b) desnitrificação; (c) remoção de nitrogênio total; (d) remoção de fósforo.	90
Figura 12 - Gráficos dos resíduos pelos números de ensaios e da probabilidade normal dos resíduos para (a) nitrificação; (b) desnitrificação; (c) remoção de nitrogênio total; (d) remoção de fósforo.	93
Figura 13 - Superfícies de respostas e curvas de nível para (a) nitrificação; (b) desnitrificação; (c) remoção de nitrogênio total; (d) remoção de fósforo.....	95
Figura 14 - Análise da desejabilidade para obtenção da condição ótima.	97

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 ESGOTOS SANITÁRIOS	16
3.2 DIGESTÃO ANAERÓBIA	17
3.2.1 Fatores intervenientes na digestão anaeróbia	19
3.3 DIGESTÃO AERÓBIA	20
3.4 REMOÇÃO DE NITROGÊNIO	20
3.4.1 Amonificação	21
3.4.2. Nitrificação	22
3.4.3 Desnitrificação	23
3.4.3 Fatores Intervenientes nos Processos de Nitrificação e Desnitrificação	24
3.4.4 Processos de Remoção de Nitrogênio	26
3.4.5 Remoção de Nitrogênio: Estudos de Caso	32
3.5 REMOÇÃO DE FÓSFORO	33
3.5.1 Remoção Biológica	34
3.5.2 Remoção Química	36
3.5.3 Fatores Intervenientes no Processo de Remoção do Fósforo	37
3.5.4 Remoção de Fósforo: Estudo de Caso	38
3.6 REATORES SEQUENCIAIS ANAERÓBIO-AERÓBIO DE LEITO FIXO	40
4 MATERIAL E MÉTODOS	42
4.1 SISTEMA DE TRATAMENTO	42
4.2 CARACTERÍSTICAS DO INÓCULO	45
4.3 SUBSTRATO	46
4.4 ETAPAS DE OPERAÇÃO DO SISTEMA	46
4.5 MONITORAMENTO DO SISTEMA	48
4.2 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ESGOTO SINTÉTICO	52
5.2 INFLUÊNCIA DA TAXA DE RECIRCULAÇÃO NO DESEMPENHO DO REATOR QUANTO À REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO	56
5.2.1 Operação do Reator na etapa I	56
5.2.2 Considerações Finais	71
5.3 INFLUÊNCIA DO TDH NO DESEMPENHO DO REATOR QUANTO À REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO	72
5.3.1 Operação do Reator na etapa II	72
5.3.2 Considerações Finais	87
5.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DO COMPORTAMENTO DO REATOR NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO COM APLICAÇÃO DO DCCR ..	88
5.4.1 Análise dos Efeitos das Variáveis e Significância dos Fatores na Remoção de Nitrogênio e Fósforo	88
5.4.2 Validação dos Modelos	96
6. CONCLUSÕES	99
REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

A composição dos esgotos sanitários pode mudar principalmente devido ao uso que se fez da água, mas fatores como clima, situação econômica e os hábitos da população influenciam sua composição. Os esgotos sanitários são basicamente compostos de carboidratos (glucose, frutose), restos orgânicos (alimento e rejeitos humanos) e nutrientes (nitrogênio e fósforo) (JORDÃO e PESSÔA, 2009).

Nitrogênio e fósforo são nutrientes fundamentais para o desenvolvimento das plantas e, por isso são muitos utilizados na agricultura. Mas o grande problema é quando estes nutrientes são descartados nos corpos hídricos em altas concentrações, o que acarreta no desequilíbrio do meio aquático e na proliferação das algas, processo conhecido como eutrofização.

As formas nitrogenadas encontradas nos corpos hídricos são nitrogênio molecular (N_2), nitrogênio orgânico (dissolvido e em suspensão), amônia, nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). O fósforo pode ser verificado na forma de fosfatos orgânicos, ortofosfatos e polifosfatos, sendo esta última forma considerada de menor relevância por ser convertida em ortofosfatos através da hidrólise (CHERNICHARO, 2006; SPERLING, 2006).

Estudos com processos biológicos tem sido realizado para avaliar a remoção destes nutrientes a fim de atender os padrões dispostos na legislação ambiental vigente, visando simplicidade operacional e melhor relação custo/benefício.

Dentre estes processos destacam-se os reatores anaeróbios que possuem vantagens como remoção de matéria orgânica em termos de DQO de até 70%, baixo custo de energia em relação a reatores aeróbios convencionais, menor produção de lodo e menor requerimento por área de implantação (LIER et al., 2008; WEBER, 2006). Contudo, para Chernicharo (1996) e Lier et al. (2008) estes sistemas possuem algumas desvantagens como geração de maus odores (H_2S e CH_4), sensibilidade dos microrganismos a mudanças hidráulicas e orgânicas e à variação de pH, temperatura e presença de substâncias tóxicas, além de longo período de partida no início do tratamento. Daí a necessidade de unidade de pós-tratamento para o efluente anaeróbio.

Os reatores aeróbios possuem como vantagens a maior remoção de matéria orgânica (aproximadamente 90% em termos de DQO), remoção de nutrientes, não geração de maus odores e rápida partida do sistema. Por outro lado, estes reatores têm maior custo de instalação, manutenção e operação devido à demanda por aeração, não tem capacidade de

suportar variações de cargas hidráulicas e orgânicas, geram maior quantidade de lodo, dentre outras desvantagens (CHERNICHARO, 2006; SPERLING, 2006).

A utilização de processos combinados (anaeróbio-aeróbio) é vantajosa por apresentar menor produção de lodo biológico, baixo custo de implantação, operação e manutenção, diminuição da demanda de oxigênio, possibilidade de lançamento de efluente com qualidade para atendimento dos padrões estabelecidos nas Resoluções 357 (BRASIL, 2005) e 430 (BRASIL, 2011) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), melhoria dos processos de nitrificação e desnitrificação, dentre outros (ABREU e ZAIAT, 2008; FOCO e NOUR, 2014; OLIVEIRA NETTO, 2007). Porém devido a limitação destes sistemas quanto à fósforo, há necessidade de complementação com tratamento terciário, como por exemplo a adsorção.

De acordo com Anfruns et al. (2011) a adsorção é um processo em que o fluido ao ser tratado passa por um meio em que o adsorvido se adere à superfície do adsorvente. Para Kandasamy et al. (2008) adsorção é um processo entre o adsorvente e o adsorbato, resultante da interação da força de Van der Waals e eletrostáticas.

Neste contexto, a remoção de nitrogênio e fósforo foi avaliada em um sistema composto por reatores sequenciais anaeróbio-aeróbio seguidos de coluna de adsorção, operados com recirculação da fase líquida e submetidos à variação do tempo de detenção hidráulica (TDH) e da taxa de recirculação (R).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o comportamento de um sistema composto por reatores sequenciais anaeróbio-aeróbio de leito fixo (RAALF) seguidos de uma coluna de adsorção, submetidos à variação do tempo de detenção hidráulica (TDH) e da taxa de recirculação (R), quanto à remoção de nitrogênio e fósforo de esgoto sanitário.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar o estado de equilíbrio dinâmico aparente (EEDA) do RAALF, por meio de determinação de parâmetros físico-químicos;
- Analisar a eficiência de remoção de carbono, nitrogênio e fósforo em diferentes condições operacionais;
- Avaliar a influência da taxa de recirculação no desempenho dos reatores e da coluna de adsorção quanto à remoção de nitrogênio e fósforo e;
- Avaliar a influência do TDH no desempenho dos reatores e da coluna de adsorção quanto à remoção de nitrogênio e fósforo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado detalhamento sobre composição dos esgotos sanitários, digestão anaeróbia e aeróbia e seus respectivos fatores intervenientes, remoção dos nutrientes nitrogênio e fósforo, fatores intervenientes nos processos de nitrificação e desnitrificação e a remoção de fósforo em reatores anaeróbio-aeróbio de leito fixo.

3.1 ESGOTOS SANITÁRIOS

Para Jordão e Pessôa (2011) os esgotos sanitários são caracterizados como despejos provenientes de uso doméstico, comercial, industrial, agrícola, infiltração superficial e demais efluentes sanitários. Os esgotos sanitários são basicamente compostos de carboidratos (glucose, frutose), restos orgânicos (alimentos e rejeitos humanos) e nutrientes (nitrogênio, fósforo).

A composição dos esgotos sanitários pode variar com os costumes da população que por sua vez variam ao longo dos anos e com o clima. De acordo com Metcalf e Eddy (2005) os esgotos sanitários podem ser classificados em forte, médio e fraco em função das características apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de concentrações e características dos esgotos domésticos.

Parâmetros	Forte (mg L ⁻¹)	Médio (mg L ⁻¹)	Fraco (mg L ⁻¹)
DBO	350	190	110
DQO	1000	500	250
NTK	85	40	20
Namon	50	25	12
ST	1200	700	350
STF	525	300	145
STV	325	200	105
SST	350	220	100
SSF	75	55	20
SSV	275	165	80

Legenda: DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NTK – Nitrogênio Total Kjeldahl; Namon – Nitrogênio Amoniacal; ST – Sólidos Totais; STF – Sólidos Totais Fixos; STV – Sólidos Totais Voláteis; SST – Sólidos Suspensos Totais; SSF – Sólidos Suspensos Fixos; SSV – Sólidos Suspensos Voláteis.

Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy (2005).

No Brasil dados sobre saneamento básico são publicados anualmente no Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento, como para o ano de 2013 que estão apresentados na Tabela 2 (SNIS, 2013).

Tabela 2 - Caracterização geral dos sistemas de tratamento de esgoto no ano de 2013.

Informação	Unidade	Valor
População atendida com esgotamento sanitário	hab.	94.335.251
Quantidade de ligações de esgoto	unid.	26.398.494
Quantidade de economias residenciais ativas	unid.	29.629.490
Extensão da rede de esgotos	Km	267.329
Volume de esgoto coletado	mil m ³	5.222.459
Volume de esgoto tratado	mil m ³	3.579.335

FONTE: Adaptado do Sistema Nacional de Informações Sobre o Saneamento (2013).

Ao relacionar com os dados populacionais do IBGE de 2013 (200,4 milhões de habitantes), nota-se que o atendimento de esgotos sanitários não atinge 100% da população, ou seja, mais de 105,6 milhões de habitantes despejam seus dejetos nos corpos hídricos ou solos sem qualquer tratamento.

Em suma, estudos na área de saneamento são importantes para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de esgotos sanitários, com custo acessível e possibilidade de implantação em regiões carentes e distantes de centros urbanos. Dentre estes estudos merecem destaque os processos de tratamento biológicos que envolvem digestão anaeróbia e digestão aeróbia.

3.2 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é descrita como um processo que envolve reações bioquímicas, dentre elas a hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Figura 1), na qual microrganismos transformam a matéria orgânica em produtos como metano, compostos inorgânicos como amônia, dióxido de carbono, sulfetos e fosfatos na ausência do oxigênio livre (SPEECE 1996; VAN HAANDEL E LETTINGA, 1994).

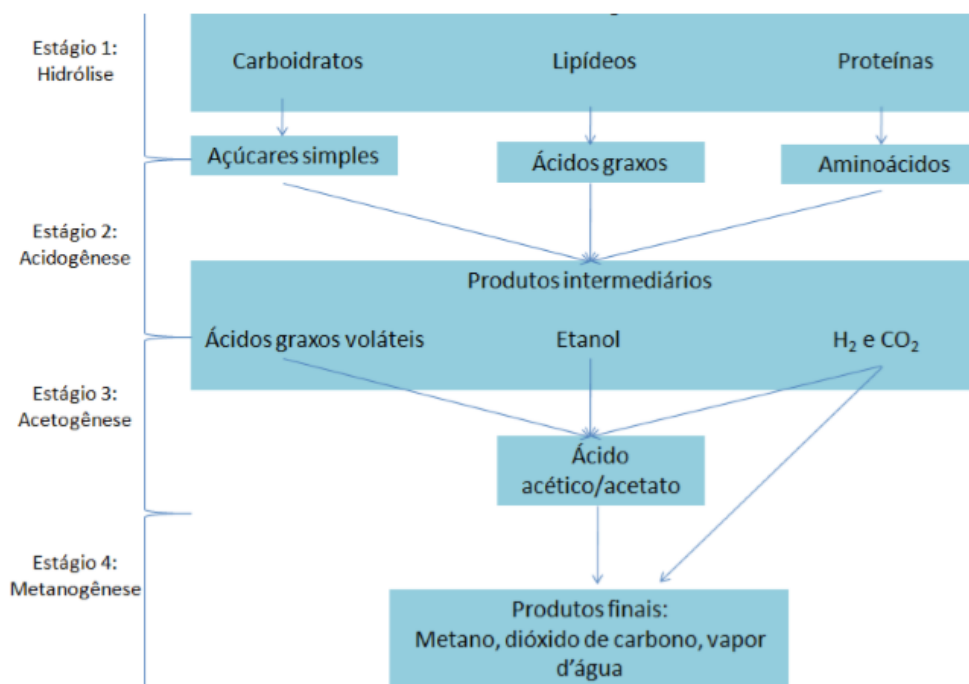


Figura 1 - Etapas da digestão anaeróbia.
FONTE: Adaptado de Speece (1996)

Ainda de acordo com Van Haandel e Lettinga (1994) condições ambientais como pH, temperatura, toxicidade, alcalinidade e concentração de ácidos voláteis devem apresentar equilíbrio no ambiente, pois interferem diretamente no metabolismo microbiano, responsável pela degradação de compostos.

A digestão anaeróbia possui vantagens em relação ao processo aeróbio, tais como menor consumo de energia, menor produção de lodo, possibilidade de aproveitamento do metano produzido e capacidade de suportar variação de carga afluenta (SPERLING, 2006; CHERNICHARO, 2006).

Por outro lado, este processo possui desvantagens como início lento de operação do tratamento, o lodo resultante do tratamento apresenta DQO remanescente de até 30% e lançamento de efluente com características que não atendem aos padrões exigidos na legislação vigente, como para os nutrientes nitrogênio e fósforo. Na Resolução Conama 430 (BRASIL, 2011) são normatizadas concentração de nitrogênio amoniacal de 20 mg L⁻¹.

As etapas componentes do processo de digestão anaeróbia podem ser influenciadas por pH, temperatura, matéria carbonácea, nutrientes, alcalinidade, ácidos voláteis, dentre outros.

3.2.1 Fatores intervenientes na digestão anaeróbia

De acordo com Santana (2002) o pH é um dos fatores que influencia na digestão anaeróbia, sendo que faixa de 6,5 a 8,2 é considerada ótima para as atividades dos microrganismos. Portanto, se o meio apresentar valor abaixo ou acima da faixa descrita, há redução das atividades das arqueias metanogênicas.

Van Haandel e Lettinga (1994) informam que o pH está relacionado com outros fatores que interferem na digestão anaeróbia, como a alcalinidade (com a presença do sistema carbônico) e ácidos voláteis. Os autores reportam ainda que valores de pH abaixo de 6,3 podem ocasionar instabilidade do processo pela fermentação ácida na etapa metanogênica, o que será evidenciado com o aumento da concentração dos ácidos voláteis.

Os ácidos voláteis são produzidos na etapa acidogênica por compostos de cadeias simples de ácidos orgânicos. Na etapa acetogênica, estes ácidos são convertidos em ácido acético, H_2 e CO_2 , e estes são regulados pelo pH e pela capacidade de tamponamento do sistema, tornando o processo estável (SOUZA, 2001).

De acordo com Barcelos (2009) a alcalinidade tem importância devido à necessidade de manter o pH do sistema na faixa que os microrganismos metanogênicos necessitam, já que a digestão do substrato resultará na produção dos ácidos orgânicos, que devem ser tamponados.

Outro fator restritivo para microrganismos que realizam a digestão anaeróbia é a temperatura principalmente para o grupo das arqueias metanogênicas (SÁNCHEZ et al., 2001). De acordo com Speece (1995) as faixas de temperatura são classificadas em psicrófila de 0 a 20 °C, mesófila de 30 a 35 °C e termófila de 50 a 55 °C. Speece ainda cita que temperaturas abaixo de 20 °C podem limitar a velocidade da digestão anaeróbia e que a faixa mesófila é a mais ideal.

Nutrientes como carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre também exercem influência na digestão, mas irá depender da formação dos microrganismos conforme menciona Speece (1995). De acordo com Chernicharo (1997) a toxicidade é outro fator que prejudica a digestão anaeróbia, pois as arqueias metanogênicas são sensíveis e vulneráveis a substâncias tóxicas como amônia, clorofórmio, compostos fenólicos e formaldeídos.

3.3 DIGESTÃO AERÓBIA

Metcalf e Eddy (2005) mencionam que a principal característica da digestão aeróbia está em apresentar matéria orgânica mais biodegradável, devido à presença de diversos microrganismos que utilizam o oxigênio como receptor de elétrons, com produtos finais como carbono e biomassa.

Logo, o processo necessita de concentração mínima de oxigênio dissolvido (OD) que pode ser fornecida de forma natural ou artificial. A forma natural é feita através da massa “gás-líquido” e a forma artificial por injetores e compressores de ar no fundo do tanque, através de borbulhamento ou na parte superior por meio dos agitadores.

De acordo com Hermoso et al. (2006) há vários sistemas de tratamento aeróbio, como lagoas aeróbias, filtros biológicos aeróbios, lodos ativados, lagoas facultativas, lagoas com aeração intermitente ou prolongada, sendo o sistema de lodos ativados o mais comumente utilizado. Nestes processos é feita a oxidação de compostos complexos a compostos mais simples através de microrganismos aeróbios.

O processo de digestão aeróbia em relação a digestão anaeróbia tem as vantagens de maior remoção de matéria orgânica, início de operação mais rápido, menor requerimento por área, melhor qualidade do lodo e não há geração de odores. Por outro lado, este processo possui as desvantagens de maior custo na operação devido a implantação de equipamentos para aeração, consumo de energia e não suporta variação na carga orgânica.

Sistemas aeróbios apresentam desvantagens em relação à remoção biológica de nutrientes como remoção de nitrogênio e fósforo, pois dependem de fonte externa de carbono, que neste processo é rapidamente biodegradada, tornando-se fator limitante ao processo (HENZE e UCISIK, 2008).

3.4 REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

A remoção do nitrogênio de acordo com Metcalf e Eddy (2005) pode ocorrer por via físico-química por meio de *stripping* de amônia, cloração ao *breakpoint*, troca iônica e osmose reversa ou biológica por meio de assimilação da biomassa, nitrificação e desnitrificação.

Para que a remoção por via biológica seja completa, é necessário que ocorram três etapas distintas: amonificação, nitrificação e desnitrificação (Figura 2).

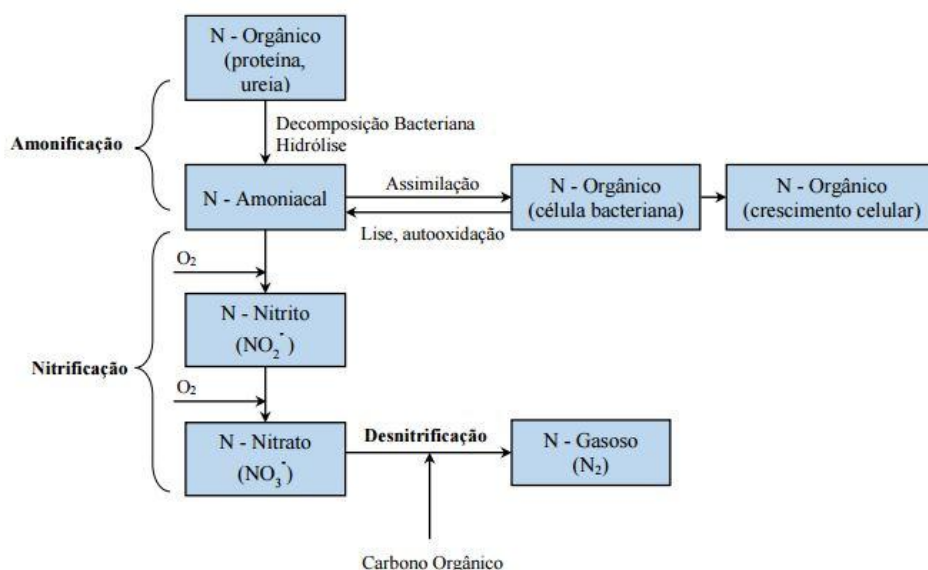


Figura 2 - Processos biológicos para remoção de nitrogênio.
FONTE: Adaptado de Ecklenfelder e Argaman (1991).

3.4.1 Amonificação

Eckenfelder e Argaman (1991) afirmam que quase metade do nitrogênio total irá corresponder ao nitrogênio orgânico, que por sua vez compreende à uréia e pequena parte de aminoácidos. Para que haja remoção completa do nitrogênio, é necessário ter amonificação do nitrogênio orgânico no início do processo (Equação 1).



Na Equação 1, o nitrogênio amoniacal está na forma livre ionizada, mas quando em solução, pode apresentar-se na forma não ionizada, dependendo do pH (Equação 2).

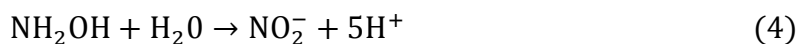
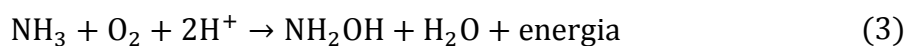


A concentração de N – NH_4^+ aumenta à medida que o pH diminui, promovendo deslocamento do equilíbrio para o lado esquerdo da reação. Parâmetros como temperatura e pH influenciam na distribuição do nitrogênio amoniacal, em que a faixa de pH de 6,5 a 7,5 e de temperatura de 15 a 25 °C implicam na forma ionizada do nitrogênio amoniacal, que se torna passível de nitrificação (METCALF e EDDY, 2005).

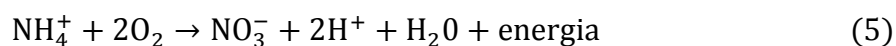
3.4.2. Nitrificação

O processo de nitrificação ocorre pela oxidação do nitrogênio amoniacal (N – NH_3) a nitrato. Este processo consiste de duas etapas, nas quais o nitrogênio amoniacal é oxidado a nitrito (N – NO_2^-) e posteriormente este é oxidado a nitrato (N – NO_3^-). Para obter a nitrificação, fatores ambientais devem propiciar o crescimento das bactérias nitrificantes, como o ambiente deve apresentar baixa carga afluente, oxigênio dissolvido e a alcalinidade em termos de CaCO_3 suficiente (JORDÃO e PESSÔA, 2011).

Na amonificação, a amônia é convertida a nitrito pela atividade das bactérias oxidadoras de amônia como as *Nitrosomonas*, *Nitrospira*, *Nitrococcus* e *Nitrosolobus* (BITTON, 2005). A oxidação da amônia pode ser descrita nas Equações 3 e 4.



A Equação 3 pode ser expressa através da reação global (Equação 5).



Na nitrificação, as bactérias que promovem a oxidação da amônia a nitrito são as *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus* e *Nitrosovibrio*. A nitratação, segunda parte do processo da nitrificação, é realizada pelas bactérias oxidadoras de nitrito, sendo a *Nitrobacter*, *Nitrospina*, *Nitropira* e *Nitrococcus* (WOLFE e LIEU, 2002).

Em ambas as partes da nitrificação, as bactérias são autotróficas, uma vez que se utilizam de carbono inorgânico para realizar a síntese celular (METCALF e EDDY, 2005). Mas há também bactérias heterotróficas que são responsáveis pela oxidação da carga orgânica. Em sistemas de tratamento, estas bactérias competem pela disponibilidade de alimento e espaço no biofilme, influenciando na relação DQO/N (CARRERA et al., 2004).

Polanco et al. (2015) estudaram a competição entre as bactérias autotróficas e heterotróficas e a influência desta competição na relação DQO/N em um biofiltro aerado submerso tratando efluente industrial. Os autores observaram inibição da nitrificação quando a relação DQO/N resultou em valores superiores a 4 e atribuíram este comportamento à competição por espaço e alimento disponível no biofilme.

Para que o processo de nitrificação seja completo são necessários $4,57 \text{ gO}_2 \text{ gN}^{-1}$, sendo $3,43 \text{ gO}_2$ para a nitrificação e o restante para a nitratação (METCALF e EDDY, 2005).

Para não comprometer a eficiência da nitrificação, a concentração do oxigênio dissolvido deve ser superior a $2 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ (DEZOTTI, 2011; BUENO, 2011). Bueno (2011) notou que é possível obter eficiência de nitrificação com concentração de oxigênio dissolvido com variação de $0,3$ a $0,8 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ em diferentes sistemas de tratamento de lodos ativados.

3.4.3 Desnitrificação

A desnitrificação é a redução biológica do nitrato por bactérias heterotróficas, como *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Hiphomicrobium*, *Chromobacterium*, *Halobacterium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Azospirillum*, *Rhodopseudomonas*, *Vibrio*, *Xanthomonas* e *Klebsiella* (SOUZA e FORESTI, 1999). De acordo com Koenig e Liu (2001) este processo também pode ser realizado por bactérias autotróficas como a *Thiobacillus denitrificans*.

Para Barber e Stuckey (2000) desnitrificação pode ocorrer pelo processo da assimilação biológica do nitrato e pela redução dissimilativa do nitrato. A assimilação biológica do nitrato ocorre pela absorção do nitrato por enzimas específicas, e este será

convertido a NH_4^+ , e posteriormente usado no metabolismo bacteriano para sintetizar proteínas e ácidos nucleicos (BITTON, 2005).

A redução dissimilativa do nitrato ocorre em condições anóxicas, nas quais as bactérias heterotróficas utilizam o nitrato como receptor de elétrons durante a sua respiração, devido à ausência de oxigênio no meio (METCALF e EDDY, 2005). Mas neste processo há produção de subprodutos como nitrito (NO_2^-), óxido nítrico (NO) e óxido nitroso (N_2O).

O processo de desnitrificação pode ocorrer em conjunto ao processo de nitrificação denominado Nitrificação e Desnitrificação Simultânea (*Simultaneous Nitrification/Denitrification* - SND). Este processo ocorre quando em um reator único tem condições para nitrificação e desnitrificação simultânea por entre as camadas do biofilme (LI et al., 2008; QI et al., 2007; WEISSENBACHER et al., 2007; THIRD et al., 2005).

De acordo com Third et al. (2005) para que este processo seja eficiente é necessário que a espessura da camada biofilme seja mais espessa, concentração de oxigênio dissolvido superior a $2,0 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e fonte de carbono para a desnitrificação em quantidade e biodisponibilidade suficientes.

Estes mesmos autores indicam que para que o processo seja completo, a taxa de oxidação do nitrogênio amoniacal deve ser bem próxima a taxa de desnitrificação, para promover crescimento equilibrado entre as bactérias autotróficas e heterotróficas, sem apresentar competição de espaço no biofilme.

Os processos de nitrificação e desnitrificação podem ser influenciados por fatores como temperatura, pH, relação DQO/N e oxigênio dissolvido.

3.4.3 Fatores Intervenientes nos Processos de Nitrificação e Desnitrificação

De acordo com Black (1993) tanto a nitrificação quanto a desnitrificação dependem de enzimas catalizadoras que podem apresentar aumento ou diminuição da sua produção de acordo com a variação da temperatura.

A nitrificação pode ocorrer na faixa de temperatura de 5 a 50 °C, mas a faixa ótima está entre 28 a 36 °C, pois em temperaturas superiores há maior consumo de alcalinidade e de oxigênio em função da maior atividade microbiana (HENZE et al., 2001). Em temperaturas baixas, há diminuição da nitrificação (BASSIN, 2008).

Segundo Pickbrenner (2002) o processo de desnitrificação é mais robusto, pois as bactérias apresentam melhor capacidade de adaptação às variações na temperatura. Van Haandel e Marais (1999) destacam a faixa de 7 a 40 °C e Barnes e Bliss (1983) indicam que a faixa ótima seria de 25 a 35 °C para a desnitrificação.

Em relação ao pH, Paredes et al. (2007) ressaltam que a faixa ótima para a nitrificação é de 7,0 a 8,2 para que haja oxidação do nitrogênio amoniacal, ou seja, os microrganismos responsáveis por este processo se desenvolvem melhor em ambiente alcalino.

A medida em que os microrganismos oxidam a amônia, o ambiente passa a ser levemente ácido, devido à produção de íons H^+ que irá prejudicar o processo de nitrificação (DALLAGO, 2009). Metcalf e Eddy (2005) indicam agentes tamponantes, como bicarbonato de sódio, para garantir pH estável e não haver prejuízos ao processo de nitrificação.

No processo de desnitrificação, ao contrário da nitrificação, há aumento do pH do meio devido à produção de alcalinidade resultante da conversão do nitrito à nitrato e do nitrato a nitrogênio gasoso (LIMA, 2012).

Alguns pesquisadores reportaram faixas ótimas de pH para facilitar a ocorrência da desnitrificação. De acordo com Teixeira et al. (2008) a faixa de pH está entre 7,0 a 8,0. Já para Sousa e Foresti (1999) esta faixa se localiza entre 6,5 a 8,0. Segundo Surampalli et al. (1997) há redução na cinética de desnitrificação quando o pH é inferior a 6,0 ou superior a 9,0, pois há aumento da concentração de óxido nítrico que inibe o processo.

Para Hoffmann et al. (2007) há consumo de 1 mol de H^+ na redução de cada mol de nitrato na nitrificação e redução de 2 moles de H^+ na produção de cada mol de nitrato na desnitrificação.

Outro fator que influencia na nitrificação é a relação DQO/N, que de acordo com Pereira-Ramizes et al. (2003) deve ser inferior a 3 para se obter melhor desempenho das bactérias nitrificantes.

Para que a desnitrificação seja eficiente, a relação DQO/N deve ser maior ou igual a 5 de acordo com Çeçen e Gonenç (1992) e Chui e Chung (2003), pois segundo Bernet et al. (2000) o carbono orgânico pode não ser suficiente para completar este processo, o que acarretaria na necessidade de adicionar fonte externa de carbono para que ocorresse a oxidação do nitrato.

Outro fator que influencia o processo de nitrificação é a concentração de oxigênio dissolvido (OD) que deve ser maior que 3,5 mg L^{-1} segundo Pereira-Ramizes et al. (2003) e é considerada crítica quando próxima a 0,2 mg L^{-1} para Barnes e Bliss (1983).

Como pode ser observado na Tabela 3, o pH influencia no lançamento do nitrogênio amoniacal, limitando valores máximos e mínimos. Pela Tabela 3 também são apresentadas as concentrações máximas de nitrito e nitrato para lançamento dos esgotos sanitários de acordo com a Resolução 357 do Conama (BRASIL, 2005).

Tabela 3 – Padrões de qualidade para cada composto nitrogenado de acordo com o enquadramento de cada água.

Classes de água	Nitrito (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Nitrogênio amoniacal em função do pH (mg L ⁻¹)
Águas doces (Classe 1 e 2)	10,0	1,0	3,7; pH ≤ 7,5 2,0; 7,5 < pH ≤ 8,0 1,0; 8,0 < pH ≤ 8,5 0,5; pH > 8,5
Águas doces (Classe 3)	10,0	1,0	13,3; pH ≤ 7,5 5,6; 7,5 < pH ≤ 8,0 2,2; 8,0 < pH ≤ 8,5 1,0; pH > 8,5
Águas salinas (Classe 1)	0,4	0,07	0,4
Águas salinas (Classe 2)	0,7	0,2	0,7
Águas salobras (Classe 1)	0,4	0,07	0,4
Águas salobras (Classe 2)	0,7	0,2	0,7

FONTE: Adaptado da Resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005).

Estudos têm sido reportados na literatura a respeito de processos biológicos que englobam as etapas de nitrificação e desnitrificação em um único reator. Dentre estes podem ser citados os processos *Single Reactor High Activity Ammonium Removal Over Nitrite* (SHARON), *Anaerobic Ammonium Oxidation* (ANAMMOX), *Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite* (CANON) e *Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification* (OLAND).

3.4.4 Processos de Remoção de Nitrogênio

Estes novos processos se baseiam na nitrificação parcial de amônia a nitrito e tem como objetivo favorecer as bactérias oxidadoras de amônia e diminuir as atividades das bactérias oxidadoras de nitrito, para que haja interrupção da oxidação do amônio em nitrito (RUIZ et al., 2003).

A oxidação da amônia, por muito tempo, foi atribuída à presença de zonas aeróbias. De acordo com os cálculos de Redfield nos meios aquáticos e com as teorias nos cálculos termodinâmicos, obteve-se entendimento de que o nitrogênio amoniacal pode ser convertido em condições anóxicas (RICHARDS, 1965; BRODA, 1977; JETTEN et al., 2004).

3.4.4.1 Sharon

O processo de remoção de nitrogênio amoniacal via nitrito *Stable High rate Ammonia Removal Over Nitrite* (SHARON) é muito empregado quando há altas cargas de nitrogênio. Neste processo, há conversão parcial da amônia a nitrito em condições aeróbias pelas bactérias amônia-oxidantes *Nitrosomonas* sp. (OLIVEIRA NETTO, 2007).

Este processo é baseado no estabelecimento de curto-circuito nos processos de nitrificação e desnitrificação e é realizado em um único reator, com pH superior a 7,0 com temperaturas maiores de 30 °C, e sem retenção de biomassa, onde a nitrificação é interrompida, para manter o nitrogênio na forma de nitrito e posteriormente ocorre a conversão em nitrogênio gasoso na etapa seguinte (OLIVEIRA NETTO, 2007).

Na Figura 3 podem ser observadas as vias metabólicas para a nitrificação e desnitrificação segundo o processo Sharon.

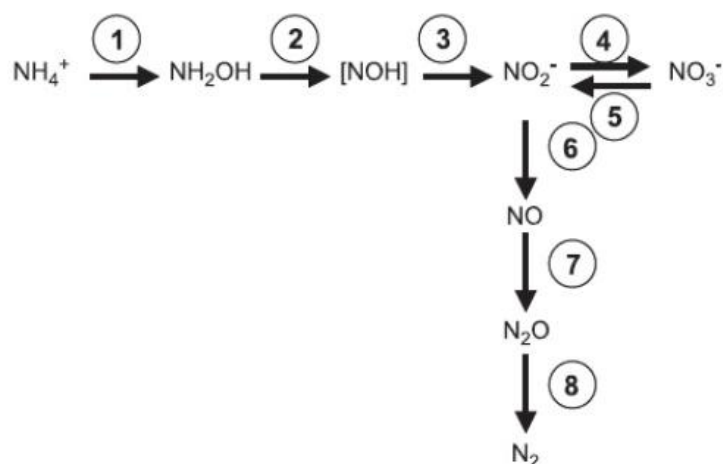


Figura 3 - Representação das vias metabólicas do processo Sharon.
FONTE: Adaptado de Khin e Annachater (2004)

Como pode ser observado na Figura 3 a amônia é oxidada a hidroxilamina (1), posteriormente convertida a nitrito (2 e 3) e o nitrito é convertido a nitrato (4). Durante a desnitrificação, o nitrato é reduzido a nitrito (5) e passa a NO gasoso, dióxido de nitrogênio e nitrogênio (6, 7 e 8).

3.4.4.2 Anammox

O processo de oxidação anaeróbia de amônia, ou simplesmente Anammox, remove dois poluentes simultaneamente, amônio e nitrito, convertendo-os a nitrogênio gasoso (ZHANG et al., 2008). Neste processo, a razão estequiométrica de amônio: nitrito é de 1:1,32 (STROUS et al., 1998; SCHEEREN et al., 2011).

Segundo Verstrate e Philips (1998) o processo *Anaerobic Ammonium Oxidation* (ANAMMOX) é realizado por microrganismos autótrofos que não necessitam de fonte externa de carbono. É um processo que combina parte de nitrogênio, ainda na forma de nitrito, com nitrogênio amoniacal, que vai produzir nitrogênio gasoso. Neste processo há redução significativa do consumo de oxigênio e da DQO na fase de desnitrificação.

Estes autores afirmam que a utilização deste processo é favorável, preferencialmente em reatores com idade do lodo elevado ($\theta = 30$ a 50 dias), pois a operação é estável e necessitam da presença de nitrito inferior a 70 mg L^{-1} , temperaturas na faixa de 32 a 35 °C, com nitrificação parcial como pré-requisito. Os autores garantem ainda que a lenta velocidade de crescimento dos microrganismos combinada com os efeitos de inibição e com problemas operacionais podem dificultar a partida do processo.

Na Figura 4 pode-se observar a representação esquemática do processo Anammox.

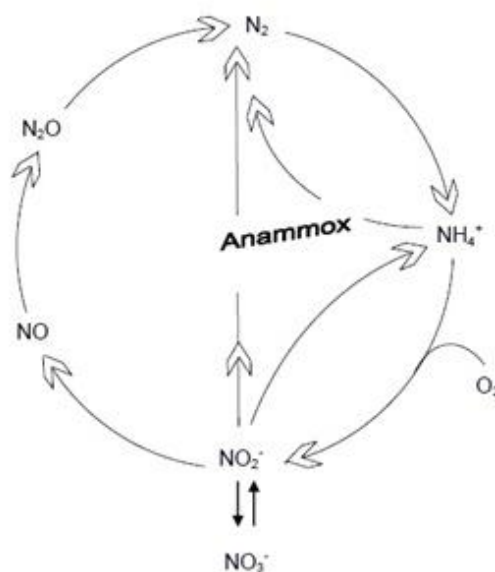


Figura 4 - Desenho esquemático do ciclo do nitrogênio com ênfase no processo Anammox.
FONTE: Adaptado de Kartal et al. (2010)

Uma das vantagens deste processo é a menor demanda de oxigênio utilizada pelas bactérias nitrificantes para oxidação do amônio a nitrito. Porém uma desvantagem é a baixa velocidade de crescimento das bactérias (EGLI et al., 2001).

3.4.4.3 Canon

Neste processo a amônia é convertida parcialmente a nitrito por bactérias oxidantes aeróbias com presença limitada de oxigênio, e em seguida, as bactérias transformam o nitrito a nitrogênio gasoso com pequena quantidade de nitrato formada (SLIEKERS et al., 2003).

O processo *Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite* (CANON) é a combinação da nitrificação parcial com a oxidação anaeróbia no nitrogênio amoniacal, que acontece em um único reator. No reator são formadas as culturas que vão oxidar a amônia em concentrações baixas de oxigênio, o que faz desenvolver o processo aeróbio-anaeróbio simultaneamente (NIELSEN et al., 2005).

As bactérias presentes no processo oxidam a amônia a nitrito, consomem oxigênio e criam um ambiente anóxico. Neste processo não há necessidade de aplicação externa de fonte

de carbono, já que o processo é completamente autotrófico e o consumo de oxigênio é, aproximadamente 65% menor que no processo convencional (KHIN; ANNACHHATRE, 2004; SCHMIDT et al., 2003).

A competição por oxigênio e nitrito pode ser observada na Figura 5.

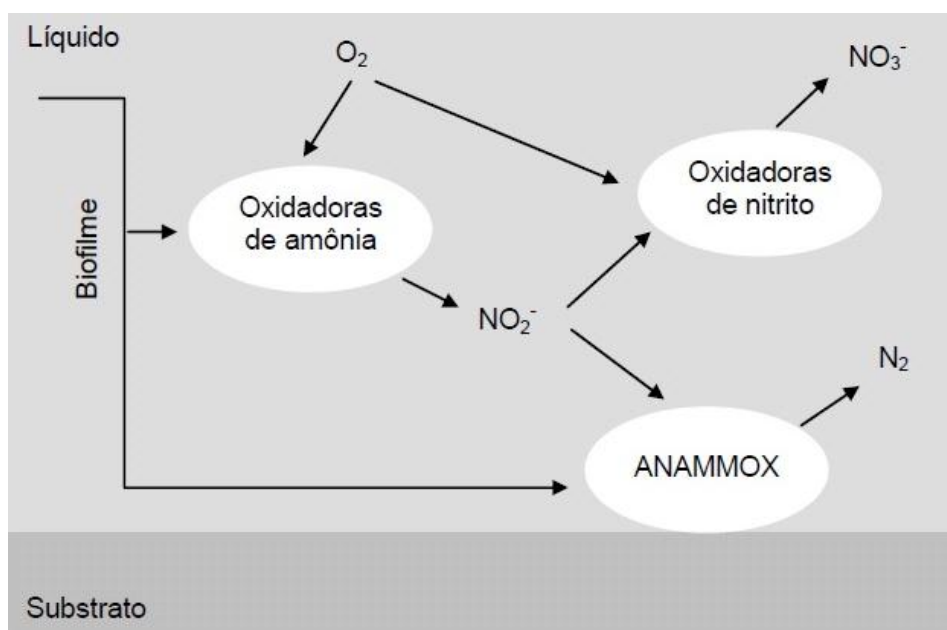


Figura 5 - Competição bacteriana de oxigênio e nitrito em um reator Canon.
FONTE: Adaptado de Serra (2006)

As vantagens do processo são não exigir fonte externa de carbono, ser economicamente mais viável que outras técnicas e ainda produzir menor quantidade de lodo. O processo é limitado devido ao cultivo das bactérias que têm crescimento lento (SERRA, 2006).

3.4.3.4 Oland

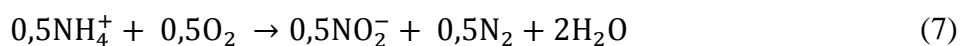
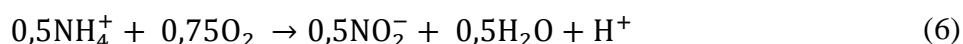
No processo *Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification/Denitrification* (OLAND) o oxigênio é fornecido em quantidade estequiométrica para que a nitrificação aconteça apenas até o nitrito. Posteriormente, o nitrito formado é utilizado para oxidar o amônio remanescente,

devido à falta de aceptores de elétrons, baseado na remoção direta do nitrogênio (VERSTRAETE e PHILIPS, 1998).

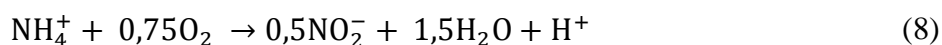
Neste processo há formação de biofilme espesso composto por dois tipos de bactérias autotróficas, as oxidadoras de amônia (*Nitrossomonas* sp.) que convertem nitrogênio amoniacal a nitrito, e as bactérias anaeróbias oxidadoras de amônia que oxidam a amônia remanescente (OLIVEIRA NETTO, 2007; VLAEMINCK et al., 2008).

Este processo não precisa de condições anóxicas, pode ocorrer em condições de baixas concentrações de oxigênio com economia de 62% na demanda de oxigênio quando comparado aos processos convencionais. Uma desvantagem deste processo é o controle das concentrações do oxigênio, que é usado como fator limitante da respiração celular, o que dificulta seu emprego na escala industrial (OLIVEIRA NETTO, 2007).

As conversões do nitrogênio pelo processo Oland são apresentadas nas Equações 6, 7 e 8 (AHN, 2006)



Reação global:



O processo Oland tem se mostrado como uma nova alternativa à frente das tecnologias empregadas atualmente por ter maior eficiência e redução de custos operacionais na remoção biológica de nitrogênio.

Em contrapartida, pode-se observar que outros processos estudados também apresentam grande eficiência e baixos custos, como por exemplo, os sistemas combinados anaeróbio-aeróbio operados em diferentes configurações de reatores e que visam maior remoção de matéria orgânica e de nutrientes (VLAEMINCK et al., 2008).

3.4.5 Remoção de Nitrogênio: Estudos de Caso

Na Tabela 4 são observados exemplos da utilização de reatores para remoção das formas nitrogenadas - nitrogênio total, nitrogênio amoniacal e nitrato.

Tabela 4 - Estudos de caso com remoção de nitrogênio de esgoto sanitário.

Referência	Sistema	Efluente	Volume (L)	TDH (h)	Remoção DQO (%)	Remoção Nitrogênio (%)
Basu et al. (2014)	MBR	Esgoto sintético	17	8 - 16	80 - 85	95 - 98
Ding et al. (2013)	IVMBR	Esgoto sintético	6	6,67	94	98
Kordkandi e Khoshfetrat, (2015)	UP/ASFF-BR	Esgoto sintético	7,6	19	92	83
Magri et al. (2013)	Decanto-Digestor + BAS	Esgoto sanitário	200	7,5	-	98
Araújo e Freitas (2014)	UABS + BFAS	Esgoto sintético	14	6,4	77	25
Wang et al. (2015)	SNDPR	Esgoto sanitário	8	6	17	78
Wosiack et al. (2015)	IASBR	Industria de ração animal	9	24	80	88

Legenda: MBR - *Submerged Membrane Bioreactors*; IVMBR - *Integrated Vertical Membrane Bioreactor*; UP/ASFF-BR - *Upflow Partially Aerated Submerged Fixed-Film*; BAS - *Biofiltro Aerado Submerso*; UABS - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*; BFAS - *Biofiltro Aerado Submerso*; SNDPR - *Simultaneous Nitrification-Endogenous Denitrification and Phosphorous removal*; IASBR - *Intermittently-Aerated Structured-Bed Reactor*; TDH - tempo de detenção hidráulica;

Basu et al. (2014) obtiveram remoção de nitrogênio de 95 a 98% ao tratar esgoto sintético no período de 90 dias de operação com um reator de membrana submerso (*Submerged Membrane Bioreactors* - MBRs) com volume de útil de 17 L.

Ding et al. (2013) observaram remoção de nitrogênio de 98% em um reator de membrana vertical integrado (*Integrated Vertical Membrane Bioreactor* - IVMBR), composto por zona anóxica e aeróbia além de um separador trifásico a fim de favorecer condição para a desnitrificação, nitrificação e a remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogenada.

Kordkandi e Khoshfetrat (2015) obtiveram remoção de nitrogênio amoniacal de 83% em um reator de fluxo ascendente parcialmente aerado de leito fixo (*Upflow Partially Aerated Submerged Fixed-Film* - UP/ASFF) operado com razão de recirculação de 95 a 100% e TDH de 19 h tratando esgoto sintético e esgoto sanitário real. Os autores notaram valores semelhantes ao tratarem esgoto real com remoção de nitrogênio amoniacal de 68% com o reator operado com razão de recirculação de 90%.

Magri et al. (2013) obtiveram remoção de nitrogênio de 98% ao utilizarem conchas de ostras como meio suporte em um Biofiltro Aerado Submerso (BAS) tratando esgoto sanitário.

Araújo e Freitas (2014) verificaram remoção de nitrogênio total 25% em um sistema de UABS com BFAS como pós-tratamento de efluente sintético.

Wang et al. (2015) avaliaram a nitrificação e a desnitrificação simultânea combinada a remoção de fósforo (SNDPR) no tratamento de esgoto sanitário durante 120 d. O reator foi operado com TDH de 6 h. Os autores verificaram valores de 78% de remoção de nitrogênio total.

Wosiack et al. (2015) obtiveram remoção de 88% do nitrogênio total em um reator de leito estruturado com aeração intermitente (*Intermittently-Aerated Structured-Bed Reactor* - IASBR) tratando esgoto de fábrica que produz alimento animal.

Além da remoção das formas nitrogenadas, há necessidade de remoção das formas fosforadas, pois se estas forem lançadas em corpos hídricos podem causar grande desequilíbrio ambiental, como a eutrofização.

3.5 REMOÇÃO DE FÓSFORO

Lançamentos indevidos de esgoto tanto sanitário como industrial com alta carga de fósforo vem ocasionando fenômenos como a eutrofização em lagos e rios. Dessa forma, com aumento de poluição hídrica, se mostra cada vez mais interessante para as estações de tratamento de esgoto remover esse nutriente (SEVIOUR, MINO e ONUKI, 2003).

A maior parte das estações no Brasil não fazem a remoção de fósforo, pois para remover este nutriente, tem-se a necessidade de tratamento terciário e a maioria das estações não apresenta esta etapa.

De acordo com Zuthi et al. (2012) o fósforo pode ser encontrado de duas formas: (i) ortofosfatos como PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 e (ii) poli-fosfatos, que podem ser removidos por processos biológicos (absorção) ou físico-químicos (precipitação e/ou adsorção).

3.5.1 Remoção Biológica

De acordo com a literatura, tem sido reportado que a remoção de fósforo via síntese celular apresenta baixa eficiência então, para alcançar remoções para atendimento da legislação ambiental vigente, têm sido aplicados processos com alternância de ambientes aeróbios e anaeróbios durante o tratamento. A este processo otimizado de remoção biológica de fósforo dá-se o nome de *Enhanced Biological Phosphorus Removal* (EBPR) (LESJEAN, 2003).

Oehmen et al. (2007) explicam que a principal característica deste processo é a presença de microrganismos específicos, chamados de organismos acumuladores de fósforo (OAF) ou em inglês de PAO (*Phosphorus Accumulating Organisms*), que se proliferam devido à alternância do ambiente anaeróbio e aeróbio. Estes microrganismos armazenam fosfato na forma de poli-fosfato dentro de suas células para retirar energia.

Segundo os mesmos autores, o processo somente terá sucesso se for disponibilizada fonte de substrato orgânico na fase anaeróbia para os microrganismos, ou seja, a etapa inicial do processo deve ser realizada em reator anaeróbio, o que provê a utilização do carbono presente no efluente pelos PAOs, como fonte de carbono.

Portanto, a remoção do fósforo pelo processo EBPR é separada em duas etapas:

a) Etapa anaeróbia: com a inibição do oxigênio, os PAOs começam a acumular ácidos graxos voláteis (AGV) que são disponibilizados no meio através das bactérias facultativas. Estes são metabolizados em poli-hidroxialcanoato (PHA) ao serem assimilados dentro das células e ao mesmo tempo os PAOs liberam grandes quantidades de fosfato no meio devido a quebra das ligações de adenosina-trifosfato (ATP). Com isto, há liberação de energia, que poderá ser usada nos processos metabólicos, ou seja, nesta etapa ocorre consumo da matéria orgânica, através da absorção dos AGV e a liberação dos fosfatos devido à quebra da molécula de ATP (SPERLING, 2005; METCALF e EDDY, 2005; ARTAN e ORHON, 2005).

b) Etapa aeróbia: nesta etapa, os PAOs iniciam a metabolização do PHA para disporem de energia e com isto, o processo que acumula o fosfato dentro das células possa começar. O fósforo presente nos esgotos é removido pela reconstrução da molécula de ATP e ao final de todo o processo, a quantidade de fósforo excretada na etapa anaeróbia é menor, em relação ao fósforo absorvido na etapa aeróbia. Esta condição leva aos PAOs a absorverem

grande quantidade de fósforo e este mecanismo tem o nome de *Luxury uptake* (METCALF e EDDY, 2003; ARTAN e ORHON, 2005; MINO et al., 1998).

Para funcionamento do processo EBPR, deve-se levar em conta alguns fatores intervenientes como temperatura (BASSIN et al., 2012; WHANG e PARK, 2006) e presença de nitrato (METCALF e EDDY, 2005; GUERRERO et al., 2011; WACHTMEISTER et al., 1997; ZHENG et al., 2014).

Whang e Park (2006) reportaram que temperaturas acima de 20 °C afetam os OAFs, pois proporciona o desenvolvimento de outros microrganismos, como os Organismos Acumuladores de Glicogênio (OAG), que assim como os OAFs, necessitam de ambiente transitório. Ao contrário dos OAFs, os OAG não removem fósforo, mas competem pelo substrato, comprometendo as transformações químicas para remoção do fósforo.

Metcalf e Eddy (2005) comentam que não somente a temperatura pode afetar o processo de EBPR, mas também a presença de nitrato na etapa anaeróbia. Como foi reportado por He et al. (2010) a adição de nitrato na concentração de 10 mg L⁻¹ promoveu redução da população de OAFs e favoreceu o crescimento de bactérias desnitrificantes, desencadeando competição pelo substrato.

Guerrero et al. (2011) citam que microrganismos desnitrificantes são favorecidos com elevada concentração do nitrato no meio, pois ao realizarem a redução do nitrato, estes consomem o carbono orgânico disponível, o que afeta o desenvolvimento dos OAFs.

Wachtmeister et al. (1997) notaram que o nitrato pode contribuir na remoção do fósforo se estiver presente na etapa anóxica, ou seja, na etapa aeróbia a remoção de fósforo pode ser por meio do nitrato como acceptor de elétrons, e não somente pelo oxigênio. Os organismos responsáveis por este processo são chamados de Organismos Desnitrificantes Acumuladores de Fósforo (ODAF), onde estes realizam o mesmo processo dos PAOs, mas ao invés de absorverem o fósforo na etapa anaeróbia, o processo ocorre na etapa anóxica.

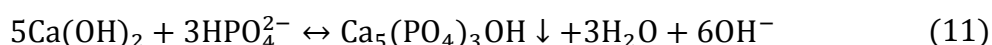
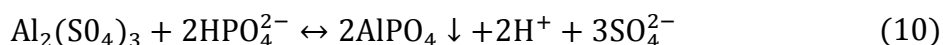
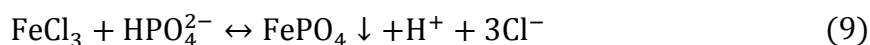
Zheng et al. (2014) afirmam que a presença dos ODAFs no tratamento de esgotos é desejável pois favorece menor utilização do oxigênio como receptor de elétrons e assim haverá menor produção do lodo e menor acúmulo de nitrito/nitrato no sistema.

De acordo com Davis (2010) têm-se grandes avanços em relação à remoção biológica de fósforo, mas a precipitação química ainda é o processo que apresenta melhor eficiência na remoção deste nutriente.

3.5.2 Remoção Química

A precipitação química é a adição de coagulante químico no efluente para remoção das formas inorgânicas do fosfato, com conseqüente formação de sal a partir da reação do coagulante e do fosfato, com baixa solubilidade (METCALF e EDDY, 2005).

Bickers (2005) cita que usualmente utilizam-se três compostos para o processo químico em Estação de Tratamento de Esgoto (ETE): sulfato de alumínio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$], cloreto férrico (FeCl_3) e cal hidratada [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]. A reação de cada composto é apresentada nas Equações 9, 10 e 11, respectivamente.



Gray (2004) informa que a escolha do coagulante irá depender do custo, da disponibilidade no mercado, concentração do fósforo no afluente, quantidade de sólidos suspensos e a alcalinidade. Mas pode haver impactos como apresentar compatibilidade do coagulante com o restante do processo de tratamento e influenciar na disposição do lodo.

Para Haas, Wentzel e Ekama (2000) o coagulante deve ser adicionado no decantador primário, ou tanque de aeração ou eventual tratamento terciário, o que irá resultar em melhor remoção de fósforo, pois nestes pontos há maior quantidade de matéria fosfatada na forma de PO_4^{3-} , cuja precipitação é mais fácil quando comparada à do poli-fosfato fósforo orgânico.

A utilização de coagulantes mostrou-se como melhor alternativa, pois além de apresentar bons resultados na remoção de fósforo, melhorou a filtrabilidade do efluente, o que minimiza a colmatação das membranas nos processos avaliados por Song, Kim e Ahn (2008) e Wu et al. (2006).

3.5.3 Fatores Intervenientes no Processo de Remoção do Fósforo

De acordo com Panswad et al. (2003) os Organismos Acumuladores de Fosfatos (OAF) suportam faixa de temperatura que varia de 20 a 30 °C. Segundo os mesmos autores, faixas de temperatura mais altas promovem maior diversidade de microrganismos que irão competir pelo substrato e faixas de temperatura menores promovem predomínio de população de OAF, mas com substrato reduzido.

O pH também afeta na remoção do fósforo, sendo que a faixa ideal deve ser de 6,4 a 7,2. Valores de pH inferiores a 6,5 resultam em menores taxas de remoção de fósforo, sendo que com valor inferior a 5,0, toda a atividade microbiana na remoção do fósforo é perdida (LIU et al., 2007; SPERLING, 2002). Portanto, nestes casos, é recomendada a correção do pH.

Para que haja remoção biológica é necessário realizar alternância entre condições anaeróbias e aeróbias (SPERLING, 2002). Para Brasil (2010) não deve ser feita injeção de oxigênio na zona anaeróbia pois os OAF são aeróbios facultativos, ou seja, usariam o OD para metabolizar os ácidos graxos. Para Sperling (2002) não se tem valores certos de oxigenação nesta zona, mas deve-se ter OD suficiente para que ocorra remoção do fósforo.

Outro fator que irá prejudicar a remoção do fósforo é a presença de nitrato na zona anaeróbia, pois os OAF o utilizam como aceptor de elétrons, prejudicando a liberação de fosfato para a assimilação do substrato disponível. Isto indica que as bactérias realizadoras de biodesfosfatação são as mesmas que realizam a desnitrificação (BRASIL, 2010).

No Brasil, há normatização para o lançamento de fósforo nos corpos hídricos, como pode ser observado na Tabela 5 em que são apresentados valores máximos de lançamento para fósforo total em ambiente lântico, intermediário e lótico de acordo em função do enquadramento das águas superficiais, reportados na Resolução Conama 357 (BRASIL, 2005).

Tabela 5 - Valores máximos de lançamento para fósforo de acordo com cada classe.

Classe de Águas	Fósforo total ¹ (mg L ⁻¹)	Fósforo total ² (mg L ⁻¹)	Fósforo total ³ (mg L ⁻¹)
Águas Doces (Classe 1)	0,020	0,025	0,1
Águas Doces (Classe 2)	0,030	0,050	-
Águas Doces (Classe 3)	0,05	0,075	0,15
Águas Salinas (Classe 1)	0,062	-	-
Águas Salinas (Classe 2)	0,093	-	-
Águas Salobras (Classe 1)	0,124	-	-
Águas Salobras (Classe 2)	0,186	-	-

Legenda: ¹ Ambiente lântico; ² ambiente intermediário, com tempo de residência entre 2 a 40 dias, e tributários diretos de ambientes lânticos; ³ ambientes lóticos e tributários de ambientes intermediários.

FONTE: Adaptado da Resolução 357/2005 do CONAMA (BRASIL, 2005).

Para a classe especial é vedado qualquer tipo de lançamento em suas águas e para as demais classes devem ser respeitados os valores máximos permitidos, para não ser alterado o enquadramento do corpo hídrico proposto na Resolução Conama 357 (BRASIL, 2005).

3.5.4 Remoção de Fósforo: Estudo de Caso

Na Tabela 6 são apresentados valores de remoção para fósforo com utilização de diferentes processos.

Tabela 6 – Estudos de caso para remoção de fósforo do esgoto sanitário.

Referências	Sistema	Efluente	Volume (L)	TDH (h)	Remoção de DQO (%)	Remoção de fósforo (%)
Chen et al. (2014)	SBR	Esgoto sintético	12	6	-	97
Li et al. (2013)	Adsorção	Esgoto sintético	-	24	-	99
Lochmatter, Gonzalez-Gil e Holliger (2013)	SBR	Esgoto sintético	5,9	6	88	98
Rashed et al. (2014)	EBPR	Esgoto sanitário	1000	24	94	85
Sukčová, Trtílek, Rataj e (2015)	HFPB	Esgoto sanitário	100	24	-	97
Wang et al. (2015)	SNDPR	Esgoto sanitário	8	6	17	95
Zhang et al. (2014)	ENDPR	Esgoto sanitário	30	7,6	88	96

Legenda: SBR – *Sequencing Batch Reactor*; EBPR – *Enhancing Biological Phosphorous Removal*; HFPB – *Horizontal Flat Panel Photobioreactor*; SNDPR - *Simultaneous Nitrification-Endogenous Denitrification and Phosphorous removal*; ENDPR – *External Nitrification-Denitrifying Phosphorous Removal*; TDH – tempo de detenção hidráulica.

Chen et al. (2014) utilizaram um reator em batelada sequencial (*Sequencing Batch Reactor* - SBR) com zona anaeróbia/aeróbia/anóxica, para o tratamento de esgoto sintético com o objetivo avaliar a influência do cádmio na remoção do fósforo, pois segundos os autores, em função do cádmio ser um metal pesado, este pode interferir na remoção biológica do fósforo. Quando os autores adicionaram 10 mg L^{-1} de cádmio, os resultados apresentaram queda na remoção de fósforo, entretanto sem adição, a remoção era de 97%, mas com a adição, a remoção foi reduzida para 18%.

Li et al. (2013) utilizaram pirita como material adsorvente para a remoção de fósforo no tratamento de esgoto sanitário e obtiveram remoção de 88 a 99%.

Para realizar a remoção de fósforo, Lochmatter, Gonzalez-Gil e Holliger (2013) trabalharam com um *Aerobic Granular Sludge Biofilms* (SBR) no tratamento de esgoto sanitário. Os autores alcançaram valores de remoção para fósforo de 98%.

Rashed et al. (2014) trataram esgoto sanitário afim de avaliar remoção de fósforo, e para tal, utilizaram um *Enhancing Biological Phosphorus Removal* (EBPR) como meio de contato do sistema de lodos ativados. Aqueles apresentaram remoção de fósforo de 85%.

Sukačová, Trtílek e Rataj (2015) para remover fósforo, utilizaram um *Horizontal Flat Panel Photobioreactor* (HFPB) com microalgas como biofilme para o tratamento de esgoto sanitário. O sistema foi operado por 9 meses ininterruptos por 24 horas, com iluminação artificial por 24 e 12 h, para verificar a influência da radiação sobre a remoção de fósforo. Com a iluminação por 24 h, os autores obtiveram remoção de 97%, mas quando aqueles deixaram iluminação por 12 h, houve uma queda para 41% na remoção.

Wang et al. (2015) ao tratar esgoto sintético com o intuito de remover fósforo através de um sistema *Simultaneous Nitrification-Endogenous Denitrification and Phosphorous Removal* (SNDPR), encontraram valores de remoção de fósforo de aproximadamente 95% para o efluente tratado.

Para a otimização de um reator aeróbio, Zhang et al. (2014) utilizaram um *External Nitrification-Denitrifying Phosphorus Removal* (ENDPR) para o tratamento de esgoto sanitário. Este sistema é a combinação de reator anaeróbio/anóxico/aeróbio e filtro biológico aeróbio (AAO-BAF). Os autores obtiveram remoção de fósforo de 96%.

3.6 REATORES SEQUENCIAIS ANAERÓBIO-AERÓBIO DE LEITO FIXO

Para Oliveira Netto (2007) busca-se cada vez mais alternativas sustentáveis que proporcionem menores custos de implementação, operação e manutenção ao tratamento de efluentes. Além disto, Chernicharo et al. (2001) afirmam que diversas características deixam cada vez mais favoráveis a implementação dos sistemas combinados com menor custo operacional aliado a condições ambientais favoráveis.

Ludzack e Ettinger (1962) foram os primeiros a utilizar reatores combinados para remoção de nitrogênio. O sistema era composto por reator aeróbio seguido de reator anóxico para garantir a nitrificação. Para Gonçalves et al. (2001) esta combinação proporciona menor geração de lodo, menor custo de operação e melhora da qualidade do efluente, com menores concentrações de nitrogênio, fósforo e de matéria orgânica (em termos de DQO).

De acordo com Silva Junior (2011) ao utilizar somente processos anaeróbios, algumas vantagens são alcançadas, mas os efluentes necessitam ainda de tratamento secundário para auxiliar na remoção de carbono, nitrogênio e fósforo. No entanto, a utilização de processos anaeróbio-aeróbio é eficiente para o processo de nitrificação, pois, grande parte da matéria orgânica é retirada no processo anaeróbio, o que promove maior disponibilidade de oxigênio para os microrganismos nitrificantes.

Chan et al. (2009) apontam que efluentes com elevados valores de DQO são tratados em sistemas anaeróbios devido ao potencial gerador de energia e baixa produção de lodo. Contudo, na prática, a aplicação deste tipo de tratamento se mostra ineficiente, pois apresenta baixo crescimento microbiano e sem muita redução de matéria orgânica.

Rebah et al. (2010), Pontes (2009), Abreu e Zaiat (2008), Oliveira Netto (2007) e Araújo Junior (2006) afirmam que os sistemas combinados apresentam eficiência satisfatória em remoção de matéria orgânica em termos de DQO com faixas de 80 a 99%. Os sistemas combinados são capazes de tratar diferentes tipos de efluentes, com elevada carga poluidora. Entretanto, os autores apontam que fatores ambientais como pH, alcalinidade e oxigênio dissolvido interferem no desempenho do sistema se não forem controlados adequadamente.

Ao operar um reator combinado anaeróbio-aeróbio de modo contínuo de fluxo ascendente e sem recirculação da fase líquida, Oliveira Netto (2007) verificou 80% na remoção de DQO para TDH de 10 h na etapa anaeróbia e 95% com inserção da etapa aeróbia com DQO efluente inferior a 50 mg L^{-1} , remoção de nitrogênio total de 75%, com razão de recirculação de 1,5.

Araújo Junior (2006) avaliou o mesmo tipo de reator tratando efluente proveniente de indústria de lisina e obteve eficiências na remoção de DQO, NTK e NT de 97, 94 e 77%, respectivamente.

Santos (2004) verificou remoção de matéria orgânica (em termos de DQO) e de nitrogênio de 94,5 e 96,7%, respectivamente, em um sistema composto de UASB, reator de leito móvel e filme fixo aeróbio (sobrepostos), além de reator móvel e filme fixo em ambiente anóxico, operados com TDH de 20 h.

Na Tabela 7 podem ser observadas diversas configurações de reatores combinados e seus respectivos valores de eficiência de remoção de DQO e NTK.

Tabela 7 - Resumo dos parâmetros operacionais de sistemas combinados anaeróbio-aeróbios.

Autores	Tipo de efluente	Volume total (L)	TDH (h)	Eficiência média de remoção	
				DQO (%)	NTK (%)
Pontes (2009)	Industrial	6,7	5,0 e 6,7	87	44
Abreu e Zaiat (2008)	Sanitário	6,4	6, 8, 10 e 12	81	ND
Netto (2007)	Sanitário	7,0	6, 8 e 10	95	75
Araújo Jr. (2006)	Industrial	35,9	20	97	77
Ahmed et al. (2007)	Têxtil	27,0	24, 18, 12 e 8	ND	ND
Bodik et al. (2003)	Sanitário	750,0	20	83	ND
Kreutz (2012)	Bovino	4,75	14, 11 e 8	66	ND
Araújo e Freitas (2014)	Sintético	14	6,4	77	25
Wosiack et al. (2015)	Indústria de ração animal	9	24	80	88
Kordkandi e Khoshfetrat (2015)	Sintético	7,6	7,3	97	53

Legenda: TDH =Tempo de Detenção Hidráulica; DQO = Demanda Química de Oxigênio; NTK = Nitrogênio total Kjeldahl.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo é descrita a metodologia utilizada no desenvolvimento da pesquisa, destacando a descrição do sistema de tratamento, do inóculo, substrato, as etapas de operação do sistema e seu monitoramento, além do planejamento estatístico dos dados coletados.

4.1 SISTEMA DE TRATAMENTO

O sistema experimental foi montado e instalado no anexo do Laboratório de Saneamento do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, Sede Ecoville. O sistema foi composto de um reservatório de alimentação (250 L), um reator anaeróbio seguido de um reator aeróbio (ambos de leito fixo) seguidos de uma coluna de adsorção, além de bombas de alimentação e recirculação.

Os reatores de fluxo ascendente foram confeccionados em vidro temperado incolor com 8 mm de espessura, com dimensões internas de 0,11 m x 0,204 m x 1 m (cada), resultando no volume útil de 20 L e 19 L, respectivamente, e volume útil total de 39 L (Figura 6).

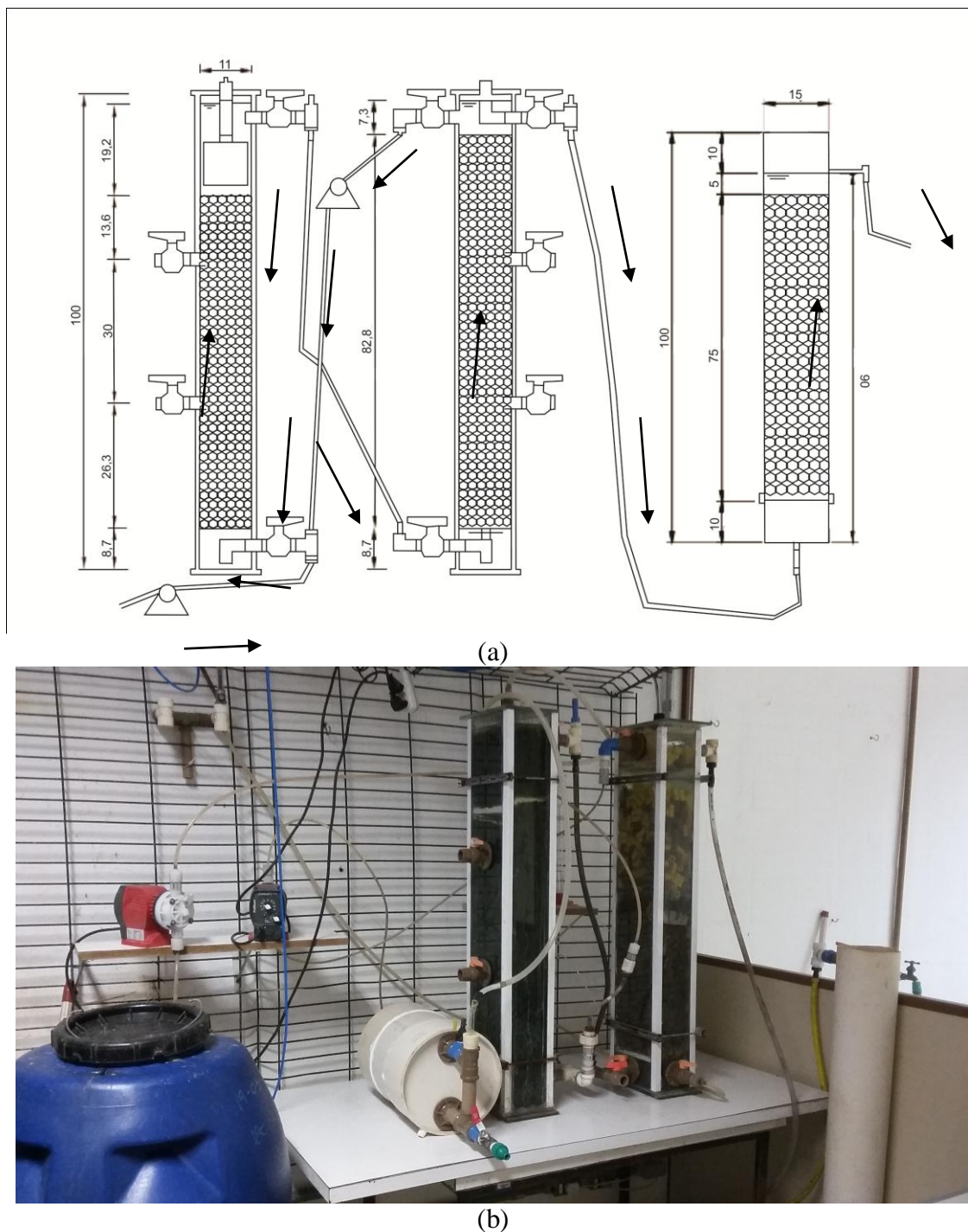


Figura 6 - (a) Representação esquemática do sistema de tratamento; (b) Imagem do sistema. Medidas em cm

A imobilização da biomassa nos reatores foi realizada com tubos de PVC corrugados, com diâmetro de 0,01 m, comprimento de 0,025 m e área superficial de 0,12 m². No reator anaeróbio, o meio suporte foi colocado entre a câmara de alimentação do afluente até a calha de separação do coletor de gases com volume de 0,001528 m³, representando 7,7%

do volume útil do reator. No reator aeróbio, o meio suporte foi colocado entre a câmara de alimentação do efluente aeróbio e a saída da recirculação, com volume de 0,001948 m³, representando 10,1% do volume útil do reator.

O biogás produzido no reator anaeróbio era coletado diariamente do separador trifásico instalado na parte superior a 0,91 m da base deste reator. O separador trifásico foi confeccionado em vidro temperado com 0,18 m de largura, 0,098 m de comprimento e 0,09 m de altura.

Um selo hídrico de vidro foi confeccionado com uma proveta de 250 mL acoplada a um frasco lavador de gases para conectar a saída do biogás do reator anaeróbio ao tanque de armazenamento para manter a pressão interna no separador trifásico.

A medição da vazão de biogás produzido neste reator foi feita através do sistema de quantificação do biogás por deslocamento líquido, constituído de um tanque de PVC de 25 L para armazenamento de água.

A alimentação e a recirculação da fase líquida foram adotadas para promover a remoção da matéria nitrogenada nos reatores. A recirculação da fase líquida foi realizada da saída do reator aeróbio para a entrada do reator anaeróbio. Estas foram realizadas por duas bombas dosadoras tipo diafragma solenóide da marca Prominent *modelo Concept plus* com vazão nominal de 8 L.h⁻¹.

A aeração do reator aeróbio foi feita por um compressor de ar da marca Boyo *modelo ACQ-005* com controlador de pressão que limita a pressão a 1 atm, seguido de um fluxômetro para controle da vazão de aeração em 10 L.min⁻¹. Pedras porosas foram utilizadas para melhorar a injeção e a difusão do ar no reator aeróbio.

Uma coluna de adsorção, confeccionado em Policloreto de Polivinila (PVC) com 1 m de comprimento, 0,15 m de diâmetro e volume útil de 16 L, foi instalado como pós-tratamento do reator aeróbio para promover remoção de fósforo. O filtro foi operado com taxa de filtração que variou de 371 a 668 m³.m⁻².d⁻¹, correspondente a faixa de TDH de 5 a 9 h, com fluxo de escoamento em sentido ascendente.

O recheio da coluna de adsorção era composto de cacos de cerâmica vermelha cedidos pelo Laboratório de Pesquisas do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, Sede Ecoville. Foi feito tratamento físico-químico dos cacos com calcinação em mufla da marca Zezimaq a 200 °C por duas horas, seguido de lavagem com cal por 24 h (banho) e posteriormente secagem em estufa da marca MedClave a 100 °C por 24 h. O objetivo deste tratamento prévio

era obter superfície da cerâmica vermelha com silicato de cálcio para favorecer a adsorção do fósforo. A lavagem era feita a cada 30 dias, para reativar a adsorção na cerâmica.

4.2 CARACTERÍSTICAS DO INÓCULO

A inoculação do reator anaeróbio foi realizada com 8 L de lodo floculento anaeróbio proveniente de um Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado (RALF) e no reator aeróbio com 8 L de lodo aeróbio proveniente de um tanque de aeração, totalizando volume ocupado de 40% em cada reator. As amostras dos lodos foram coletadas em Estações de Tratamento de Esgoto da região metropolitana de Curitiba – Paraná.

Antes da inoculação, foram realizadas determinações das concentrações de sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV) e sólidos totais fixos (STF) em triplicata para cada tipo de lodo (Tabela 8).

Tabela 8 - Caracterização físico-química dos lodos de inóculo dos reatores anaeróbio e aeróbio.

Lodo Anaeróbio						
Parâmetros	Número de amostras	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	CV
ST (mg L ⁻¹)	3	89.456	1.377	87.962	91.682	1,54
STV (mg L ⁻¹)		29.319	434	28.766	29.980	1,48
STF (mg L ⁻¹)		60.137	961	59.066	61.702	1,60
Lodo Aeróbio						
Parâmetros	Número de amostras	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	CV
ST (mg L ⁻¹)	3	5.432	82	5.384	5.528	1,51
STV (mg L ⁻¹)		974	209	740	1.144	21,46
STF (mg L ⁻¹)		4.458	204	4.240	4.646	4,58

Fonte: Belini (2016).

Na Tabela 8 pode ser observado que as relações médias de STV/ST e STF/ST foram de 0,32 e 0,67 para o lodo anaeróbio e de 0,18 e 0,82 para o lodo aeróbio, respectivamente. Em que 32% representa sólidos voláteis dos 67% dos sólidos totais e 18% representa os sólidos fixos dos 82% dos sólidos totais.

4.3 SUBSTRATO

O substrato utilizado na alimentação do sistema foi o esgoto sanitário sintético adaptado de Torres (1992) para valor médio aproximado de DQO de 500 mg L⁻¹. Os compostos e suas respectivas quantidades necessárias para preparo do esgoto sintético estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Composição do esgoto sanitário sintético.

Composto	Concentração
Extrato de Carne (g)	0,2
Amido Solúvel P.A. (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n (g)	0,01
Farinha de Trigo (g)	0,2
Sacarose (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁) (g)	0,0175
Cloreto de Amônio P.A – ACS (NH ₄ Cl) (g)	0,051
Óleo Vegetal (mL)	0,0051
Detergente (gota)	2
Celulose Microcristalina U.S.P (g)	0,03
Cloreto de Sódio P.A. (NaCl) (g)	0,25
Cloreto de Magnésio P.A. (MgCl ₂ ·6H ₂ O) (g)	0,007
Cloreto de Cálcio Anidro P.A. (CaCl ₂) (g)	0,0045
Fosfato de Potássio Mono. P.A – ACS (KH ₂ PO ₄) (g)	0,0264
Bicarbonato de Sódio P.A – ACS (NaHCO ₃) (g)	0,2

Fonte: adaptado de Torres (1992). *Quantidade para 1 L

A caracterização do substrato afluyente preparado é apresentada no item Resultados e Discussões.

4.4 ETAPAS DE OPERAÇÃO DO SISTEMA

A parte experimental foi dividida em três etapas, sendo que o sistema foi operado com - taxa de recirculação de 100% e TDH de 8 h na Etapa Inicial; taxa de recirculação constante de 100% e submetido à variação do TDH em 9, 7 e 5 h na Etapa 1; TDH constante de 7 h e submetido à variação da taxa de recirculação em 150, 100 e 50% na Etapa 2 (Figura 7).

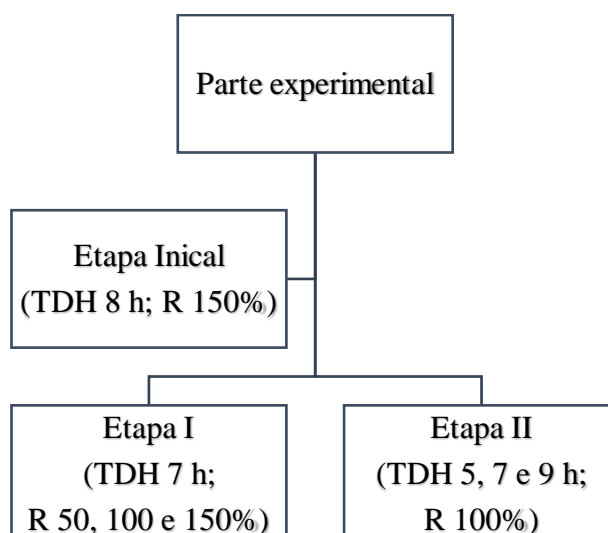


Figura 7 – Fluxograma das etapas da parte experimental.

Na Tabela 10 é apresentado um resumo das etapas componentes da operação do sistema.

Tabela 10 - Etapas de operação do sistema reatores anaeróbio-aeróbio - coluna de adsorção.

Etapa	Período de operação (d)	TDH em cada reator (h)	Vazão (L.h ⁻¹)	Recirculação (%)	Nº de perfis de amostragem
Inicial	0 a 26	8	2,5	100	2
I	27 a 90	9	2,2	100	6
		7	2,9		
II	91 a 154	5	4	150	6
		7	2,9	100	
				50	

Em todas as etapas de operação foram realizados 2 perfis de amostragem temporal, com coletadas a cada 3 h ao longo de 24 h, por condição operacional, com coleta de amostras do afluente e efluente dos reatores, após estes terem alcançado o Estado de Equilíbrio Dinâmico Aparente (EEDA) e da coluna de adsorção.

O Estado de Equilíbrio Dinâmico Aparente foi estabelecido por meio do monitoramento realizado pela determinação da temperatura, pH, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato, ácidos voláteis, DQO de amostras brutas, oxigênio dissolvido e nitrogênio amoniacal, em unicata, de acordo com os mesmos procedimentos apresentados na Tabela 11.

4.5 MONITORAMENTO DO SISTEMA

As análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Saneamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Curitiba, sede Ecoville.

Em todas as etapas foram realizados perfis de amostragem temporal com coleta de amostras do afluente (B), efluente do reator anaeróbio (1), efluente do reator aeróbio (2) e efluente da coluna de adsorção (3) em intervalos de 3 h durante 24 h.

Os parâmetros determinados para caracterização do substrato e do efluente dos reatores e filtro durante o monitoramento, seus respectivos métodos de análises, números dos métodos e referências são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização do substrato e do efluente dos reatores anaeróbio e aeróbio e da coluna de adsorção.

Parâmetros	Método de Análise	Número do Método	Referência
TL (°C)	Potenciométrico	-	-
pH	Potenciométrico	4500_H ⁺	Eaton et al. (2005)
OD (mg L ⁻¹)	Polarográfico	4500_O	Eaton et al. (2005)
AB (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Titulométrico	-	Ripley, Boyle e Converse (1986)
AV (mgHAc.L ⁻¹)	Titulométrico	-	Dillalo e Albertson (1961)
DQO (mg L ⁻¹)	Espectrofotométrico	5220_D	Eaton et al. (2005)
DBO (mg L ⁻¹)	Respirométrico	5210 D	Eaton et al. (2005)
NTK (mgN-NTK.L ⁻¹)	Titulométrico	4500_NTK	Eaton et al. (2005)
Namon (mgN-NH ₄ ⁺ .L ⁻¹)	Titulométrico	4500_NH ₄ ⁺	Eaton et al. (2005)
Nitrito (mgN-NO ₂ ⁻ .L ⁻¹)	Espectrofotométrico	4500_NO ₂	Eaton et al. (2005)
Nitrato (mgN-NO ₃ ⁻ .L ⁻¹)	Espectrofotométrico	4500_NO ₃	Eaton et al. (2005)
Fósforo Total (mgPO ₄ ³⁻ .L ⁻¹)	Espectrofotométrico	4500_P	Eaton et al. (2005)
ST (mg L ⁻¹)	Gravimétrico	2540_B	Eaton et al. (2005)
SST (mg L ⁻¹)	Gravimétrico	2540_G	Eaton et al. (2005)

Legenda: TL – Temperatura do Líquido; OD – Oxigênio Dissolvido; AB – Alcalinidade a Bicarbonato; AV – Ácidos Voláteis; DQO – Demanda Química de Oxigênio; DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio; NTK – Nitrogênio Total Kjeldahl; Namon – Nitrogênio amoniacal; ST – Sólidos totais; SST – Sólidos Suspensos Totais.

As eficiências do sistema combinado para nitrificação, desnitrificação e nitrogênio total foram calculadas com base nas Equações 12, 13 e 14, respectivamente de acordo com Metcalf e Eddy (2005).

$$\% \text{ Nitrificação} = \frac{(NTK_{P1} - NTK_{P2})}{NTK_{P1}} \times 100 \quad (12)$$

Em que:

NTK_{P1} - Concentração de NTK na saída do reator anaeróbio em mg NTK.L^{-1} ;

NTK_{P2} - Concentração de NTK na saída do reator aeróbio em mg NTK.L^{-1} .

$$\% \text{ Desnitrificação} = \frac{(NTK_{P1} - NTK_{P2} - (N - NO_2^-) - (N - NO_3^-))}{(NTK_{P1} - NTK_{P2})} \times 100 \quad (13)$$

Em que:

NTK_{P1} - Concentração de NTK na saída do reator anaeróbio em mgNTK.L^{-1} ;

NTK_{P3} - Concentração de NTK na saída do reator aeróbio em mgNTK.L^{-1} ;

$N-NO_2^-$ - Concentração de nitrito na saída do reator aeróbio em $\text{mgNO}_2^-.L^{-1}$;

$N-NO_3^-$ - Concentração de nitrato na saída do reator aeróbio em $\text{mgNO}_3^-.L^{-1}$.

$$\% \text{ NT} = \frac{(NTK_{P1} - NTK_{P2} - (N - NO_2^-) - (N - NO_3^-))}{NTK_{P1}} \times 100 \quad (14)$$

Em que:

NTK_{P1} - Concentração de NTK na saída do reator anaeróbio em mgNTK.L^{-1} ;

NTK_{P2} - Concentração de NTK na saída do reator aeróbio em mgNTK.L^{-1} ;

$N-NO_2^-$ - Concentração de nitrito na saída do reator aeróbio em $\text{mgNO}_2^-.L^{-1}$;

$N-NO_3^-$ - Concentração de nitrato na saída do reator aeróbio em $\text{mgNO}_3^-.L^{-1}$.

4.2 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO

Foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR) do tipo estrela ($\alpha = 45^\circ$) para avaliar a influência da variação do tempo de detenção hidráulica (TDH) e da taxa de recirculação na eficiência de nitrificação, desnitrificação, remoção do nitrogênio total e de fósforo dos esgotos sanitários.

Este delineamento é composto por um planejamento fatorial (2^2) com níveis (-1 e +1) e com pontos axiais (-1,414 e +1,414), além de repetição no ponto central (0), resultando em 10 ensaios (Tabela 13).

Na Tabela 12 são apresentados os níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento experimental.

Tabela 12 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento.

Fatores Experimentais/Unidade	Variáveis Codificadas				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Fator 1 (TDH) (h)	5	6	7	8	9
Fator 2 (Taxa de Recirculação) (%)	50	75	100	125	150

$\alpha = (2^N)^{1/4} = 1,414$; N= número de variáveis independentes.

Na Tabela 13 está descrita a matriz do delineamento experimental com as variáveis codificadas e decodificadas para cada ensaio.

Tabela 13 - Matriz do delineamento experimental.

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis Descodificadas	
	TDH (h)	R	TDH (h)	R
1	-1	-1	6	75
2	+1	-1	8	75
3	-1	+1	6	125
4	+1	+1	8	125
5	-1,414	0	5	100
6	+1,414	0	9	100
7	0	-1,414	7	50
8	0	+1,414	7	150
9	0	0	7	100
10	0	0	7	100

As variáveis respostas avaliadas foram eficiência de nitrificação, eficiência de desnitrificação, remoção de nitrogênio total e remoção de fósforo total.

As análises físico-químicas foram realizadas com o sistema operado do maior valor para o menor valor do TDH.

A validação experimental dos modelos propostos para remoção de nitrogênio e de fósforo foi realizada em triplicata na condição ótima encontrada (por meio da desejabilidade) e foram calculadas as médias, desvios padrão e coeficientes de variação dos dados obtidos na validação do modelo.

A análise estatística dos dados foi realizada com *software* estatístico Statistica[®]. Nesta análise foram determinados os efeitos das variáveis independentes, calculados os coeficientes de regressão e obtidos os gráficos de superfície de resposta.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização do esgoto sintético e no monitoramento do sistema composto pelos reatores anaeróbio e aeróbio, seguidos da coluna de adsorção. Também será apresentada a discussão a respeito da influência da taxa de recirculação e da influência da sobrecarga hidráulica no desempenho sistema quanto a remoção de nitrogênio e fósforo.

Na discussão dos resultados, utilizou-se a média seguida pelo desvio padrão entre parênteses como pode ser observada na seguinte notação: MÉDIA (DESVIO PADRÃO).

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ESGOTO SINTÉTICO

Na Tabela 14, estão apresentados os resultados da caracterização físico-química do esgoto sintético utilizado na alimentação do sistema composto por reator anaeróbio seguido por aeróbio e coluna de adsorção. Os valores correspondem aos valores médio (Méd), desvio padrão (DP), mínimo (Min), máximo (Máx) e coeficiente de variação (CV em %) dos resultados dos parâmetros.

Na caracterização do esgoto utilizado foram realizados 25 perfis de amostragem temporal, durante a operação do sistema, totalizando 120 amostras.

Tabela 14 - Resultados da caracterização físico-química do esgoto sintético.

Parâmetros	X	Méd	DP	Min	Máx	CV (%)
TL (°C)	120	21	2,6	15,7	24,7	12
pH	120	6,6	0,3	6,1	7,5	4
OD (mg L ⁻¹)	120	0,1	0,07	0,1	0,4	51
AB (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	120	281	49	156	398	17
AT (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	120	346	59	178	509	17
AV (mgHAc L ⁻¹)	120	92	40	31	230	44
DBO _{5,20} (mg L ⁻¹)	25	508	158	236	832	31
DQO _{amostras brutas} (mg L ⁻¹)	120	637	89	377	798	14
DQO _{amostras filtradas} (mg L ⁻¹)	120	340	102	102	728	30
NTK (mgNTK L ⁻¹)	120	61	10	26	93	17
N-amoniaco (mgNH ₄ ⁺ L ⁻¹)	120	24	6	7	38	24
Nitrito (mgNO ₂ ⁻ L ⁻¹)	120	0,02	0,01	0,002	0,09	69
Nitrato (mgNO ₃ ⁻ L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-
Fósforo (mgPO ₄ ⁻³ L ⁻¹)	120	11,9	1,6	7,4	15,7	13

Legenda: X = número de amostras; TL= temperatura do líquido; pH = potencial hidrogeniônico; OD = oxigênio dissolvido; AB = alcalinidade a bicarbonato; AT = alcalinidade total; AV = ácidos voláteis; DBO = demanda bioquímica de oxigênio; DQO = demanda química de oxigênio; NTK = nitrogênio total Kjeldahl; N-Amoniacal = nitrogênio amoniacal.

Na Tabela 14 pode-se observar que a temperatura do líquido (TL) na amostra do esgoto sintético utilizado (afluente ao reator) durante a realização do experimento variou de 15,7 a 24,7 °C. Para Gerardi (2006) a temperatura para desenvolvimentos de bactérias anaeróbias e aeróbias deve ser aproximadamente 30 °C, sendo que temperaturas superiores ou inferiores a este valor podem comprometer o crescimento destes microrganismos. Para o esgoto sintético, obteve-se média de 21 (2,6) °C o que não se mostra prejudicial para as bactérias.

Portanto, a temperatura se mostra importante condição a ser analisada para o tratamento de esgoto sanitário, pois esta influência não somente na remoção de matéria orgânica, mas também na remoção de matéria nitrogenada (CHERNICHARO, 2007; CARRASCO, 1992; FARIA, 2012; COLLIVER; STEPHENSON, 2000).

O pH das amostras do esgoto sintético variou de 6,1 a 7,5, com média de 6,6 (0,3). O valor obtido está similar com Murto et al. (2004), Lucena (2008) e Siqueira (2010) que indicam a faixa atividade das bactérias acidogênicas, de 6,6 a 7,4 para as arqueias metanogênicas; e com Lettinga (1995) que indica pH de 7,5 como ideal para o crescimento microbiano. Segundo Speece (1996) para o bom funcionamento de sistemas anaeróbios, os valores devem estar na faixa de pH 6,5 a 8,2. O CV resultou em aproximadamente 4%, indicando dispersão baixa.

Os resultados do OD para o esgoto sintético variaram de 0,1 a 0,4 mg L⁻¹. Bueno (2011) em seu estudo percebeu variação de OD entre 0,3 a 0,8 mgO₂ L⁻¹ possibilitou a eficiência de nitrificação.

Os valores de AB e AT resultaram médias de 281 (49) e 346 (59) mgCaCO₃ L⁻¹ respectivamente. Freitas (2016) ao trabalhar com reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo (RAALF) ao tratar efluente sintético, encontrou em seu estudo média de AB de 216 (20) mgCaCO₃ L⁻¹, Belini (2016) ao estudar reator anaeróbio seguido de reator aeróbio no tratamento de efluente sintético, observou valores médios de AB e AT de 100 (34,9) e 173 (48,2) mgCaCO₃ L⁻¹ e Moura, Damianovic e Foresti (2012) trabalharam com reator de leito estruturado com aeração intermitente para o tratamento de efluente sintético, encontraram média de 606 (14) mgCaCO₃ L⁻¹.

A alcalinidade é um parâmetro importante, pois influencia nas etapas de nitrificação e desnitrificação, sendo que a relação alcalinidade consumida por nitrogênio amoniacal oxidado resultou 39,3 mgCaCO₃ para cada 1 mgNH₄⁺ L⁻¹.

A concentração de ácidos voláteis variou de 31 a 230 mgHAc L⁻¹, com valor médio de 92 (40) mgHAc L⁻¹. O CV resultou em aproximadamente 44%, indicando alta dispersão. Para que a digestão anaeróbia ocorra, condições como ambientais (temperatura, ausência de nutrientes, presença de compostos tóxicos) e operacionais (choque de carga orgânica ou hidráulica) devem favorecer para que não tenha acúmulo deste parâmetro (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

Conforme a Tabela 14 pode-se observar variação de 377 mg L⁻¹ a 798 mg L⁻¹, com valor médio de 637 (89) mg L⁻¹ nos resultados da matéria orgânica expressa em DQO para as amostras brutas e de 102 mg L⁻¹ a 728 mg L⁻¹, com valor médio de 340 (102) mg L⁻¹ para as amostras filtradas. Com os valores obtidos pode-se classificar o esgoto sanitário sintético como médio a forte em termos de DQO, de acordo com classificação de Metcalf e Eddy (2005).

A relação DBO/DQO_{amostras brutas}, de acordo com Metcalf e Eddy (2005) deve apresentar valor igual ou superior a 0,5 para que processos biológicos sejam bem empregados. Neste trabalho, esta relação resultou em média 0,8 (1,8), ou seja, está de acordo com o indicado por estes autores. Rashed et al. (2014) ao trabalhar com EBPR no tratamento de esgotos sanitários, apresentaram valor médio desta relação de 0,67 (58). Liang et al. (2010) ao tratarem esgotos sanitários das zonas rurais com coluna de adsorção (seixos, solo e algodão) encontraram valor médio para a relação de 0,4 (21).

Na série nitrogenada, as concentrações médias de NTK e do N-amoniaco foram de 61 (10) mgNTK L⁻¹ e 24 (6) mgNH₄⁺ L⁻¹, respectivamente. E a relação DQO/NTK resultou média de 10,44 (8,9) e para Metcalf e Eddy (2005) para proporcionar a nitrificação, esse valor deve ser inferior a 3.

A concentração de nitrito variou de 0,002 a 0,09 mg L⁻¹, com valor médio de 0,02 (0,01) mg L⁻¹ e coeficiente de variação superior a 69%, o que indica alta dispersão dos valores. Não foram determinadas concentrações de nitrato para as amostras do afluente, pois estas não interferem no cálculo de remoção do NTK e do N-amoniaco. De acordo com Metcalf e Eddy (2005) o esgoto utilizado é considerado como médio a forte em termos de NTK e N-amoniaco.

Em seus estudos, Locmatter, Gonzalez-Gil e Holliger (2013) trabalharam com reator aeróbio com lodo granular para tratar esgoto sintético, apresentaram concentração média de N-amoniaco no afluente de 50 mgNH₄⁺ L⁻¹. Kordkand e Khoshetrat (2015) estudaram um biorreator parcialmente aerado com leito fixo ao tratar esgoto sintético, apresentaram concentração média para N-amoniaco de 120 (20) mgNH₄⁺ L⁻¹.

A concentração de fósforo variou de 7,4 a 15,7 mgPO₄⁻³ L⁻¹, com valor médio de 11,9 (1,57) mgPO₄⁻³ L⁻¹ e coeficiente de variação de 13%, indicando dispersão baixa. De acordo com Metcalf e Eddy (2005) o esgoto utilizado é considerado forte quanto ao fósforo.

Chen et al. (2014) ao estudarem um reator sequencial em batelada para o tratamento de esgoto sintético, apresentaram resultados da concentração média de fósforo de 15 mgPO₄⁻³ L⁻¹. Ding et al. (2013) para tratar esgoto sintético/real, utilizaram *integrated vertical membrane bioreactor* (IVMBR), eles apresentaram valores médios das concentrações de fósforo para o esgoto sintético e real de 2,9 (0,4) e 4,6 (0,9) mgPO₄⁻³ L⁻¹. O efluente sintético pode ser considerado como forte de acordo com classificação de Metcalf e Eddy (2005).

5.2 INFLUÊNCIA DA TAXA DE RECIRCULAÇÃO NO DESEMPENHO DO REATOR QUANTO À REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO

Neste tópico serão apresentados os resultados e discussões da comparação, entre os valores obtidos com o sistema operado com TDH constante de 7 h, vazão de aeração de 10 L min^{-1} e variação da taxa de recirculação em 50, 100 e 150%.

5.2.1 Operação do Reator na etapa I

Na Tabela 15 podem ser observados os valores obtidos nas análises físico-químicas de determinação dos parâmetros temperatura do líquido (TL), oxigênio dissolvido (OD), pH, alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis (AV) quando o sistema foi operado com TDH de 7 h e submetido a variações da vazão de recirculação em 50, 100 e 150%.

Tabela 15 - Estatística descritiva do monitoramento físico-químico na Etapa I.

Parâmetro		Condições Operacionais da Etapa I											
		R 50%				R 100%				R 150%			
		B	1	2	3	B	1	2	3	B	1	2	3
X		12	12	12	18	12	12	12	18	12	12	12	18
TL (°C)	Méd	19,9	19,7	19,7	19,6	24,3	23,9	23,7	23,7	23	23	23	22,8
	Mín	19,3	19,3	19,2	19,2	23,8	23,6	23,2	23,3	22,1	22,3	22,7	22,1
	Máx	20,3	19,9	20	20	24,9	24,5	24,2	24	23,7	23,9	23,5	23,5
	DVP	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,5	0,4	0,3	0,3
	CV	1,4	0,8	1,1	1,1	1,4	1	1	0,9	2,1	1,9	1,2	1,4
pH	Méd	6,6	7,2	7,3	8,5	6,9	7,3	7,5	9,6	6,8	7,5	7,7	8,4
	Mín	6,3	7	7,3	8	6,5	7,1	7,4	9,2	6,3	7,3	7,4	8
	Máx	6,7	7,4	7,4	8,9	7,3	7,5	7,8	10	7,2	7,6	7,9	8,8
	DVP	0,1	0,1	0,04	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,2
	CV	2	2	1	3	4	2	1	3	4	1	2	3
OD (mg L ⁻¹)	Méd	0,1	1,5	3,9	3,1	0,1	1,7	4	3,8	0,1	1,5	3,8	3,1
	Mín	0,1	1	2,8	2,3	0,1	1,2	3	2,7	0,1	1	3	2,2
	Máx	0,2	1,9	5,6	4,1	0,2	2,2	5,1	5,1	0,2	2,2	4,6	4,3
	DVP	0,05	0,30	0,9	0,5	0,06	0,4	0,6	0,6	0,04	0,3	0,6	0,6
	CV	42	20	24	16	65	22	14	15	53	19	15	20
AB (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	Méd	328	389	117	149	356	411	122	158	265	305	112	134
	Mín	226	342	90	123	259	366	92	125	238	245	66	62
	Máx	398	444	141	197	390	500	151	203	309	373	146	186
	DVP	42	33	12	15	34	44	19	19	22	42	33	45
	CV	13	9	11	10	10	11	15	12	8	14	29	33
AT (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	Méd	388	412	130	160	366	415	124	160	322	322	122	145
	Mín	286	360	103	134	264	371	95	129	269	269	78	71
	Máx	487	474	152	205	399	504	154	205	374	386	157	200
	DVP	49	39	13	15	37	44	19	19	33	39	34	47
	CV	13	10	10	9	10	11	15	12	10	12	27	32
AV (mgHAc L ⁻¹)	Méd	85	33	17	15	14	6	3	3	80	24	14	16
	Mín	70	20	12	12	6	3	1	2	33	18	8	11
	Máx	126	57	26	22	22	8	5	6	128	33	21	20
	DVP	15	11	4	3	7	1	1	1	42	5	4	3
	CV	18	33	21	17	47	21	32	27	53	22	24	20

Legenda: X – número das amostras; Méd – média; Mín – mínimo; Máx – máximo; DVP – Desvio Padrão; CV – Coeficiente de Variação; B – bruto; 1 – efluente do reator anaeróbico; 2 – efluente do reator aeróbico; 3 – efluente da coluna de adsorção; TL – temperatura do líquido; OD – oxigênio dissolvido; AB – alcalinidade a bicarbonato; AT – alcalinidade total; AV – ácidos voláteis.

Na Figura 7 são apresentados gráficos boxplot confeccionados para melhor compressão dos resultados apresentados na Tabela 15. A partir deste gráfico é possível observar a variabilidade dos dados amostrais e a tendência central pela mediana (percentil de 50%), o primeiro quartil (percentil de 25%) e o terceiro quartil (percentil de 75%), além dos percentis de 90% e 10% e dos valores mínimo e máximo.

Os gráficos do boxplot correspondem aos valores obtidos nos perfis de amostragem temporal realizados no sistema operado com TDH de 7 h e variação na razão de recirculação de 50, 100 e 150%, para parâmetros temperatura do líquido (TL), oxigênio dissolvido (OD), pH, alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis (AV).

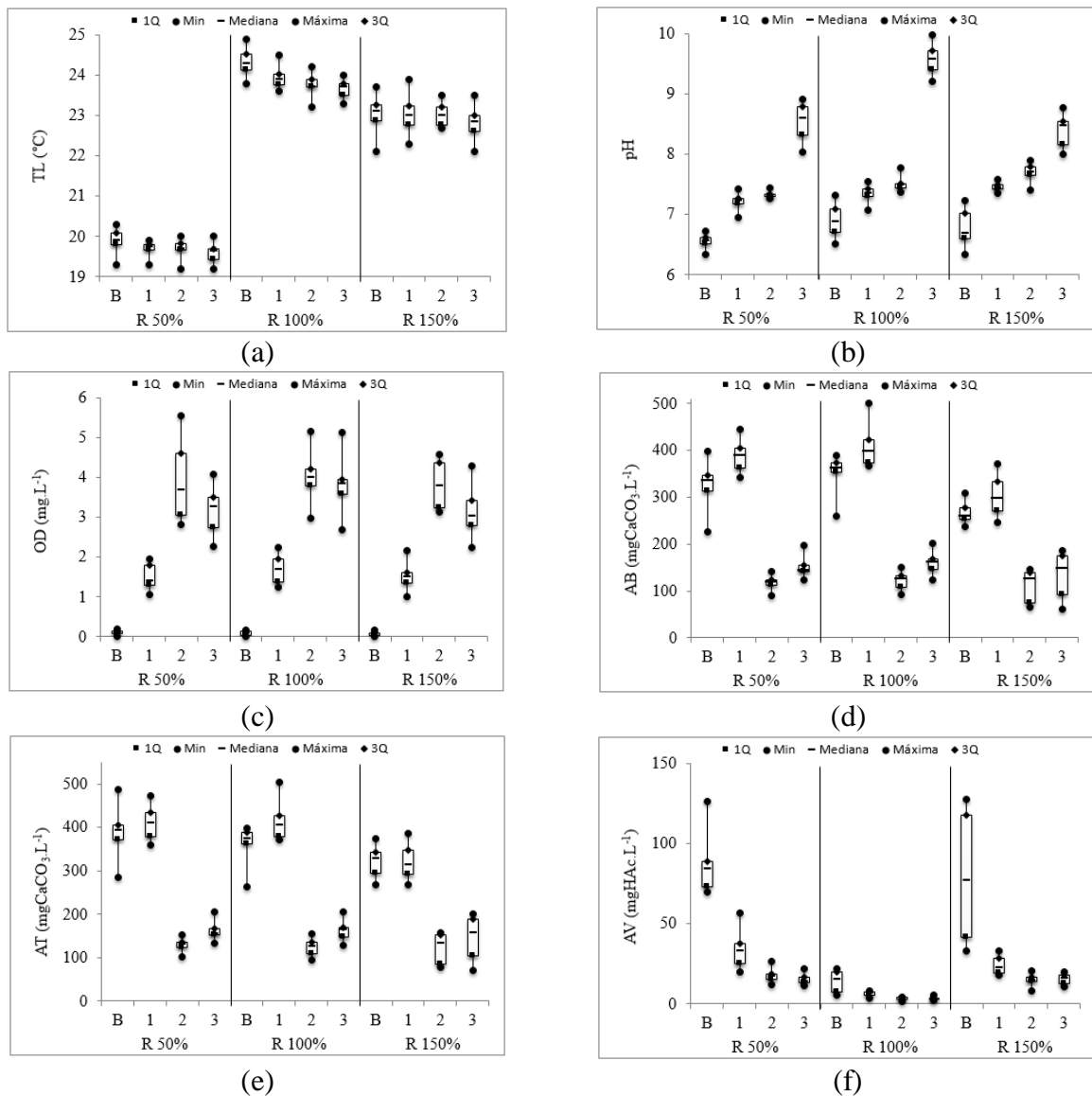


Figura 7 - Resultados dos parâmetros (a) TL, (b) pH, (c) OD, (d) AB, (e) AT e (f) AV analisados no TDH de 7 h para as vazões de recirculação 50%, 100% e 150%.

Na Tabela 15 é possível observar que os valores médios da TL nas amostras do afluente para o sistema operado com R 150%, 100% e 50% resultaram em 23 (0,5) °C, 24,3 (0,3) °C e 19,9 (0,3) °C, respectivamente. Esses valores são inferiores aos reportados por Feng et al (2016) de 29 (1,41) °C, Yuan et al. (2016) de 35 (2) °C, Wu et al. (2016) de 45 (14,14) °C e Seghezze et al. (1998) de 30 a 40 °C como valores favoráveis para a atividade microbiana.

Notou-se menores valores na condição com razão de recirculação de 50%, pois esta condição foi realizada no mês de maio de 2016, no qual a faixa da temperatura registrada foi de 12 a 18 °C, no município de Curitiba. Embora, a TL tenha resultado em valores inferior ao reportado na literatura, pode-se dizer que não foi fator limitante ao processo de tratamento.

Os valores médios de TL observados nas amostras do efluente foram de 22,8 (0,3) °C para R150%; 23,7 (0,2) °C para R 100% e 19,6 (0,2) °C para R 50% com variações dentre 22,1 °C a 23,5 °C, 23,3 °C a 24 °C e 19,2 °C a 20 °C respectivamente. O menor coeficiente de variação (CV) foi de 0,9 verificado na condição de operação com R 100%.

Os valores da TL para as amostras do efluente resultaram em 25% (1° quartil) das amostras superiores a 22,6 °C para R 150%, 23,5 °C para R 100% e 19,4 °C para R 50%. Aproximadamente 75% (3° quartil) das amostras foram inferiores a 23 °C para R 150%, 23,8 °C para R 100% e 19,7 °C para R 50%. Embora os valores tenham sido inferiores aos reportados por Belini (2016), Ferrer-Polonio et al. (2016) e Okubo et al. (2016), não foram observadas variações significativas nesta etapa entre os valores das amostras do afluente e efluente o que pode ter contribuído para o equilíbrio dos microrganismos existentes nos reatores anaeróbio e aeróbio.

Na Tabela 15 é possível notar o aumento dos valores do pH nas amostras do afluente, comparadas às do efluente do reator anaeróbio, reator aeróbio e do filtro percolador, sendo de 10%, 13,6% e 23,9% na condição com R 150%, 6,5%, 8,8% e 39% na condição com R 100% e 10,1%, 11,6% e 30% na condição com R 50%. Esse comportamento foi verificado por Belini (2016), Nair e Ahammed (2015) e Chatterjee, Ghangrekar e Rao (2016).

Nas amostras coletadas no efluente do reator anaeróbio foi possível observar valores superiores aos obtidos nas amostras do afluente, o que indica a capacidade de tamponamento do reator. Além disso, os resultados obtidos estão na faixa de 6,6 a 7,4 indicada para as arqueias metanogênicas conforme reportado por Lettinga (1996).

A faixa de 7,5 a 8,0, indicada por Surampalli et al. (1997) como ideal para a nitrificação, foi observada nas amostras coletadas no efluente do reator anaeróbio, assim como Chatterjee, Ghangrekar e Rao (2016), Anjali e Sabumon (2015) e Kartal et al. (2013).

Os valores de pH resultaram superiores nas amostras coletadas no efluente do filtro percolador, provavelmente devido à lavagem do material filtrante com cal, para promover a remoção do fósforo, em todas as condições desta etapa.

Ao observar os dados do efluente do reator aeróbio da Tabela 15, é possível verificar que as concentrações médias de OD são superiores ao limite de $2,0 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, que é indicado por Gerardi (2006) para que ocorra a degradação da amônia. Segundo Liu et al. (2016) é necessário ter disponibilidade de $4,6 \text{ gO}_2$ para cada gN-NH_4^+ a ser oxidada.

As concentrações de OD nesta etapa resultaram de $3,1 (0,6) \text{ mg L}^{-1}$ para R 150%; $3,8 (0,6) \text{ mg L}^{-1}$ para R 100% e $3,1 (0,5) \text{ mg L}^{-1}$ para R 50%. Os valores de coeficiente de variação resultaram em 20, 15 e 16, respectivamente, indicando dispersão média dos dados. Neste estudo, a relação OD/N-amoniacal resultou em 1,6 para a condição de R 150%, 1,3 para a condição de R 100% e de 1 para condição de R 50%. Em seu trabalho, Plascencia-Jatomea et al. (2015) observaram a relação OD/N-amoniacal resultou em $0,79 (0,08)$.

Na Figura 7, são apresentados os valores das medianas das concentrações de OD de 3 mg L^{-1} para R 150%; $3,9 \text{ mg L}^{-1}$ para R 100% e $3,3 \text{ mg L}^{-1}$ para R 50%. Os valores de OD para as amostras do efluente da coluna de adsorção em 25% (1º quartil) das amostras superiores a $2,8 \text{ mg L}^{-1}$ para R 150%, $3,6$ para R 100% e $2,7 \text{ mg L}^{-1}$ para R 50%. Aproximadamente 75% (3º quartil) das amostras foram inferiores a $3,4 \text{ mg L}^{-1}$ para R 150%, 4 mg L^{-1} para R 100% e $3,5 \text{ mg L}^{-1}$ para R 50%.

Para que o processo de desnitrificação seja favorecido por meio de nitrito e/ou nitrato como aceptores de elétrons, a concentração de OD no reator anaeróbio deve ser inferior a 1 mg L^{-1} (METCALF; EDDY, 2005). Neste trabalho, foram obtidas concentrações médias superiores a este valor, sendo de $1,5 (0,3) \text{ mg L}^{-1}$ para R 150%, $1,7 (0,4) \text{ mg L}^{-1}$ para R 100% e $1,5 (0,3) \text{ mg L}^{-1}$ para R 50%, o que pode ter prejudicado a desnitrificação. Esta discussão será abordada posteriormente neste mesmo item.

Guitierrez-Wing, Malone e Rusch (2012) verificaram que a taxa de desnitrificação diminuiu de $5,5-0,5 \text{ g de NO}_3\text{-N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ quando a concentração de OD aumentou de $0,5$ para $4,0 \text{ mg L}^{-1}$. Liu et al. (2016) também observaram em suas pesquisas o decréscimo da taxa de desnitrificação quando a concentração de OD aumenta.

As médias da alcalinidade a bicarbonato (AB) resultaram de $265 (22) \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para as amostras coletadas no afluente e de $112 (33) \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio na R 150%. Para a R 100%, as médias foram de $356 (34) \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para as amostras coletadas no afluente e de $122 (19) \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio. Na R 50%, os valores médios foram de

328 (42) $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para as amostras coletadas no afluente e de 117 (12) $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio.

Na Figura 7, percebe-se que 25% dos valores da AB são superiores a 253 $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para as amostras coletadas no afluente e 74 $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio na R 150%; 354 $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para as amostras coletadas no afluente e 107 $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio na R 100%; para a R 50%, os valores são superiores a 312 $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para as amostras coletadas no afluente e 113 $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio.

Nas amostras do efluente do reator anaeróbio é possível notar aumento das concentrações da AB em todas as condições, o que pode ficar evidenciado o processo de tamponamento do sistema.

Como é possível observar na Figura 7 há um decréscimo nos valores da AB do afluente para o efluente nas amostras coletadas no reator aeróbio, devido ao processo de nitrificação, independente da condição de operação. Para que ocorra este processo são consumidos 7,14 $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para cada 1 $\text{mgNH}_4^+ \text{ L}^{-1}$ oxidada conforme reportado por Metcalf e Eddy (2005).

Neste trabalho, a relação alcalinidade consumida por nitrogênio amoniacal oxidado resultou em 27, 40,5 e 38,1 $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para cada 1 $\text{mgNH}_4^+ \text{ L}^{-1}$ nas condições operacionais de R 150%, R 100% e R 50% respectivamente. Show, Lee e Pan (2013) verificaram a relação alcalinidade consumida por nitrogênio amoniacal oxidado resultou de 3,25 a 3,76 $\text{g CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para cada 1 $\text{gNH}_4^+ \text{ L}^{-1}$. Plascencia-Jatomea et al. (2015) em seu estudo, a relação alcalinidade consumida por nitrogênio amoniacal oxidado resultou de 104,34 $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para cada 1 $\text{gNH}_4^+ \text{ L}^{-1}$.

Na Tabela 15, pode-se constatar que as concentrações médias de ácidos voláteis foram de 80 (42) mgHAc L^{-1} e de 14 (4) mgHAc L^{-1} para as amostras coletadas no afluente e na saída do reator aeróbio para R 150%. Para a R 100%, as médias para AV foram de 14 (7) mgHAc L^{-1} para as amostras coletadas no afluente e 2 (1) mgHAc L^{-1} para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio e para R 50%, as médias foram de 85 (15) mgHAc L^{-1} para as amostras coletadas no afluente e de 17 (4) mgHAc L^{-1} para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio.

Na Figura 7, pode-se perceber que 25% (1º quartil) das amostras para AV, foram superiores a 41 mgHAc L^{-1} para as amostras coletadas no afluente e de 14 mgHAc L^{-1} para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio para R 150%. Para a R 100%, os valores foram de 7 mgHAc L^{-1} para as amostras coletadas no afluente e 3 mgHAc L^{-1} para as amostras

coletadas na saída do reator aeróbio e para a R 50%, os valores foram de 73 mgHAc L⁻¹ para as amostras coletas no afluente e 15 mgHAc L⁻¹ para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio.

Aproximadamente 75% (3° quartil) das amostras foram inferiores a 118 mgHAc L⁻¹ para as amostras coletadas no afluente e 17 mgHAc L⁻¹ para as amostras coletas na saída do reator aeróbio na R 150%. Para R 100%, os valores foram de 20 mgHAc L⁻¹ para as amostras coletadas no afluente e 4 mgHAc L⁻¹ para as amostras coletas na saída do reator aeróbio e para R 50%, os valores foram de 89 mgHAc L⁻¹ para as amostras coletadas no afluente e 19 mgHAc L⁻¹ para as amostras coletas na saída do reator aeróbio.

Ao analisar os dados da Tabela 15 e a Figura 7, nota-se diminuição das concentrações de ácidos voláteis e ao relacionar com a alcalinidade a bicarbonato, esta apresenta aumento, o que indica estabilidade no sistema, como afirma Souza (1984). Autores como Córdoba, Fernández e Santalla (2016) e Mazarelia et al. (2016), também observaram a diminuição das concentrações de AV e ao relacionar com AB, esta apresentou aumento.

Os valores da relação média AV/AB foram de 0,07 para R 150%, 0,01 para R 100% e 0,08 para R 50%, ou seja, inferiores ao limite recomendado por Ripley, O'Shea e Stephens (2003) de 0,3 para o tamponamento do processo anaeróbio e maior produção de metano.

A relação AV/AB para Serrano et al. (2016) variou de 0,4 a 0,5 ao trabalharem no tratamento de lodo proveniente da digestão anaeróbia, do sistema de tratamento municipal de Sevilla, com microndas com potências variando entre 100 a 900 w. Cabbai, Bortoli e Goi (2016) ao estudarem a codigestão anaeróbia do *source selected organic fraction of municipal solid waste* (SS-OFMSW) tratando efluente do mercado municipal, encontraram valor médio de 0,01 para a relação AV/AB.

Na Tabela 15 podem ser observados os valores obtidos com determinações dos parâmetros DQO em amostras brutas e filtradas, NTK, N-amoniacal, nitrito, nitrato e fósforo quando o sistema foi operado com TDH de 7 h e submetido a variações da vazão de recirculação em 50, 100 e 150%.

Tabela 16 – Estatística descritiva do monitoramento físico-químico na Etapa I.

Parâmetro		Condições Experimentais da Etapa I															
		50%					Eficiência de Remoção (%)	100%					Eficiência de Remoção (%)	150%			
		B	1	2	3	B		1	2	3	B	1		2	3	Eficiência de Remoção (%)	
X	12	12	12	18	12	12	12	18	12	12	12	18	12	12	12	18	
DQO amostras brutas (mg L ⁻¹)	Méd	626	113	36	11	99	663	94	24	16	98	693	106	21	15	98	
	Mín	554	83	19	0,2	97	554	64	9	0,2	95	557	71	5	0,2	96	
	Máx	679	167	51	22	99	860	146	46	31	99	779	177	35	31	99	
	DVP	41	24	11	7	1	91	22	12	11	2	62	36	11	11	1	
	CV	7	22	30	70	1	14	23	51	70	2	9	34	52	74	1	
DQO amostras filtradas (mg L ⁻¹)	Méd	320	87	26	13	97	263	71	26	14	93	327	71	24	16	95	
	Mín	246	53	8	0,2	94	205	48	3	0	88	279	48	1	0,2	90	
	Máx	443	133	78	26	99	336	98	43	25	99	374	90	47	35	99	
	DVP	60	23	20	8	2	51	16	13	9	4	30	11	14	11	3	
	CV	19	26	78	67	2	19	23	52	60	4	9	16	58	72	3	
NTK (mgNTK L ⁻¹)	Méd	76	46	15	10	87	64	32	9	7	89	56	23	5	3	96	
	Mín	63	37	9	8	85	60	19	8	4	86	52	21	2	1	94	
	Máx	94	66	25	13	89	68	38	10	9	93	64	29	10	6	99	
	DVP	10	9	4	1	1	3	5	1	1	2	3	2	2	1	1	
	CV	13	19	30	14	1	5	17	8	16	2	5	10	53	51	1	
N-amoniacal (mgNH ₄ ⁺ L ⁻¹)	Méd	27	18	3	2	94	27	15	3	2	95	15	9	2	1	93	
	Mín	16	11	2	1	90	18	9	1	0,1	90	7	4	1	1	85	
	Máx	32	21	3	3	98	31	21	10	3	99	21	15	7	1	96	
	DVP	4	3	0,4	1	2	4	3	2	1	3	5	3	3	0,1	3	
	CV	15	18	15	48	3	15	20	77	48	3	35	34	102	10	4	
Nitrito (mgNO ₂ ⁻ L ⁻¹)	Méd	0,02	0,1	0,2	0,05	-	0,02	0,6	0,6	1	-	0,05	0,6	0,7	0,6	-	
	Mín	0,01	0,01	0,1	0,01	-	0,01	0,03	0,2	0,8	-	0,03	0,1	0,4	0,1	-	
	Máx	0,04	0,3	0,4	0,2	-	0,03	1,7	0,9	1,3	-	0,09	1,7	1,1	1,6	-	
	DVP	0,01	0,1	0,1	0,04	-	0,01	0,7	0,2	0,2	-	0,01	0,6	0,2	0,5	-	
	CV	62	75	37	80	-	31	116	33	16	-	31	102	30	81	-	
Nitrito (mgNO ₃ ⁻ L ⁻¹)	Méd	-	-	10,1	9,861	-	-	-	9,6	9,4	-	-	-	7,5	8,1	-	
	Mín	-	-	8,6	7,455	-	-	-	6,6	7,2	-	-	-	5,4	5,9	-	
	Máx	-	-	11,2	11,8	-	-	-	11,2	11,3	-	-	-	8,4	12,6	-	
	DVP	-	-	1,018	1,3	-	-	-	1,4	0,9	-	-	-	0,7	1,4	-	
	CV	-	-	10,1	13,5	-	-	-	15	9	-	-	-	10	17	-	
Fósforo (mgPO ₄ ³⁻ L ⁻¹)	Méd	9,1	7,6	6,8	2,1	77	12,6	12,1	11,4	2	82	11,6	11,4	8,1	2,8	78	
	Mín	7,4	5,2	4	0,6	60	10,9	11	8,7	0,7	70	7,9	3,9	2,1	1,4	64	
	Máx	10,4	9,3	11,3	3,4	94	14,4	13,3	13	3,4	95	13,3	14,6	12,2	4,5	88	
	DVP	1	1,5	2	0,8	10	1,2	0,8	1,4	1,1	10	1,4	3,5	3,4	1,1	8	
	CV	11	19	30	40	13	9	7	12	52	12	12	31	43	38	10	

Legenda: X – número das amostras; Méd – média; Mín – mínimo; Máx – máximo; DVP – Desvio Padrão; CV – Coeficiente de Variação; B – bruto; 1 – efluente do reator anaeróbio; 2 – efluente do reator aeróbio; 3 – efluente da coluna de adsorção; N-amoniacal – nitrogênio amoniacal; DQO – demanda química de oxigênio

Para melhor compreensão dos resultados apresentados na Tabela 16 obtidos nas condições operacionais R 50%, 100% e 150% foram confeccionados gráficos tipo *boxplot* (Figura 8).

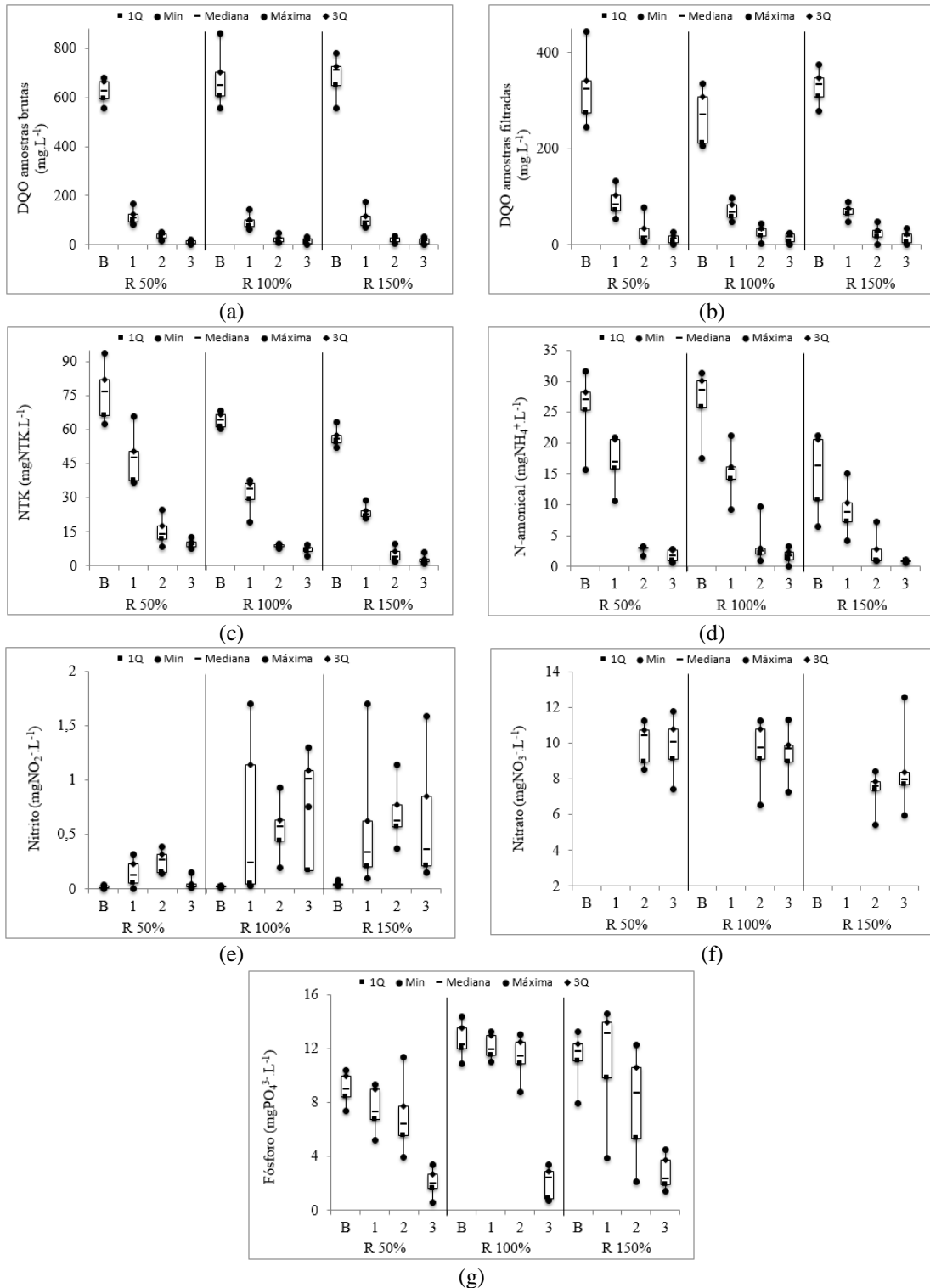


Figura 8 - Resultados dos parâmetros: (a) DQO amostras brutas, (b) DQO amostras filtradas, (c) NTK, (d) N-amoniacal, (e) Nitrito, (f) Nitrato e (g) Fósforo analisados no TDH de 14 h para as vazões de recirculação 50%, 100% e 150%.

Na Tabela 16, as concentrações médias de matéria orgânica expressas em termos de DQO para amostras brutas foram de 693 (62) mg L⁻¹ coletadas no afluente e de 15 (11) mg L⁻¹ para as amostras coletadas na saída do filtro percolador para a condição R 150%, com

eficiência de remoção de 98%. A mesma eficiência do sistema foi verificada para a condição R 100%, porém com concentrações de 663 (91) mg L⁻¹ para as amostras coletadas no afluente e 16 (11) mg L⁻¹ para as amostras coletadas na saída do filtro percolador. Na condição R 50%, a eficiência do sistema resultou em 99% com concentrações médias de 626 (41) mg L⁻¹ para as amostras coletadas no afluente e de 11 (7) mg L⁻¹ para as amostras coletadas na saída do filtro percolador.

Yaya-Beas et al. (2016) verificaram eficiências de remoção de DQO de amostras brutas de 37 a 62% em um reator UASB com 29 L, tratando esgoto sanitário. Niwa et al. (2016) observaram eficiências de remoção de DQO de amostras brutas de 91% em um reator UASB (4550 m³ d⁻¹) no tratamento de efluente industrial.

Na Figura 8 pode-se observar os valores medianos da concentração de matéria orgânica expressa em termos de DQO das amostras brutas, coletadas no afluente e saída do filtro percolador que resultaram em 710 mg L⁻¹ e 16 mg L⁻¹ na condição de R 150%; 650 mg L⁻¹ e 16 mg L⁻¹ na condição R 100%; e 625 mg L⁻¹ e 9 mg L⁻¹ na condição R 50%.

Os valores obtidos neste trabalho são similares e/ou superiores aos reportados na literatura para remoção de matéria orgânica em termos de DQO de amostras brutas de esgotos sanitários.

Hocaoglu et al. (2011) obtiveram eficiência de 96% na remoção de DQO de as amostras brutas de um biorreator de membranas com volume de 603 L operado em bateladas tratando esgoto sanitário. Lamego Neto e Costa (2011) notaram eficiência de remoção de 81% em um reator híbrido com volume de 1430 L operado em bateladas sequencial para tratar águas negras.

Pozo e Diez (2003) verificaram 65% de remoção de DQO de amostras brutas em um reator anaeróbio-aeróbio em série tratando efluente de abatedouro aviário. Tawfik et al. (2012) obtiveram remoção de DQO para amostras brutas de 72% ao tratarem esgotos sanitários com reator UASB seguido de UASR (UABS modificado com meio suporte de espuma de poliuretano envolto com polipropileno vazado).

Os resultados das concentrações de matéria orgânica, expressa em termos de DQO das amostras filtradas, coletadas no afluente e na saída do filtro percolador, respectivamente, foram de 327 (30) mg L⁻¹ e 16 (11) mg L⁻¹ com eficiência de remoção do sistema de 95% na condição R 150%; 263 (51) mg L⁻¹ e 14 (9) mg L⁻¹, com eficiência de remoção do sistema de 93% na condição R 100%; e de 320 (60) mg L⁻¹ e 13 (8) mg L⁻¹, com eficiência de remoção do sistema de 97% na condição R 50%.

Na Figura 8, pode ser observado os valores das medianas para a DQO de amostras filtradas no afluente e saída do filtro percolador, respectivamente, de 333 mg L⁻¹ e 19 mg L⁻¹ na condição R 150%; 270 mg L⁻¹ e 30 mg L⁻¹ na condição R 100%; e 324 mg L⁻¹ e 13 mg L⁻¹ na condição R 50%.

Os resultados do CV para DQO resultaram na variação de 7 a 74% para as amostras brutas e de 9 a 78% para as amostras filtradas. Essa variação pode ser justificada pela retenção da matéria orgânica no meio imobilizante, além da parte que foi consumida pelos microrganismos. Ao observar a Figura 8 em relação aos gráficos de DQO para as amostras brutas e filtradas, a terceira condição (R 50%) apresentou maior eficiência do sistema de remoção para as condições avaliadas.

Em relação à série nitrogenada, em termos de NTK, as concentrações médias no afluente e na saída do filtro percolador resultaram, respectivamente, em 56 (3) mg L⁻¹ e 3 (1) mg L⁻¹, com eficiência de remoção do sistema de 96% na condição R 150%; 64 (3) mg L⁻¹ e 7 (1) mg L⁻¹, com eficiência de remoção do sistema de 89% na condição R 100% e 76 (10) mg L⁻¹ e 10 (1) mg L⁻¹, com eficiência de remoção do sistema de 87% na condição R 50%.

A redução da temperatura no interior do reator, na condição R 50%, pode ter influenciado no decréscimo da remoção de NTK pela inibição da atividade das bactérias nitrificantes.

Na Figura 8, nota-se que 75% (3º quartil) dos valores do NTK nas amostras coletadas no efluente resultaram inferiores a 3 mg L⁻¹ na condição R 150%, 8 mg L⁻¹ na condição R 100% e 11 mg L⁻¹ na condição R 50%.

Moura, Damianovic e Foresti (2012) obtiveram 61% na remoção de NTK em um reator de leito estruturado (11,6 L) com aeração intermitente tratando esgoto sintético. Oliveira Netto e Zaiat (2012) notaram eficiência de 65% em um reator de leito fixo com taxa de recirculação de 1,5, volume de 6,8 L e 3,0 com volume de 2750 tratando esgoto sanitário. Araújo e Freitas (2014) observaram remoção de 25% em um reator UASB seguido de BFAS (biofiltro aerado submerso) com volume de 14 L ao tratar esgoto sintético.

De acordo com o preconizado na Resolução 357/2005 (BRASIL, 2005) e na Resolução 430/2005 (BRASIL, 2011) a concentração de NTK deve ser inferior a 1,27 mg L⁻¹ para ambientes lânticos. Ao observar a Tabela 16, em nenhuma condição o efluente estava de acordo com a legislação.

Ao observar a Figura 8 para o gráfico de NTK, nota-se que a primeira condição (R 150%) resultou na maior eficiência de remoção se comparada as demais condições avaliadas.

As concentrações médias de N-amoniaco no afluente e saída do filtro percolador resultaram, respectivamente, em 15 (5) mg L⁻¹ e 1 (10) mg L⁻¹, com eficiência de remoção do sistema de 93% na condição R 150%; 27 (4) mg L⁻¹ e 2 (1) mg L⁻¹, com eficiência de remoção do sistema de 95% na condição R 100%; e 27 (4) mg L⁻¹ e 2 (1) mg L⁻¹, com eficiência de remoção do sistema de 94% na condição R 50%.

Na Figura 8 é possível notar que 75% (3º quartil) dos valores das amostras deste parâmetro no efluente resultaram em valores inferiores a 1 na condição R 150%, 2 mg L⁻¹ na R 100% e 3 mg L⁻¹ na R 50%. É possível notar a baixa variação nas condições operadas para este parâmetro, sendo na condição R 150% menor valor de N-amoniaco.

Yin et al. (2016) observaram eficiência de remoção de N-amoniaco de 97% em um reator anaeróbio (10 L) seguido de um reator aeróbio (3 L) operados em batelada ao tratar esgoto sanitário. Jiang et al. (2016) verificaram eficiência de remoção de N-amoniaco de 83% em reator sequencial (anaeróbio/aeróbio/anóxico) com volume total de 9 L ao tratar esgoto sanitário.

De acordo com o preconizado na Resolução 357/2005 (BRASIL, 2005) e na Resolução 430/2005 (BRASIL, 2011) a concentração de N-amoniaco irá variar de acordo com a classificação e do pH do corpo hídrico. Ao observar a Figura 8 para o gráfico de N-amoniaco, observa-se que a melhor condição foi a R 100%.

Na Tabela 16 estão apresentadas as concentrações médias de nitrito das amostras coletadas no afluente e saída do filtro percolador, respectivamente, sendo de 0,05 (0,01) mg L⁻¹ e 0,6 (0,5) mg L⁻¹ na condição R 150%; 0,02 (0,01) mg L⁻¹ e 1 (0,2) mg L⁻¹ na condição R 100%; e 0,02 (0,01) mg L⁻¹ e 0,05 (0,04) mg L⁻¹ na condição 50%. Os valores da mediana resultaram em 0,4 mg L⁻¹ para R 150%, 1 mg L⁻¹ para R 100% e 0,040 mg L⁻¹ para R 50%.

De acordo com o preconizado na Resolução 357/2005 (BRASIL, 2005) e na Resolução 430/2005 (BRASIL, 2011) a concentração de nitrito irá variar de acordo com a classificação do corpo hídrico, indo de 0,07 mg L⁻¹ a 1,0 mg L⁻¹ para lançamento de efluentes. E ao observar as médias do efluente na Tabela 16, somente a condição R 100% não atendeu a legislação.

As concentrações médias de nitrato nas amostras coletadas na saída do reator aeróbio e na saída do filtro percolador que foram de 7,5 (0,7) mg L⁻¹ e 8,1 (1,4) mg L⁻¹ na

R 150%; 9,6 (1,4) mg L⁻¹ e 9,5 (0,9) mg L⁻¹ na condição R 100%; e 10,1 (1) mg L⁻¹ e 9,9 (1,3) mg L⁻¹ R 50%.

Como pode ser observado na Figura 8 a desnitrificação no sistema não foi completa devido à presença de nitrato nas amostras do efluente nas condições operacionais estabelecidas. De acordo com o preconizado na Resolução 357/2005 (BRASIL, 2005) e na Resolução 430/2005 (BRASIL, 2011) a concentração de nitrato irá variar de acordo com a classificação do corpo hídrico, indo de 0,025 mg L⁻¹ a 10,0 mg L⁻¹ para lançamento de efluentes.

Na Figura 8 são apresentados os valores da mediana para o nitrato, de 7,6 mg L⁻¹ para R 150%, 9,7 mg L⁻¹ para R 100% e 10,4 mg L⁻¹ para R 50%. É possível notar aumento do nitrato em função da diminuição do N-amoniaco, indicando o processo de nitrificação, mais acentuadamente na primeira condição (R 150%). O mesmo comportamento foi atribuído ao processo de nitrificação por Araújo Júnior (2006) ao operar um reator RAALF para tratar esgoto sanitário.

Os valores médios da relação $DQO_{\text{amostras brutas}}/NTK$ foram de 4,6, 2,9 e 2,5 para R 150%, R 100% e R 50% respectivamente. Na desnitrificação, os valores médios da relação $DQO_{\text{amostras brutas}}/\text{nitrato}$ resultaram em 13 para R 150%, 9,9 para R 100% e 11,5 para R 50%.

De acordo com Metcalf e Eddy (2005) a relação $DQO_{\text{amostras brutas}}/NTK$ deve ser inferior a 3 para que haja bom desempenho do reator na nitrificação e a relação $DQO_{\text{amostras brutas}}/\text{nitrato}$ deve ser superior para a 5 na desnitrificação. Portanto, nota-se que em relação a nitrificação, somente a condição R 150% apresentou valor superior ao estabelecido, mas não se mostrou fator limitante para o processo. Para a desnitrificação, todas as condições apresentaram valores superiores ao estabelecido.

As concentrações médias de fósforo nas amostras coletadas no afluente e saída do filtro percolador, respectivamente, (Tabela 16) foram de 11,6 (1,4) mg L⁻¹ e 2,8 (1) mg L⁻¹, com eficiências global de remoção 78% na R 150%; 12,6 (1,2) mg L⁻¹ e 2 (1,1) mg L⁻¹, com eficiência de remoção do sistema de 82% na R 100%; e 9,1 (1) mg L⁻¹ e 2,1 (0,8) mg L⁻¹, com eficiência de remoção do sistema de 77%, na condição R 50%.

Remoções significativas de fósforo foram observadas neste trabalho devido à inclusão do filtro percolador após o tratamento biológico dos reatores. Isto se deve à capacidade de adsorção da cerâmica de argila, somada à lavagem com a cal realizada para formação do silicato de cálcio na superfície deste material. Porém foi verificada necessidade de realização da lavagem a cada 30 dias para reativação dos sítios de adsorção da cerâmica de argila.

Nos resultados obtidos com as amostras do efluente para o fósforo (FIGURA 8), o 1º quartil indica que 25% das amostras resultam superiores a $1,9 \text{ mg L}^{-1}$ na R 150%, $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ na R 100% e $1,6 \text{ mg L}^{-1}$ na R 50%. De acordo com o preconizado na Resolução 357/2005 (BRASIL, 2005) e na Resolução 430/2005 (BRASIL, 2011) a concentração de fósforo irá variar de acordo com a classificação do corpo hídrico e do ambiente (lêntico, intermediário ou lótico) para lançamento de efluentes. E ao observar a Figura 7 para o gráfico de fósforo, a segunda condição (R 100%) foi a que apresentou maior eficiência do sistema de remoção ao comparar com as demais condições.

Trabalhos têm sido reportados na literatura sobre a aplicação de processos biológicos para a remoção de fósforo, com eficiências de remoção na faixa de 71 a 98% como Chen et al. (2014) 88% em um reator de batelada sequencial (RBS) com volume total de 12 L com zonas anaeróbia, aeróbia e anóxica tratando esgoto sintético. Rashed et al. (2014) de 71 a 87% em um sistema de lodos ativados com volume de 1000 L ao tratar esgoto sanitário.

Além destes trabalhos, há diversos estudos que indicam a adsorção do fósforo na faixa de 88 a 99% tratando esgoto sintético por pirita como observado por Li et al. (2013); Kurzbaum e Shalom (2016) reportaram eficiência de remoção para fósforo de 99% ao utilizarem lantânio bentonita modificada como material adsorvente ao tratarem esgoto sanitário. Zelmanov e Semiat (2015) verificaram eficiências de remoção para fósforo de 95-99% com a utilização de nanopartículas de óxido de ferro, no tratamento de esgoto sanitário.

Na Tabela 17 é apresentado um resumo das eficiências globais médias de remoção de DQO em amostras brutas e filtradas, NTK, N-amoniacal e N-total e dos processos de nitrificação e desnitrificação nas condições operacionais de TDH constante de 7 h e com razão de recirculação de 50, 100 e 150%.

Tabela 17 - Eficiências médias de remoção referente as diferentes razões de recirculação aplicadas.

Parâmetro (%)	Razão de recirculação		
	50%	100%	150%
DQO amostras brutas	99	98	98
DQO amostras filtradas	97	93	95
NTK	87	89	96
N-amoniacal	94	95	93
Nitrificação	80	86	92
Desnitrificação	84	82	85
N-total	74	72	82
Fósforo	77	82	78

Legenda: DQO – demanda química de oxigênio; NTK – nitrogênio total kjeldahl; N-amoniacal – nitrogênio amoniacal; N-total – nitrogênio total.

Como pode ser observado na Tabela 17, não há diferenças significativas na eficiência de remoção de matéria orgânica expressa em termos de DQO de amostras brutas e filtradas das condições R 150%, R 100% e R 50% com 98 e 95%, 98 e 93% e 99 e 97% respectivamente. Pantoja (2011) obteve eficiência de remoção de 87% para amostras de DQO ao utilizar um reator RAALF (7,1 L) como pós tratamento de um reator UASB tratando esgoto sanitário.

Na Tabela 17, é possível observar que a condição R 150% apresentou melhores eficiências de nitrificação (92%), desnitrificação (85%), remoção de NTK (96%) e de N-total (82%) indicando que a maior recirculação (150%) melhorou o desempenho do sistema.

Neste trabalho, a eficiência de remoção de N-amoniacal apresentou resultados similares nas condições avaliadas e superior a outros trabalhos reportados na literatura como, por exemplo, por Rebah et al. (2010), que obtiveram eficiências de remoção de 64% para N-amoniacal e 53% para nitrogênio total em um reator anaeróbio e aeróbio combinado (44 L), preenchido com argila e plástico como meio suporte, empregado no tratamento de esgoto sintético com TDH de 36 h.

A remoção do fósforo foi superior a 75% em todas as condições operacionais avaliadas, o que indica que a adsorção proporcionada pelo material suporte da coluna de adsorção contribuiu significativamente na remoção deste nutriente.

5.2.2 Considerações Finais

Ao observar a variação da taxa de recirculação estudada nesta etapa, foi constatado que quanto menor a taxa de recirculação, maior foi a eficiência de remoção da matéria orgânica em termos de DQO, para as amostras brutas e filtradas.

Para remoção de n-amoniacal, NTK e n-total, a melhor taxa de recirculação foi de R 150%. Na nitrificação e desnitrificação, quanto maior a taxa de recirculação, maior foi a eficiência de remoção, pois a recirculação do carbono promoveu maior oxidação da amônia pelas bactérias nitrificantes e desnitrificantes. Belini (2016) também observou maiores taxas de nitrificação e desnitrificação com o aumento da taxa de recirculação.

Na remoção do fósforo, a taxa de recirculação de 100% apresentou maior eficiência de remoção. Logo, a taxa de recirculação que se mostrou melhor nesta etapa foi a R 150%.

5.3 INFLUÊNCIA DO TDH NO DESEMPENHO DO REATOR QUANTO À REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO

Neste tópico serão apresentados os resultados e discussões da comparação, entre os valores obtidos com o sistema operado com taxa de recirculação constante em 100%, vazão de aeração de 10 L min^{-1} e variação do TDH em 9, 7 e 5 h.

5.3.1 Operação do Reator na etapa II

Na Tabela 18 podem ser observados valores obtidos por meio de análises físico-químicas dos parâmetros temperatura do líquido (TL), oxigênio dissolvido (OD), pH, alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis (AV) na condição com variação do TDH em 5, 7 e 9 h e vazão de recirculação constante em 100% da vazão de entrada.

Tabela 18 - Estatística descritiva do monitoramento físico-químico na Etapa II.

Parâmetro		Condições Experimentais da Etapa II											
		5 h				7 h				9 h			
		B	1	2	3	B	1	2	3	B	1	2	3
X	12	12	12	18	12	12	12	18	12	12	12	18	
TL (°C)	Méd	16,2	16,2	16,1	15,7	22,1	21,4	21,3	20,8	20,8	21	20,3	23,9
	Mín	15,7	15,6	15,5	15,2	19,1	18,6	18,5	18,2	17	17	17	23,5
	Máx	16,5	16,7	16,5	16,1	24,5	24,3	24,5	24,1	24,7	24,8	24,7	24,7
	DVP	0,2	0,3	0,3	0,3	2	2,5	2,5	2,2	3,6	3,3	3,2	0,5
	CV	1	2	2	2	9	12	12	11	17	16	16	2
pH	Méd	6,7	7,3	7,5	8,8	6,6	7,2	7,4	9,3	6,9	7,5	7,1	7,9
	Mín	6,4	7,3	7,3	8,5	6,4	7	7,4	8,7	6,1	6,7	6,3	7,6
	Máx	7	7,4	7,8	9,1	6,7	7,3	7,5	9,9	7,5	8,2	7,9	8,3
	DVP	0,2	0,04	0,2	0,3	0,1	0,1	0,02	0,4	0,6	0,6	0,6	0,2
	CV	3	1	2	3	1	1	0,3	4	8	9	8	3
OD (mg L ⁻¹)	Méd	0,1	1,4	4,1	3,4	0,1	1,6	4,1	3,6	0,1	2,7	4,8	5,1
	Mín	0,1	1,1	3,8	2,7	0,1	1,2	3,6	2,9	0,1	2,2	3,7	4,1
	Máx	0,2	1,8	4,5	3,9	0,2	2	4,8	3,9	0,2	3,7	5,7	5,7
	DVP	0,04	0,3	0,3	0,4	0,1	0,2	0,4	0,3	0,1	0,4	0,7	0,4
	CV	27	18	7	13	54	12	11	9	46	16	15	8
AB (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	Méd	288	333	150	205	298	324	133	158	230	319	136	95
	Mín	156	301	107	180	225	291	113	132	181	245	35	79
	Máx	335	373	211	228	345	374	155	177	302	395	320	110
	DVP	64	25	37	13	31	25	13	15	36	52	82	13
	CV	22	7	25	6	10	8	10	9	16	16	60	14
AT (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	Méd	313	346	163	217	359	347	144	169	309	353	162	134
	Mín	178	315	120	191	272	316	124	146	245	291	88	115
	Máx	362	384	223	240	404	391	169	190	394	433	338	152
	DVP	65	24	36	13	34	23	13	14	40	50	70	16
	CV	21	7	22	6	9	7	9	8	13	14	43	12
AV (mgHAc L ⁻¹)	Méd	35	18	18	17	86	32	16	16	111	47	37	56
	Mín	31	16	15	13	67	23	13	10	85	12	13	36
	Máx	38	20	22	19	99	81	20	20	140	65	74	73
	DVP	3	2	3	2	9	16	2	3	18	14	22	10
	CV	8	8	14	10	10	49	13	17	16	30	59	18

Legenda: X – número das amostras; Méd – média; Mín – mínimo; Máx – máximo; DVP – Desvio Padrão; CV – Coeficiente de Variação; B – bruto; 1 – efluente do reator anaeróbio; 2 – efluente do reator aeróbio; 3 – efluente da coluna de adsorção; TL – temperatura do líquido; OD – oxigênio dissolvido; AB – alcalinidade a bicarbonato; AV – ácidos voláteis.

Na Tabela 18 é possível observar que os valores médios da TL nas amostras do afluente para o sistema operado com TDH de 9, 7 e 5 h resultaram em 20,8 (3,6) °C; 22,1 (2) °C; e 16,2 (0,2) °C respectivamente. Sendo que os valores verificados são inferiores aos reportados por Feng et al. (2016) de 29 (1,41) °C, Yuan et al. (2016) de 35 (2) °C, Wu et al. (2016) de 45 (14,14) °C e Seghezzi et al. (1998) de 30 a 40 °C como valores favoráveis para a atividade microbiana.

A Figura 9 corresponde aos gráficos dos parâmetros temperatura do líquido (TL), oxigênio dissolvido (OD), pH, alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis (AV). Os gráficos correspondem a distribuição dos resultados das análises físico-químicas realizadas na etapa com razão de recirculação constante de 100% e TDH com variação em 5, 7 e 9 h.

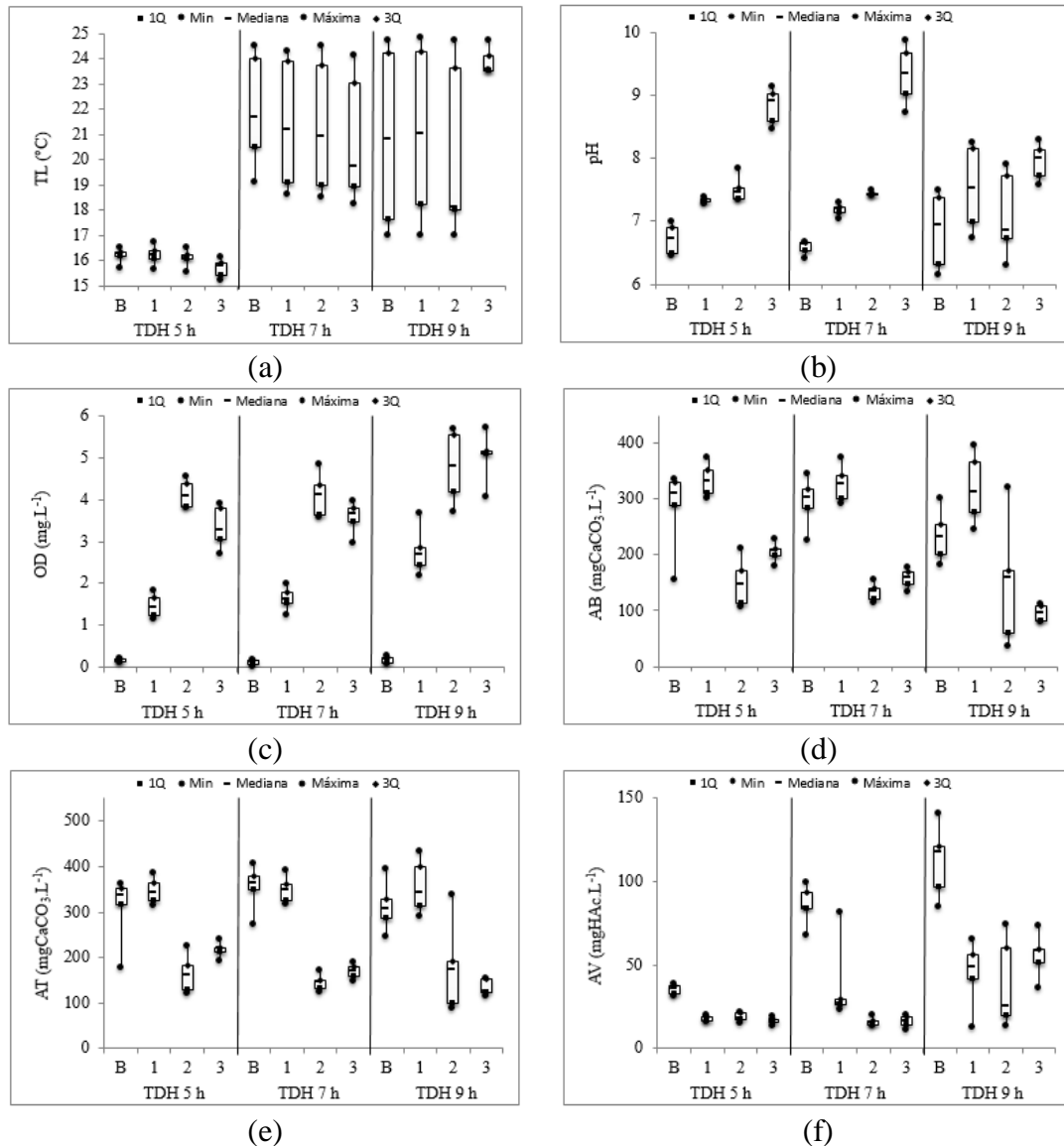


Figura 9 - Resultados dos parâmetros (a) TL, (b) pH, (c) OD, (d) AB, (e) AT e (f) AV analisados nos TDH de 5, 7 e 9 h para a vazão de recirculação 100%.

Os valores da TL para as amostras do efluente resultaram em 75% (3º quartil) das amostras inferiores a 24,1 °C para 9 h, 23 °C para 7 h e 15,9 °C para 5 h. e 25% (1º quartil) das amostras foram superiores a 23,5 °C para 9 h, 18,9 °C para 7 h e 15,4 °C para 5 h.

Para Metcalf e Eddy (2005) a faixa tolerante de TL irá variar de acordo com a bactéria anaeróbia, em que para as psicrófilas a faixa é de -10 a 30 °C, com faixa ótima de 12 a 18 °C. para as mesófilica, a faixa é de 20 a 50 °C, com faixa ótima de 25 a 40 °C.

Embora os valores tenham sido inferiores aos reportados por Belini (2016), Ferrer-Polonio et al. (2016) e Okubo et al. (2016), não foram observadas variações significativas nesta etapa entre os valores das amostras do afluente e efluente o que pode ter contribuído para o equilíbrio dos microrganismos existentes nos reatores anaeróbio e aeróbio.

Na Tabela 18 é possível notar o aumento dos valores do pH nas amostras do afluente, comparadas às do efluente do reator anaeróbio, reator aeróbio e filtro percolador, sendo 9,4%, 3,6% e 15,4% para TDH de 9 h; 8,9%, 12,7% e 41,4% para o TDH de 7 h e 9,1%, 11,8% e 31,1% para o TDH de 5 h. Esse comportamento foi verificado por Belini (2016), Nair e Ahammed (2015) e Chatterjee, Ghangrekar e Rao (2016).

Nas amostras coletadas no efluente do reator anaeróbio foi possível observar valores superiores aos obtidos nas amostras do afluente, o que indica a capacidade de tamponamento do reator. Além disso, os resultados obtidos estão na faixa de 6,6 a 7,4 indicada para as arqueias metanogênicas conforme reportado por Lettinga (1996).

De acordo com Speece (1996) a faixa ótima de pH para desenvolvimento e o bom funcionamento da atividade bacteriana em sistemas anaeróbios, deve ser entre 6,5 a 8,2. Ao correlacionar com os resultados obtidos, verifica-se que se encontram dentro do reportado.

A faixa de 7,5 a 8,0 indicada por Surampalli et al. (1997) como ideal para a nitrificação foi observada nas amostras coletadas no efluente do reator anaeróbio, assim como Chatterjee, Ghangrekar e Rao (2016), Anjali e Sabumon (2015) e Kartal et al. (2013).

Vale ressaltar que para o lançamento de efluentes, a Resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2005) estabelece faixa de 5 a 9. Pela Tabela 18, o TDH de 7 h apresentou pH acima do normatizado pela Resolução, provavelmente devido à lavagem do material filtrante com cal, para promover remoção do fósforo, na segunda (TDH de 7 h) e terceira (5 h) condições desta etapa.

Ao observar os dados da saída do reator aeróbio da Tabela 18, é possível verificar que as concentrações médias de OD são superiores a $2,0 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, independente da condição de operação, indicado por Gerardi (2006) para que ocorra a degradação da amônia. Segundo Liu et al. (2016) é necessário ter disponibilidade de $4,6 \text{ g O}_2$ para cada g N-NH_4^+ a ser oxidada. Haandel e Marais (1999) trazem também que a concentração crítica do OD é a concentração mínima para o sistema aeróbio, para que este não se torne anaeróbio. Embora que este parâmetro influencia somente na nitrificação, é necessário que as concentrações sejam superiores a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$.

As concentrações de OD nesta etapa resultaram em $4,80 (0,73) \text{ mg L}^{-1}$ para TDH 9 h; $4,1 (0,4) \text{ mg L}^{-1}$ para TDH 7 h e $4,1 (0,3) \text{ mg L}^{-1}$ para TDH 5 h. Neste estudo, a relação OD/N-amoniaco resultou em 1,6 para condição de TDH 9 h, 2 para condição de TDH 7 h e 2,1 para condição de TDH 5 h.

Para que o processo de desnitrificação seja favorecido por meio de nitrito e/ou nitrato como aceptores de elétrons, a concentração de OD no reator anaeróbio deve ser inferior a

1 mg L⁻¹ (METCALF e EDDY, 2005). Neste trabalho, foram obtidos concentrações médias superiores a este valor, sendo de 2,7 (0,4) mg L⁻¹ para TDH 9 h; 1,64 (0,2) mg L⁻¹ para TDH 7 h e 1,4 (0,3) mg L⁻¹ para TDH 5 h, o que pode ter prejudicado a desnitrificação.

Guitierrez-Wing, Malone e Rusch (2012) e Liu et al. (2016) verificaram que a taxa de desnitrificação diminuiu quando a concentração de OD aumenta.

As médias da AB resultaram de 230 (36) mg L⁻¹ para as amostras coletadas no afluente e de 136 (82) mg L⁻¹ para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio no TDH 9 h. Para 7 h, as médias foram de 298 (31) mg L⁻¹ para as amostras coletadas no afluente e de 133 (13) mg L⁻¹ para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio. No TDH de 5 h, os valores médios foram de 288 (64) mg L⁻¹ para as amostras coletadas no afluente e de 150 (37) mg L⁻¹ para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio.

Pela Figura 9 é possível observar que há um decréscimo nos valores da AB do afluente para o efluente nas amostras coletadas no reator aeróbio, devido ao processo de nitrificação, independente da condição de operação. Para Speece (1996) esse consumo está ligado diretamente ao processo de nitrificação no interior do reator e a alcalinidade precisa apresentar quantidade suficiente, pois senão o pH começará a reduzir para suprir essa falta.

Nas amostras do efluente do reator anaeróbio é possível notar aumento das concentrações da AB em todas as condições, o que pode ficar evidenciado o processo de tamponamento do sistema.

Neste trabalho, a relação alcalinidade consumida por N-amoniaco oxidado resultou em 25,6; 26,7; e 25,6 mgCaCO₃ L⁻¹ para cada 1 mgNH₄⁺ L⁻¹ nas condições operacionais de TDH 9, 7 e 5 h respectivamente.

Na Tabela 18, pode constatar que as concentrações médias de AV foram de 111 (18) mg L⁻¹ e de 37 (22) mg L⁻¹ para as amostras coletadas no afluente e saída do reator aeróbio no TDH de 9 h. Para TDH 7 h, as médias foram de 86 (9) mg L⁻¹ para as amostras coletadas no afluente e de 16 (2) mg L⁻¹ para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio e para 5 h, as médias foram de 35 (3) mg L⁻¹ para as amostras coletadas no afluente e de 18 (3) mg L⁻¹ para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio.

Na Figura 9, pode-se notar que 25% (1 quartil) das amostras para AV para as amostras coletadas no afluente e saída do reator aeróbio, respectivamente, foram superiores a 97 e 19 mg L⁻¹ para TDH 9 h; 84 e 14 mg L⁻¹ para TDH 7 h; e 32 e 17 mg L⁻¹ para TDH de 5 h.

Aproximadamente 75% (3º quartil) das amostras foram inferiores a 121 mg L⁻¹ para as amostras coletadas no afluente e 60 mg L⁻¹ para as amostras coletadas na saída do reator

aeróbio no TDH 9 h; 93 mg L^{-1} para as amostras coletadas no afluente e 16 mg L^{-1} para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio no TDH 7 h; e 38 mg L^{-1} para as amostras coletadas no afluente e 21 mg L^{-1} para as amostras coletadas na saída do reator aeróbio no TDH 5 h.

Ao analisar os dados da Tabela 18 e a Figura 9, observa-se que há uma diminuição das concentrações de AV, e ao relacionar com a AB, esta apresenta um aumento nos valores, o que indica estabilidade no sistema e equilíbrio entre as bactérias acidogênicas e as arqueias metanogênicas, sem que apresentasse acúmulo de ácidos no sistema, como afirma Souza (1984) e Metcalf e Eddy (2005).

Os valores da relação média AV/AB foram de 0,15 para TDH 9 h; 0,1 para TDH 7 h; e 0,05 para TDH 5 h, ou seja, inferiores ao limite recomendado por Ripley, O'Shea e Stephens (2003) de 0,3 para que o processo anaeróbio alcance o tamponamento e maior produção de metano.

Na Tabela 19 podem ser observados valores obtidos com determinações dos parâmetros DQO amostras brutas e filtradas, NTK, N-amoniacal, nitrito, nitrato e fósforo quando o sistema foi operado com taxa de recirculação 100% e submetido a variações do TDH em 9, 7 e 5 h.

Tabela 19 – Estatística descritiva do monitoramento físico-químico na Etapa II.

Parâmetro		Condições Experimentais da Etapa II														
		5 h				Eficiência de Remoção (%)	7 h				Eficiência de Remoção (%)	9 h				Eficiência de Remoção (%)
		B	1	23	3		B	1	2	3		B	1	2	3	
X	12	12	12	18	12	12	12	18	12	12	12	18				
DQO amostras brutas (mg L ⁻¹)	Méd	589	84	38	11	98	650	117	37	22	96	646	217	142	23	86
	Mín	549	50	21	4	97	605	95	24	10	93	465	121	64	11	75
	Máx	638	120	51	17	99	685	146	52	45	98	789	340	207	34	97
	DVP	37	23	10	6	1	24	16	8	7	1	115	80	45	7	10
	CV	6	27	26	50	1	4	14	23	32	1	18	37	32	30	12
DQO amostras filtradas (mg L ⁻¹)	Méd	267	56	15	6	98	299	81	34	24	93	436	198	122	15	81
	Mín	151	30	8	4	97	275	73	21	17	89	322	103	31	10	65
	Máx	301	74	25	9	98	357	93	52	59	95	687	342	179	19	97
	DVP	55	17	6	2	1	22	6	9	9	2	119	87	66	4	15
	CV	21	30	40	25	1	7	8	27	39	2	27	44	54	27	18
NTK (mgNTK L ⁻¹)	Méd	62	33	8	4	94	61	31	8	5	93	58	31	4	10	90
	Mín	58	31	7	2	92	58	18	7	3	86	51	29	1	9	80
	Máx	66	34	8	5	96	64	35	8	9	94	66	34	9	11	98
	DVP	3	1	0	1	1	2	5	0	1	2	5	2	3	1	8
	CV	5	3	5	22	1	3	17	6	27	2	9	5	71	8	8
N-amoniacal (mgNH ₄ ⁺ L ⁻¹)	Méd	27	16	2	2	93	26	15	2	1	95	19	13	3	3	80
	Mín	23	15	1	1	89	25	14	1	0,3	91	12	7	2	3	69
	Máx	31	16	3	3	95	29	16	3	3	99	38	24	4	4	92
	DVP	2	0	1	1	2	1	1	1	1	2	8	5	1	0,27	6
	CV	8	2	36	40	3	5	4	26	47	2	41	36	33	8	8
Nitrito (mgNO ₂ ⁻ L ⁻¹)	Méd	0,02	0,2	0,5	1,4	-	0,01	0,1	0,3	0,2	-	0,02	0,2	0,2	1,7	-
	Mín	0,01	0,03	0,5	1,3	-	0,01	0,02	0,2	0,1	-	0,01	0,04	0,1	1,5	-
	Máx	0,03	0,2	0,5	1,6	-	0,02	0,3	0,4	0,2	-	0,04	0,5	0,4	1,7	-
	DVP	0,01	0,09	0,03	0,1	-	0,004	0,1	0,05	0,03	-	0,01	0,1	0,1	0,1	-
	CV	32	45	6	6	-	32	84	16	14	-	35	58	31	4	-
Nitrito (mgNO ₃ ⁻ L ⁻¹)	Méd	-	-	7,7	8,5	-	-	-	10,7	10,1	-	-	-	10,4	9,5	-
	Mín	-	-	6,6	7,4	-	-	-	9,6	6,8	-	-	-	8,2	3,7	-
	Máx	-	-	8,5	12,4	-	-	-	12,3	12,5	-	-	-	13,1	11,3	-
	DVP	-	-	0,7	1,5	-	-	-	0,9	1,1	-	-	-	1,8	2,2	-
	CV	-	-	9	18	-	-	-	9	12	-	-	-	17	24	-
Fósforo (mgPO ₄ ³⁻ L ⁻¹)	Méd	12,5	11,8	11,8	0,7	95	12,2	9,7	8,9	1,6	89	12,6	13,9	12,6	2,9	74
	Mín	11,4	10,1	10,3	0,3	94	10,3	8,5	3,8	0,3	81	11,1	12,7	11,1	0,3	46
	Máx	13,9	13,9	14,2	1,2	97	13,8	11,1	10,9	2,5	97	14,4	15,2	14,	6,2	95
	DVP	0,9	1,1	1,5	0,2	1	0,9	0,8	1,8	0,6	5	0,9	0,9	0,9	2	16
	CV	7	10	12	33	2	7	8	21	41	5	8	6	8	70	21

Legenda: X – número das amostras; Méd – média; Mín – mínimo; Máx – máximo; DVP – Desvio Padrão; CV – Coeficiente de Variação; B – bruto; 1 – efluente do reator anaeróbio; 2 – efluente do reator aeróbio; 3 – efluente do reator de adsorção; N-amoniacal – nitrogênio amoniacal; DQO – demanda química de oxigênio.

Para melhor compreensão dos resultados apresentados na Tabela 19 obtidos nas condições operacionais TDH 5, 7 e 9 h foram confeccionados gráficos tipo *boxplot* (Figura 10).

23 (7) mg L⁻¹ para as amostras coletadas na saída do filtro percolador para a condição TDH de 9 h, com eficiência de remoção de 86%. Na condição de 7 h, a eficiência do sistema resultou em 96% com as concentrações médias de 650 (24) mg L⁻¹ para as amostras coletadas no afluente e de 22 (7) mg L⁻¹ para as amostras coletadas na saída do filtro percolador. E para 5 h, as médias para as amostras coletadas no afluente e saída do filtro percolador foram de 589 (37) mg L⁻¹ e 11 (6) mg L⁻¹ respectivamente, com eficiência de remoção de 98%.

Yaya-Beas et al. (2016) verificaram eficiências de remoção para DQO para amostras brutas de 37 a 62% ao tratar esgoto sanitário. Niwa et al. (2016) observaram eficiências de remoção de DQO para amostras brutas de 91% ao tratar esgoto industrial.

Na Figura 10, pode-se observar os valores medianos de matéria orgânica expressa em termos de DQO das amostras brutas, coletadas no afluente e saída do filtro percolador, respectivamente, que resultaram em 694 mg L⁻¹ e 22 mg L⁻¹ na condição de TDH 9 h; 649 mg L⁻¹ e 21 mg L⁻¹ na condição de TDH 7 h; e 581 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹ na condição TDH 5 h.

E os valores obtidos neste trabalho são similares e/ou superiores aos reportados na literatura para remoção de matéria orgânica em termos de DQO de amostras brutas de esgotos sanitários.

Hocaoglu et al. (2011) obtiveram eficiência de remoção de DQO para as amostras brutas de 96% ao tratarem esgoto sanitário e Lamego Neto e Costa (2011) de 81% para águas negras.

Ao operar um reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo (RAALF), Araújo Júnior (2006) obteve eficiências de remoção de 97% para matéria orgânica expressa em termos de DQO para as amostras brutas tratando efluente de indústria de lisina. Abreu e Zaiat (2008) operaram um RAALF (6,4 L) tratando esgotos sanitários e obtiveram eficiência de remoção para matéria orgânica expressa em DQO de amostras brutas de 81%.

Ao trabalharem com sistema combinado anaeróbio-aeróbio em escala bancada (Q de 48 L.d⁻¹) e piloto (Q de 5000 L.d⁻¹) tratando esgoto sanitário, Chowdhury et al. (2009) alcançaram eficiência média na remoção de matéria orgânica em termos de DQO para amostras brutas de 94% na escala de bancada e de 92% na escala piloto. Sowmeyan e Swaminathan (2008) verificaram eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQO para amostras brutas de 84% em um reator anaeróbio de leito fluidizado tratando esgoto sanitário.

Kordkandi e Khoshfetrat (2015) obtiveram eficiência de remoção para matéria orgânica em termos de DQO de amostras brutas de 97%, ao utilizarem reator anaeróbio-

aeróbio de leito fixo com volume de 7,6 L e TDH de 7,3 h no tratamento de efluente sintético. Ao trabalharem com um reator de leito estruturado com aeração intermitente com volume de 9 L, Wosiack et al. (2015) alcançaram eficiência de remoção em termos de DQO de amostras brutas de 80% ao tratar efluente de indústria de ração animal.

Os resultados das concentrações de matéria orgânica expressa em termos de DQO de amostras filtradas coletadas no afluente e saída do filtro percolador, respectivamente, foram de 436 (119) mg L⁻¹ e 15 (4) mg L⁻¹ com eficiência global de remoção de 81% na condição TDH 9 h; 299 (22) mg L⁻¹ e 24 (9) mg L⁻¹ com eficiência de remoção de 93% na condição TDH 7 h; e de 267 (55) mg L⁻¹ e 6 (2) mg L⁻¹ com eficiência de remoção de 98% na condição TDH 5 h.

Na Figura 10, pode ser observado os valores da DQO de amostras filtradas para as amostras coletadas no afluente e saída do filtro percolador, respectivamente, de 420 mg L⁻¹ na condição de TDH de 9 h; 293 mg L⁻¹ e 21 mg L⁻¹ na condição de 7 h; e 287 e 6 mg L⁻¹ na condição de TDH 5 h.

Ao observar a Figura 10 para os gráficos de DQO para as amostras brutas e filtradas a terceira condição (TDH 5 h) apresentou maior eficiência do sistema de remoção para as condições avaliadas.

Em relação a série nitrogenada em termos de NTK as concentrações médias para as amostras coletadas no afluente e saída do filtro percolador resultaram, respectivamente, em 58 (5) mg L⁻¹ e 10 (1) mg L⁻¹, com eficiência de remoção de 90% na condição TDH 9 h; 61 (2) mg L⁻¹ e 5 (1) mg L⁻¹, com eficiência de remoção de 93% na condição TDH 7 h; e 62 (3) mg L⁻¹ e 4 (1) mg L⁻¹, com eficiência de remoção de 94% na condição TDH 5 h. Na Figura 9, nota-se que 75% (3º quartil) dos valores do NTK nas amostras coletadas no efluente foram inferiores a 10 mg L⁻¹ na condição TDH 9 h, 4 mg L⁻¹ na condição 7 h e 4 mg L⁻¹ na condição TDH 5 h.

Autores como Moura, Damianovic e Foresti (2012) e Oliveira Netto e Zaiat (2012) obtiveram 61 e 65% na remoção de NTK respectivamente. E de acordo com o preconizado na Resolução 357/2005 (BRASIL, 2005) e na Resolução 430/2005 (BRASIL, 2011) a concentração de NTK deve ser inferior a 1,27 mg L⁻¹ para ambientes lêntico e 2,18 mg L⁻¹ para ambientes lóticos lançamento de efluentes. E ao analisar a Tabela 19, as médias das condições estudadas ficaram acima do permitido pela legislação, tanto para ambientes lêntico e lóticos.

Ao observar a Figura 10 para o gráfico de NTK, nota-se que a terceira condição (TDH 5 h) resultou na maior eficiência de remoção entre as condições avaliadas.

As concentrações médias de N-amoniaco para o afluente e saída do filtro percolador resultaram, respectivamente, em 19 (8) mg L⁻¹ e de 3 (0,3) mg L⁻¹, com eficiência de remoção de 80% na condição TDH 9 h; 26 (1) mg L⁻¹ e de 1 (1) mg L⁻¹, com eficiência de remoção de 95% na condição TDH 7 h; e 27 (2) mg L⁻¹ e 2 (1) mg L⁻¹, com eficiência de remoção de 93% na condição TDH 5 h.

Na Figura 10 é possível notar 75% (3º quartil) das amostras deste parâmetro no efluente resultaram em valores inferiores a 4 mg L⁻¹ na condição TDH 9 h, 2 mg L⁻¹ na condição TDH 7 h e 2 mg L⁻¹ na condição TDH 5 h. Ao observar a Figura 9 para o gráfico de N-amoniaco, nota-se que a segunda condição (TDH 7 h) resultou na maior eficiência de remoção para as condições avaliadas.

Yin et al. (2016) observaram eficiência de remoção para N-amoniaco em 97%. Enquanto Jiang et al. (2016) verificaram eficiência de remoção de N-amoniaco em 83%.

De acordo com o preconizado na Resolução 357/2005 (BRASIL, 2005) e na Resolução 430/2005 (BRASIL, 2011) a concentração de N-amoniaco irá variar de acordo com a classificação e do pH do corpo hídrico.

Na Tabela 19 estão apresentados as concentrações médias de nitrito, nas amostras coletadas no afluente e saída do filtro percolador, respectivamente, sendo de 0,02 (0,01) mg L⁻¹ e 1,7 (0,1) mg L⁻¹ na condição TDH 9 h; 0,01 (0,004) mg L⁻¹ e 0,2 (0,03) mg L⁻¹ na condição TDH 7 h; e 0,02 (0,01) mg L⁻¹ e 1,4 (0,1) mg L⁻¹ na condição TDH 5 h.

De acordo com o preconizado na Resolução 357/2005 (BRASIL, 2005) e na Resolução 430/2005 (BRASIL, 2011) a concentração de nitrito irá variar de acordo com a classificação do corpo hídrico, indo de 0,07 mg L⁻¹ a 1,0 mg L⁻¹ para lançamento de efluentes. E ao observar a Tabela 19, pode-se verificar que somente as médias do TDH 7 h atendeu a legislação.

As concentrações médias de nitrato nas amostras coletadas na saída do reator aeróbio e filtro percolador foram de 10,4 (1,8) mg L⁻¹ e 9,5 (2,2) mg L⁻¹ na condição TDH 9 h; 10,8 (0,9) mg L⁻¹ e 10,1 (1,2) mg L⁻¹ na condição TDH 7 h; e 7,7 (0,7) mg L⁻¹ e 8,5 (1,5) mg L⁻¹ na condição TDH 5 h.

Como pode ser observado na Figura 10 a desnitrificação no sistema não foi completa devido à presença de nitrato nas amostras do efluente nas condições operacionais estabelecidas. De acordo com o preconizado na Resolução 357/2005 (BRASIL, 2005) e na Resolução 430/2005 (BRASIL, 2011) a concentração de nitrato irá variar de acordo com a classificação do corpo hídrico, indo de 0,025 mg L⁻¹ a 10,0 mg L⁻¹ para lançamento de efluentes.

Na Figura 10 são apresentados os valores obtidos para a do nitrato de 9,9 mg L⁻¹ na condição TDH 9 h; 10,2 mg L⁻¹ na condição TDH 7 h; e 7,9 mg L⁻¹ na condição TDH 5 h. É possível notar aumento do nitrato em função da diminuição do N-amoniaco, indicando o processo de nitrificação, mas acentuadamente na primeira condição (R 150%). O mesmo comportamento foi atribuído ao processo de nitrificação por Araújo Júnior (2006) ao operar um reator RAALF ao tratar esgoto sanitário.

Os valores médios da relação $DQO_{\text{amostras brutas}}/NTK$ foram de 7, 3,8 e 2,5 para TDH 9 h, para TDH 7 h para TDH 5 h respectivamente. Na desnitrificação os valores médios da relação $DQO_{\text{amostras brutas}}/\text{nitrato}$ resultaram em 22,9 para TDH 9 h, 11,5 para TDH 7 h e 9,9 para TDH 5 h.

De acordo com Metcalf e Eddy (2005) a relação $DQO_{\text{amostras brutas}}/NTK$ deve ser inferior a 3 para que haja bom desempenho do reator na nitrificação e a relação $DQO_{\text{amostras brutas}}/\text{nitrato}$ deve ser superior para a 5 desnitrificação. Portanto, nota-se que em relação a nitrificação, a condição TDH 9 e 7 h apresentaram valores superiores ao estabelecido, mas não se mostrou fator limitante para o processo. Para a desnitrificação, todas as condições apresentaram valores superiores ao estabelecido.

As concentrações médias de fósforo nas amostras coletadas no afluente e saída do filtro percolador, respectivamente, (TABELA 19) foram de 12,6 (0,9) mg L⁻¹ e 2,8 (2) mg L⁻¹, com eficiência de remoção de 74% na condição TDH 9 h; 12,1 (0,9) mg L⁻¹ e 1,6 (0,7) mg L⁻¹, com eficiência de remoção de 89% na condição TDH 7 h; e 12,5 (0,9) mg L⁻¹ e de 0,7 (0,2) mg L⁻¹, com eficiência global de remoção de 95% na condição de TDH 5 h.

As remoções obtidas neste trabalho para o fósforo são por causa à inclusão do filtro percolador após o tratamento biológico dos reatores. Pois a cerâmica vermelha apresenta capacidade de adsorção do fósforo, somada à lavagem com a cal realizada para formação do silicato de cálcio na superfície deste material, fez com que ativasse os sítios de adsorção do material. Porém, foi verificada necessidade de realização da lavagem desse material a cada 30 dias para reativação dos sítios de adsorção da cerâmica de argila.

Nos resultados obtidos com as amostras do efluente para o fósforo (Figura10), o 1º quartil indica que 25% das amostras resultaram superiores a 0,9 mg L⁻¹ para TDH 9 h; 1,3 mg L⁻¹ para TDH 7 h; e 0,6 mg L⁻¹ para TDH 5 h. De acordo com o preconizado na Resolução 357/2005 (BRASIL, 2005) e na Resolução 430/2005 (BRASIL, 2011) a concentração de fósforo irá variar de acordo com a classificação do corpo hídrico e do ambiente (lêntico, intermediário ou lótico) para lançamento de efluentes.

Ao observar a Figura 10 para o gráfico de fósforo a primeira condição (TDH 5 h) apresentou maior eficiência do sistema de remoção.

Chen et al. (2014) e de Rashed et al. (2014) apresentaram remoção superior a 71%, com utilização de processos biológicos. Sukačová, Trtílek e Rataj (2015) obtiveram remoção de fósforo de 97% em um foto-bioreator horizontal (0,3 m³) com microalgas tratando esgoto sanitário. Wang et al. (2015) removeram 95% de fósforo por meio de remoção simultânea de nitrogênio e fósforo (SNDPR) (8 L) de esgoto sanitário. Zhang et al. (2014) verificaram remoção de fósforo entre 77 a 90% em um sistema composto por reatores anaeróbio/anóxico/aeróbio seguidos de filtro biológico aeróbio (30 L) tratando esgoto sanitário.

Porém, há diversos estudos como os de Li et al. (2013); Kurzbaum e Shalom (2016) e Zelmanov e Semiat (2015) nos quais foram verificadas eficiências de remoção de fósforo superiores a 88%, por meio da adsorção.

Na Tabela 20 é apresentado um resumo das eficiências globais médias de remoção de DQO em amostras brutas e filtradas, NTK, N-amoniacal e N-total e dos processos de nitrificação e desnitrificação nas condições operacionais de de TDH variável (5, 7 e 9 h) com recirculação constante em 100%.

Tabela 20 - Eficiências médias de remoção referente as diferentes razões de recirculação aplicadas.

Parâmetro (%)	TDH		
	5 h	7 h	9 h
DQO amostras brutas	98	96	86
DQO amostras filtradas	98	93	81
NTK	94	93	90
N-amoniacal	93	95	80
Nitrificação	88	87	92
Desnitrificação	84	82	79
N-total	79	76	72
Fósforo	95	89	74

Legenda: DQO – demanda química de oxigênio; NTK – nitrogênio total kjeldahl; N-amoniacal – nitrogênio amoniacal; N-total – nitrogênio total.

Como pode ser observado na Tabela 20, as condições do estudo proporcionaram eficiência de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO para amostras brutas e filtradas, de 86 e 81%, 96 e 93% e 98 e 98%, respectivamente. Pantoja (2011) obteve eficiência de 87% de DQO em um reator RAALF (7,1 L) como pós-tratamento de um reator tipo UABS tratando esgoto sanitário.

Na condição TDH 9 h foi notada a melhor eficiência de nitrificação e na condição TDH 5 h a melhor desnitrificação, NTK, N-total e fósforo. Para remoção de n-amoniaco, a condição TDH 7 h apresentou maior remoção em relação às demais condições estudadas, indicando que o menor TDH melhorou o desempenho do sistema.

Martins, Castilhos Júnior e Costas (2010) estudaram um sistema em escala piloto formado por três lagoas em série seguidas por filtros de pedras tratando efluente de aterro sanitário. Estes obtiveram eficiência de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO de amostras brutas, de 70% e para N-amoniaco de 98%.

Ao utilizarem tratamento biológico por reator em batelada sequencial com volume total de 24 L tratando lixiviado de aterro sanitário, Spagni e Marsili-Libelli (2009) alcançaram valores de eficiência de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO de amostras brutas, de 20 a 30%. Obtiveram também eficiência de nitrificação e remoção de N-amoniaco de 98 e 95%, respectivamente.

Barana et al. (2013) alcançaram eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQO de amostras brutas e de NTK de 95 e 62% respectivamente, ao utilizarem um reator de leito estruturado com aeração intermitente tratando efluente de abatedouro aviário. Foco, Lopes e Nour (2015) alcançaram eficiência de remoção de DQO de amostras brutas e N-total de 92 e 83% respectivamente, ao trabalharem com filtro anóxico (32,6 L) seguido de BFAS (17,6) e decantador secundário (7,2 L) tratando efluente hospitalar.

5.3.2 Considerações Finais

Ao observar a variação do TDH estudado nesta etapa, em relação à remoção de matéria orgânica em termos de DQO tanto para as amostras brutas e filtradas, quanto menor era o TDH, maior foi a eficiência de remoção alcançada.

Para a remoção de NTK, N-amoniaco, desnitrificação, fósforo e N-total, o TDH de 5 h foi o que apresentou melhores resultados de remoção neste estudo. Para a nitrificação, o TDH 9 h foi mais eficiente em relação aos demais valores estudados.

Para a remoção de fósforo, o menor TDH apresentou maior eficiência de remoção deste nutriente. Portanto, o TDH de 5 h apresentou as melhores eficiências de remoção nesta etapa.

5.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DO COMPORTAMENTO DO REATOR NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO COM APLICAÇÃO DO DCCR

5.4.1 Análise dos Efeitos das Variáveis e Significância dos Fatores na Remoção de Nitrogênio e Fósforo

O número de ensaios, os valores do delineamento experimental para TDH e R e as variáveis respostas obtidas nas 10 etapas experimentais são apresentados na Tabela 21. As etapas operacionais foram realizadas com TDH de 9 h e R de 100%; TDH de 8 h e R de 125%; TDH de 8 h e R de 75%; TDH de 7 h e R de 150%; TDH de 7 h e R de 100%; TDH de 7 h e R de 100%; TDH de 7 h e R de 50%; TDH de 6 h e R de 125%; TDH de 6 h e R de 75%; TDH de 5 h e R de 100%.

Tabela 21 – Resultado do delineamento experimental e variáveis respostas.

Ensaio	Níveis reais dos fatores		Variáveis respostas (%)			
	TDH (h)	R (%)	Nitrificação	Desnitrificação	Nitrogênio Total	Fósforo
1	9	100	86 (1)	75 (4)	62 (5)	73 (17)
2	8	125	84 (9)	80 (9)	69 (12)	10 (4)
3	8	75	92 (3)	79 (2)	73 (4)	69 (9)
4	7	150	92 (4)	85 (2)	82 (2)	78 (8)
5	7	100	86 (1)	82 (2)	72 (2)	82 (10)
6	7	100	87 (1)	82 (1)	76 (3)	92 (4)
7	7	50	80 (5)	84 (3)	74 (3)	77 (10)
8	6	125	82 (2)	92 (3)	88 (3)	95 (4)
9	6	75	94 (1)	84 (1)	81 (1)	83 (4)
10	5	100	88 (0,3)	84 (1)	79 (1)	95 (1)

Legenda: Variáveis respostas: médias das eficiências dos perfis realizados (desvio padrão).

Pelos resultados obtidos e expressos na Tabela 21, pode-se verificar variações nas eficiências de remoção entre as condições operacionais avaliadas. Nos ensaios 7, 1 e 2 foram observadas menores eficiências globais para nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total e de fósforo, respectivamente.

Nos ensaios 9, 8 e 10 apresentaram maiores eficiências globais para nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total e de fósforo, respectivamente.

Os efeitos estimados para as remoções de nitrogênio e fósforo podem ser observados na Tabela 22.

Tabela 22 - Efeitos estimados para remoção de nitrogênio e fósforo.

Variáveis resposta	Parâmetros	Efeitos	Erro Padrão ¹	T	p-valor	Erro Padrão ²
Nitrificação	Média/intercepto	86,9092	0,9745	89,1786	0,0000	0,9745
	TDH (L)	1,2750	1,1132	1,1453	0,2551	0,5566
	TDH (Q)	1,9461	1,3793	1,4109	0,1617	0,6896
	R (L)	-1,4641	1,1578	-1,2645	0,2093	0,5788
	R (Q)	1,2349	1,4206	0,8693	0,3869	0,7102
	TDH x R	3,1359	1,5384	2,0385	0,0444	0,7692
Desnitrificação	Média/intercepto	81,3271	0,6140	132,4443	0,0000	0,6140
	TDH (L)	-5,5479	0,6943	-7,9904	0,0000	0,3472
	TDH (Q)	5,7870	0,8806	6,5719	0,0000	0,4403
	R (L)	3,8081	0,6651	5,7251	0,0000	0,3326
	R (Q)	2,8767	0,8526	3,3742	0,0012	0,4263
	TDH x R	-1,0634	0,8812	-1,2067	0,2313	0,4406
Nitrogênio Total	Média/intercepto	73,7086	0,6697	110,0584	0,0000	0,6697
	TDH (L)	-5,7711	0,7913	-7,2934	0,0000	0,3956
	TDH (Q)	9,3863	0,9838	9,5406	0,0000	0,4919
	R (L)	5,8175	0,6853	8,4893	0,0000	0,3426
	R (Q)	4,5291	0,8878	5,1016	0,0000	0,4439
	TDH x R	-0,9766	0,9866	-0,9899	0,3255	0,4933
Fósforo	Média/intercepto	89,1362	3,8476	23,1665	0,0000	3,8476
	TDH (L)	-35,4649	3,9301	-9,0239	0,0000	1,9651
	TDH (Q)	-16,3256	5,2243	-3,1250	0,0025	2,6121
	R (L)	-14,4851	3,8001	-3,8118	0,0003	1,9000
	R (Q)	-16,4794	5,1471	-3,2017	0,0020	2,5736
	TDH x R	-41,1691	5,0658	-8,1268	0,0000	2,5329

Legenda: (L) – linear; (Q) – quadrático; (TDH) tempo de detenção hidráulica; (R) recirculação; ¹Erro padrão do efeito; ²Erro padrão do coeficiente; T – t de Student.

Pela Tabela 22 pode ser observado que somente TDH x R para a nitrificação se mostrou significativo ao nível de confiança de 5%. Para a desnitrificação e remoção do nitrogênio total, os parâmetros TDH e R lineares e quadráticos se mostraram significativos ao nível de confiança de 5%. Para a remoção do fósforo, todos os parâmetros foram significativos ao nível de confiança de 5%. Estes parâmetros foram significativos, pois apresentaram p-valores inferiores a 0,05.

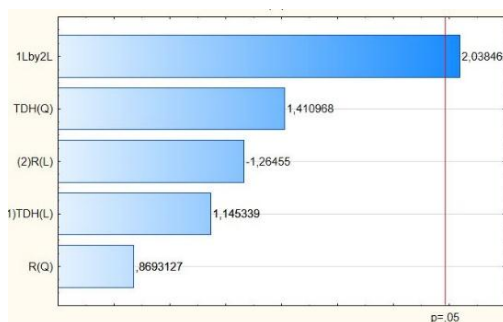
Ao observar os valores do t de Student na Tabela 22, para a interpretação dos dados, foi necessário consultar a Tabela do t de Student (Padrão Estatístico). Primeiramente, foi identificado o número do grau de liberdade (4 neste estudo) e posteriormente correlacionado com o grau de significância (5% neste estudo). Como resultado do cruzamento destes valores

foi obtido o valor de 2,016. Logo, os parâmetros com valores de t inferiores a -2,016 e superiores a 2,016 são considerados como significativos.

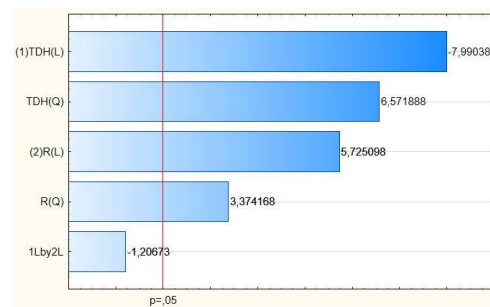
Portanto, para a nitrificação, o parâmetro TDH x R foi o único considerado como significativo com 2,0385. Na desnitrificação, foram obtidos como significativos TDH (L) com -7,9904; TDH (Q) com 6,5719; R (L) com 5,7251 e R (Q) 3,3742.

Para a remoção do nitrogênio total, foram obtidos como significativos TDH (L) com -7,2934; TDH (Q) com 9,5406; R (L) com 8,4893 e R (Q) com 5,1016. Para a remoção do fósforo, o TDH (L) com -9,0239; TDH (Q) com -3,1250; R (L) com -3,8118; R (Q) com -3,2017 e TDH x R com -8,1268 foram considerados como significativos.

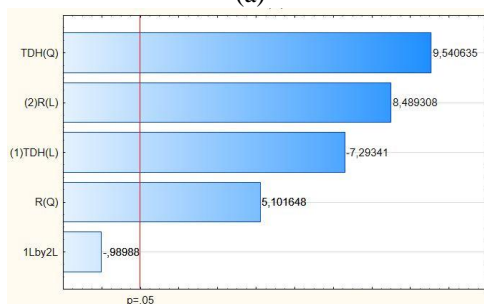
Na nitrificação os fatores que exerceram efeitos positivos foram TDH (L) e TDH (Q), R (Q) e a interação entre TDH e R (TDH x R). Na desnitrificação e remoção do nitrogênio total estes fatores foram TDH (Q), R (L) e R (Q) e para fósforo não foi obtido qualquer parâmetro. Os gráficos de Pareto, representados na Figura 11, demonstram os efeitos sobre os parâmetros analisados.



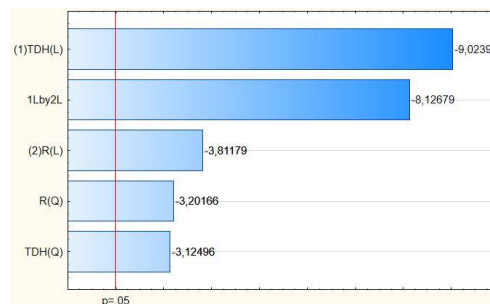
Estimativa do efeito padronizado (valor absoluto)
(a)



Estimativa do efeito padronizado (valor absoluto)
(b)



Estimativa do efeito padronizado (valor absoluto)
(c)



Estimativa do efeito padronizado (valor absoluto)
(d)

Figura 11 - Gráficos de Pareto para (a) nitrificação; (b) desnitrificação; (c) remoção de nitrogênio total; (d) remoção de fósforo.

Ao comparar a Figura 11 com os dados da Tabela 22, pode-se verificar a mesma tendência de significância dos fatores. Estes fatores, com nível de confiança de 5%, são

representados pelas barras laterais que ultrapassam a linha vermelha vertical, o qual, representa o p-valor de 0,05.

Na Tabela 23 são apresentados os valores da análise de variância para nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total e de fósforo. Na aplicação da ANOVA foram desconsiderados os fatores não significativos para os modelos de regressão.

Tabela 23 - Análise de variância para nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total e de fósforo.

Variáveis resposta (%)	Fontes de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Quadrado médio	Fcal	Ftab	Fcal/Ftab
Nitrificação	Regressão (modelo)	103	1	103	4,47	2,29	1,95
	Resíduo	2185	95	23			
	Total	2288	96				
Desnitrificação	Regressão (modelo)	1054	4	263	39	2,463	16
	Resíduo	526	77	7			
	Total	1695	81				
Nitrogênio Total	Regressão (modelo)	1925	4	481	63	2,486	25
	Resíduo	564	74	8			
	Total	2530	78				
Fósforo	Regressão (modelo)	25754	4	6439	29	2,486	12
	Resíduo	16433	74	222			
	Total	64546	79				

Legenda: Fcal – distribuição de Fisher calculada; Ftab – distribuição de Fisher tabelada.

Pela Tabela 23 nota-se os valores de significância dos modelos de regressão para nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total e de fósforo. Em relação aos valores de Fcal e Ftab, o modelo de regressão é significativo quando o Fcal é maior que o Ftab, o que foi observado para todas as variáveis neste trabalho.

Com os valores obtidos na aplicação da ANOVA e dos efeitos estimados, elaboraram-se modelos codificados de 2ª ordem para as variáveis respostas (somente os parâmetros significativos) (Tabela 24).

Tabela 24 - Modelos matemáticos e coeficientes de determinação (R²) dos modelos ajustados.

Variáveis respostas (%)	Modelos	R ² (%)
Nitrificação (modelo 1)	$88,07+1,62(\text{TDH}\times\text{R})$	93
Desnitrificação (modelo 2)	$81,33-2,78(\text{TDH})+2,90(\text{TDH})^2+1,43(\text{R})+1,96(\text{R})^2$	70
Nitrogênio Total (modelo 3)	$73,71-2,84(\text{TDH})+4,72(\text{TDH})^2+2,99(\text{R})+2,27(\text{R})^2$	78
Fósforo (modelo 4)	$89,13-17,73(\text{TDH})-8,16(\text{TDH})^2-7,24(\text{R})-8,24(\text{R})^2-20,58(\text{TDH}\times\text{R})$	75

Pela Tabela 24, observa-se os valores de R^2 de 0,93, 0,70, 0,78 e 0,75 para os modelos estatísticos 1, 2, 3 e 4, respectivamente, indicando que as variações nas eficiências são explicadas pelos modelos. Mesmo em se tratando de sistema biológico operado com alimentação contínua, os valores de R^2 sugerem que os modelos estatísticos são adequados para avaliar o comportamento das eficiências do sistema de tratamento. O mesmo foi verificado por Lima et al. (2014) ao operarem um reator em batelada sequencial, com volume útil de 4 L, tratando efluente de abatedouro bovino. E por Freitas (2016) que operou um reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo, com volume útil de 6,95 L, tratando efluente sintético sanitário.

Na confecção dos modelos, foram excluídos os parâmetros que não exerceram influência nas variáveis respostas, ou seja, sem efeito significativo como, por exemplo, a diferença nos horários das coletas. Assim as eficiências foram consideradas como repetições.

As distribuições dos resíduos em função dos números de ensaios e a probabilidade normal dos resíduos em função das variáveis respostas podem ser verificadas na Figura 12.

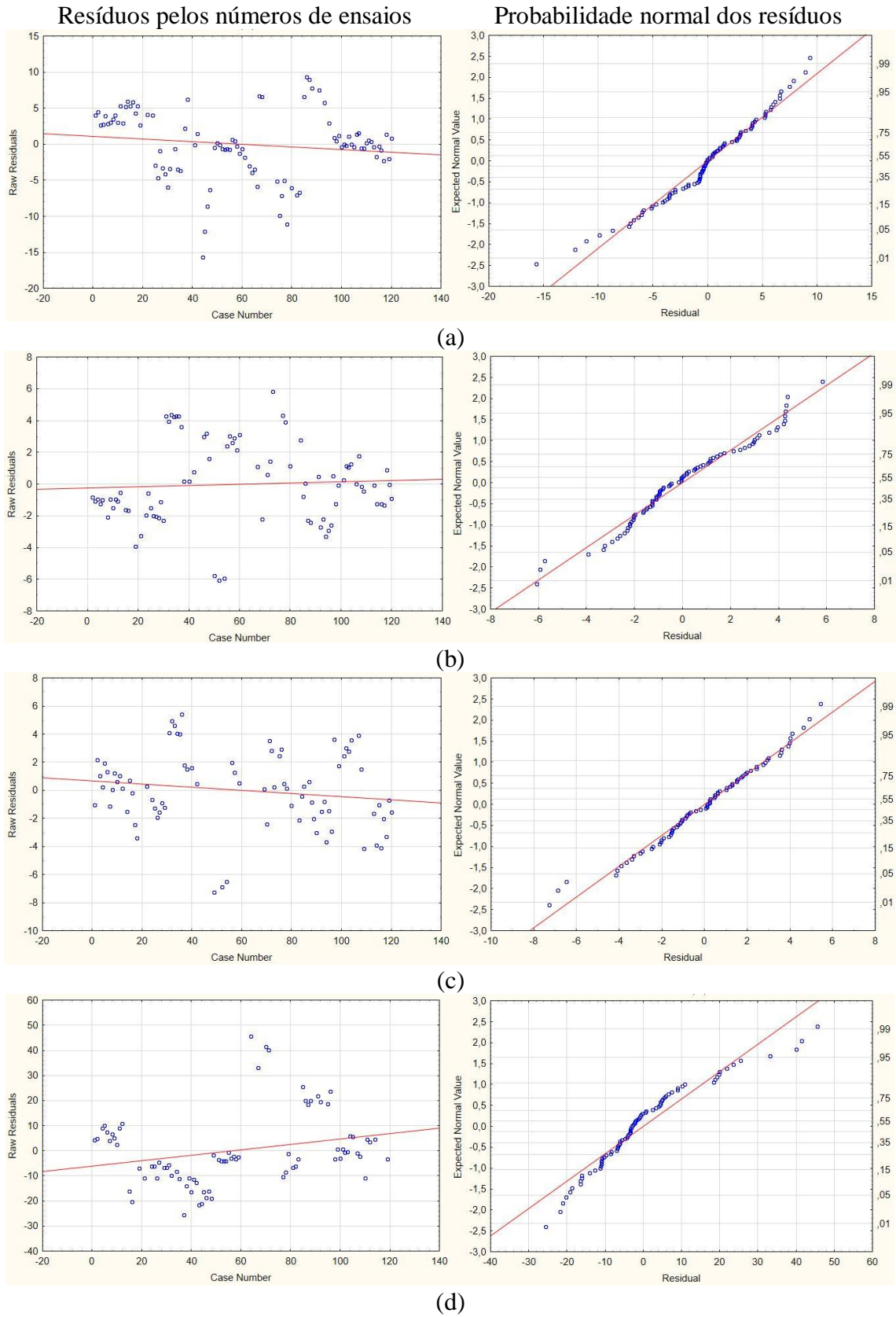


Figura 12 - Gráficos dos resíduos pelos números de ensaios e da probabilidade normal dos resíduos para (a) nitrificação; (b) desnitrificação; (c) remoção de nitrogênio total; (d) remoção de fósforo.

Pela Figura 12 é possível notar que os erros são independentes e igualmente distribuídos para nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total e de fósforo. Também podem ser observados, pelos gráficos de normalidade, os ajustes da probabilidade normal dos resíduos, cujos resultados indicam que não existem pontos distante das retas para as 4 variáveis analisadas.

Na Figura 13 podem ser observadas as superfícies de respostas e as curvas de níveis para remoção do nitrogênio total e do fósforo.

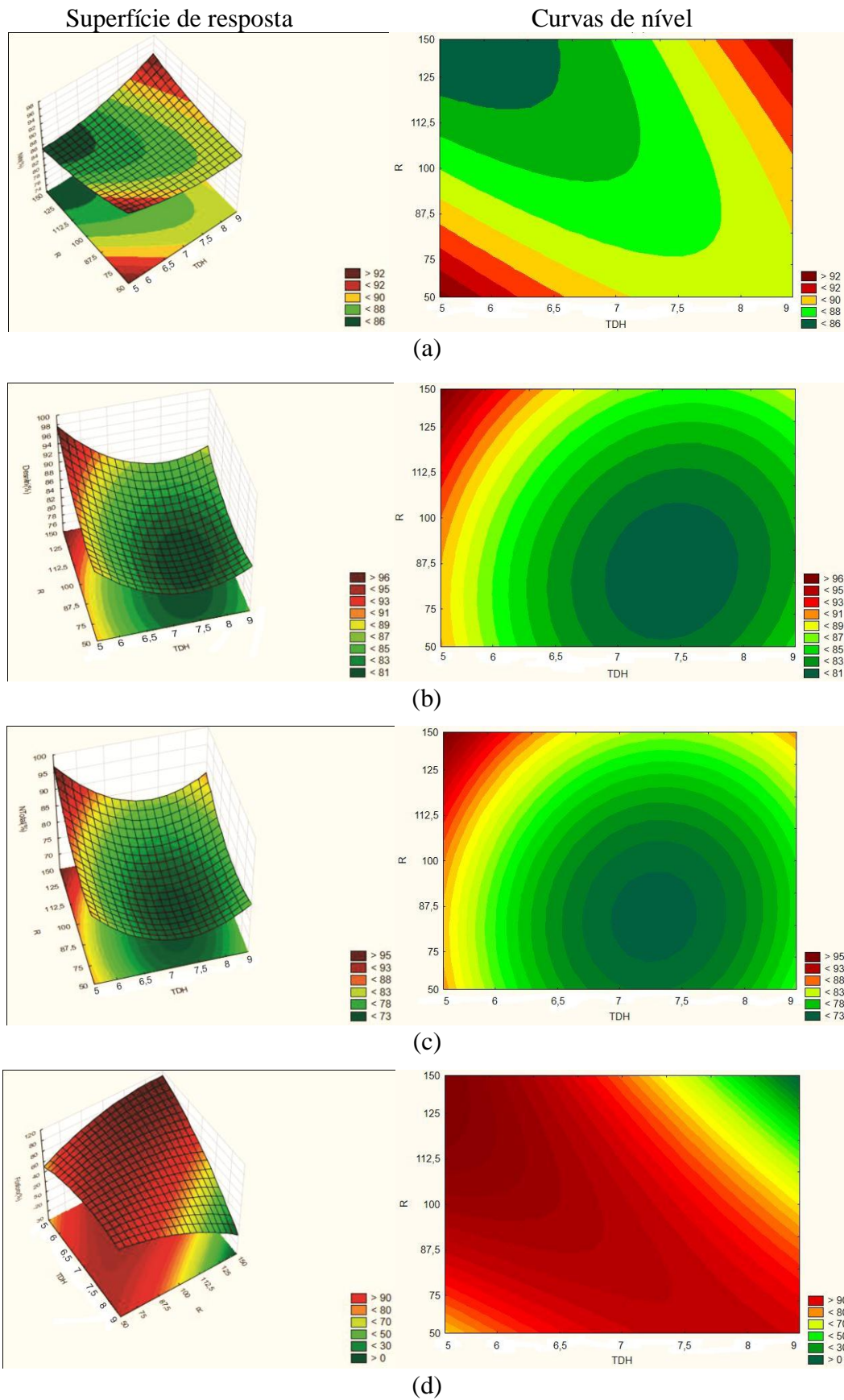


Figura 13 - Superfícies de respostas e curvas de nível para (a) nitrificação; (b) desnitrificação; (c) remoção de nitrogênio total; (d) remoção de fósforo.

Ao observar os resultados expressos na Figura 13, nota-se que há uma faixa ótima para cada fator e combinação destas faixas, o que indica área de otimização do processo para cada eficiência de remoção analisada (nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total e fósforo). Essa área de otimização também foi observada por Lima et al. (2014) e Freitas (2016).

Pela Figura 13, ainda pode-se observar que para a nitrificação, as maiores eficiências foram obtidas quando há diminuição tanto do TDH, quanto do R. Na desnitrificação, remoção de nitrogênio total e de fósforo, as maiores eficiências foram alcançadas quando há diminuição do TDH e aumento da R.

5.4.2 Validação dos Modelos

A validação dos modelos foi realizada para a condição ótima encontrada na desejabilidade, em que cruza-se todos os valores das variáveis respostas para a seleção do ponto ótimo. Para obtenção da desejabilidade foram utilizados todos os parâmetros do TDH (L e Q) e R (L e Q) (Figura 14).

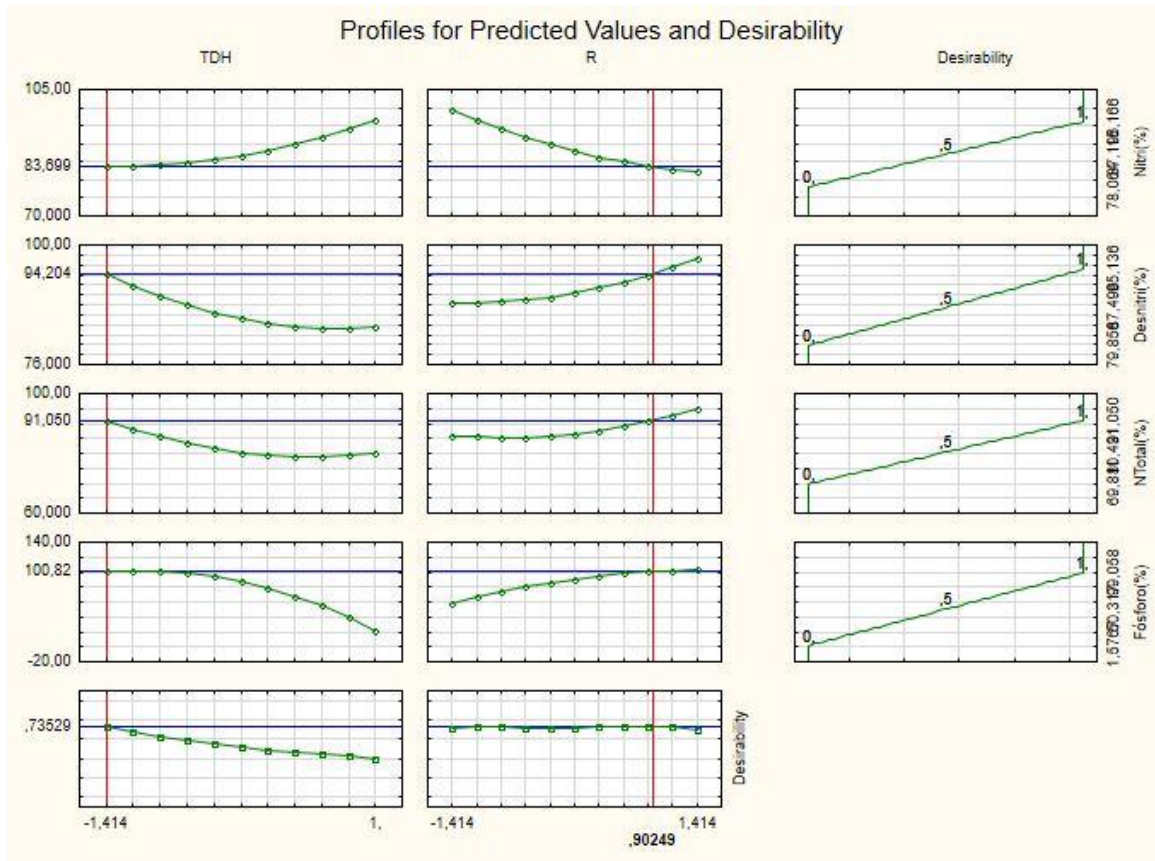


Figura 14 - Análise da desejeabilidade para obtenção da condição ótima.

Na Figura 14 a linha verde indica o conjunto de dados experimentais, a linha azul o ponto ótimo para cada variável e a linha vermelha tracejada corresponde ao ponto em que foi obtido o melhor desempenho para cada variável, ou seja, a condição ótima de operação. Portanto, na condição ótima, os valores codificados para TDH e recirculação foram de -1,414 e de 0,90249, respectivamente, que correspondem aos valores descodificados de 5 h para TDH e de 123% para R.

Sendo assim, fez-se necessário analisar experimentalmente a condição ótima em laboratório, para realizar a comparação dos valores experimentais encontrados com os valores preditos a partir dos cálculos dos modelos estatísticos (Tabela 25).

Tabela 25 - Valores preditos calculados no modelo encontrado.

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis Descodificadas		Respostas calculadas no modelo (%) Valor experimental encontrado [%]			
	TDH (h)	R (%)	TDH (h)	R (%)	Nitrificação (R ² 0,93)	Desnitrificação (R ² 0,70)	N-total (R ² 0,78)	Fósforo (R ² 0,75)
1	-1	-1	6	75	(90) [94]	(88) [77]	(80) [74]	(77) [83]
2	+1	-1	8	75	(86) [92]	(82) [79]	(75) [73]	(83) [69]
3	-1	+1	6	125	(86) [82]	(90) [92]	(86) [88]	(94) [95]
4	+1	+1	8	125	(90) [84]	(85) [80]	(81) [69]	(27) [10]
5	-1,414	0	5	100	(88) [88]	(91) [84]	(87) [79]	(98) [95]
6	+1,414	0	9	100	(88) [92]	(83) [79]	(80) [72]	(48) [74]
7	0	-1,414	7	50	(88) [80]	(83) [84]	(74) [74]	(83) [77]
8	0	+1,414	7	150	(88) [92]	(87) [85]	(82) [82]	(62) [78]
9	0	0	7	100	(88) [86]	(81) [82]	(74) [72]	(89) [82]
10	0	0	7	100	(88) [87]	(81) [82]	(74) [76]	(89) [89]
11*	-1,414	0,902	5	122,56	(86) [82]	(94) [88]	(91) [75]	(91) [76]

*Condição ótima obtida pela desejabilidade.

O modelo obtido com a utilização da ferramenta computacional, pode ser aplicado para qualquer valor no intervalo estudado, ou seja, R de 50 a 150% e TDH de 5 a 9 h. Logo, nestes intervalos qualquer valor pode ser calculado no modelo e não somente os valores testados.

O ensaio 11 corresponde à condição ótima obtida pela desejabilidade e os valores preditos calculados pelo modelo para estes ensaios foram de 82, 88, 75 e 76% para nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total e fósforo, respectivamente. Os valores experimentais obtidos foram de 86, 94, 91 e 91% para nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total e fósforo, respectivamente.

6. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos no procedimento experimental das etapas definidas, pode-se concluir que:

- Foi observado por meio do estado de equilíbrio dinâmico aparente (EEDA) no sistema, que há estabilidade dos reatores anaeróbio e aeróbio quanto ao tamponamento do sistema. Os parâmetros TL, concentração de OD e pH favorecerem o crescimento dos microrganismos, com valores médios 21 (2,6) °C, 0,1 (0,1) mg L⁻¹ e 6,6 (0,3) para o afluente e de 21,9 (0,6) °C, 3,7 (0,5) mg L⁻¹ e 8,8 (0,3) para o efluente do sistema. Os valores médios da alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis no efluente do reator anaeróbio resultaram em 294 (38) mgCaCO₃.L⁻¹ e 68 (15) mgHAc.L⁻¹, respectivamente;

- Quanto à influência da variação da taxa de recirculação no sistema, com TDH constante em 7 h, os melhores resultados obtidos para a eficiência global de remoção foram de 96% para NTK na condição R 150%, 95% para N-amoniacal na condição R 100% e 82% para fósforo na condição R 100%. Os melhores resultados obtidos para a eficiência global de remoção de matéria orgânica para as amostras brutas e filtradas foram de 99% e 97% para taxa de recirculação de R 50%;

- Quanto à influência da variação do TDH no sistema com a taxa de recirculação constante em 100%, os melhores resultados obtidos para a eficiência global de remoção foram 94% para NTK na condição TDH 5 h, 95% para N-amoniacal na condição TDH 7 h e 95% para fósforo na condição TDH 5 h. Os melhores resultados obtidos para a eficiência global de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO para as amostras brutas e filtradas foram de 98% e filtradas 98% para o TDH 5 h;

- Com a análise do DCCR, pode-se constatar que o TDH (Q) e a R (L e Q) exerceram efeitos significativos ao nível de 5% de confiança para desnitrificação e remoção de nitrogênio total. Para a nitrificação, a interação TDH x R foi que exerceu efeito positivo e para o fósforo, todas as variáveis apresentaram efeitos significativos, pois estes apresentam valores inferiores ao p-valor. Ao comparar o gráfico de Pareto com a tabela dos efeitos, nota-se a mesma tendência de significância dos fatores;

- Os valores do R² obtidos com os modelos estatísticos para nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total e fósforo indicaram que 93, 70, 78 e 75%, respectivamente, das variações nas eficiências foram explicadas pelos modelos;

- Há uma faixa de otimização para operação para cada variável, pelos gráficos de superfície resposta e curvas de níveis, para as variáveis nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total e de fósforo;
- A condição ótima da operação determinada pela desejabilidade foi com TDH de 5 h e taxa de recirculação de 123%. Ao testar esta condição experimentalmente, foi possível validar os modelos estatísticos preditos. Portanto, a análise multivariada representou melhor os dados obtidos quando comparada à análise univariada;
- Para estudos futuros recomenda-se analisar o crescimento microbiano e o comportamento hidrodinâmico do sistema sequencial anaeróbio-aeróbio nestas condições operacionais deste estudo; bem como aplicar variação senoidal cíclica da vazão afluyente para simular condição operacional existente nas estações de tratamento de esgotos sanitários em escala plena.

REFERÊNCIAS

ABREU, S. B.; ZAIAT, M. Desempenho de reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo no tratamento de esgoto sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 2, p.181-188, 2008.

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

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

ANFRUNS, A.; MARTIN, M.; MONTES-MORÁN, M. A. Removal of odourous VOCs using sludge-based adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 1022-1031, 2011.

ANJALI, G.; SABUMON, P.C. Development of enhanced SNAD process in a down- flow packed bed reactor for removal of higher concentrations of NH₄-N and COD. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1009–1017, 2015.

AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 152-161, 2005.

ARAÚDO JUNIOR, M. M. **Reator Combinado Anaeróbio-Aeróbio de Leito Fixo para Remoção de Matéria Orgânica e Nitrogenada de Água Residuária de Indústria Produtora de Lisina**. Teses (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2006.

ARAÚJO, A. P. C. S.; FREITAS, B. de O. Remoção de Matéria Orgânica e Oxidação do Nitrogênio Amoniacal Presente em Esgoto Sanitário Por Sistema Combinado UASB e Biofiltro Aerado Submerso. **Enciclopédia Biosfera: Centro Científico Conhecer**, Goiânia, v. 10, n. 19, p.1642-1655, 2014.

ARTAN, N.; ORHON, D. Mechanism and desing of sequencing batch reactors for nutrient removal. In: IWA Publishing. 99p. Scientific and Technical Report, n.19, 2005.

BARANA, A. C.; LOPES, D. D.; MARTINS, T. H.; POZZI, E.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; DEL NERY, V.; FORESTI, E.. Nitrogen and organic matter removal in an intermittently

aerated fixed-bed reactor for post-treatment of anaerobic effluent from a slaughterhouse wastewater treatment plant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 1, n. 3, p.453-459, 2013.

BARBER, W. P.; STUCKEY, D. C. Nitrogen removal in a modified anaerobic baffled reactor (ABR): 1. denitrification. **Water Research**, v.34, n.9, p.2413-2422, 2000.

BARCELOS, B. R. **Avaliação de diferentes inóculos na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos orgânicos**. Dissertação de Mestrado do Programa de Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos da Universidade de Brasília. 2009. 90p.

BARNES, D.; BLISS, P. J. **Biological control of nitrogen in wastewater treatment**. New York: E & F Spon, 1983.

BARROW, G. **Físico – Química. Tradução de Raimundo Nonato Damascenedo e Irvin Viluce León**. Rio de Janeiro: Revertê Ltda, 1982.

BASSIN, J. P. **Nitrificação de efluentes salinos em reatores de leito móvel com biofilme e biorreatores agitados**. 2008. 210 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

BASU, S.; SINGH, S. K.; TEWARI, P. K.; BATRA, V. S.; BALAKRISHNAN, M. Treatment of nitrate-rich water in a baffled membrane bioreactor (MBBR) employing waste derived materials. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 16-21, 2014.

BELINI, A. D. **Otimização da remoção da matéria carbonácea e nitrogenada de esgoto sanitário por sistema combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo**. 2016. 108 f. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

BERNET, N.; DELGENES, N.; AKUNNA, J. C.; DELGENES, J. P.; MOLETTA, R. Combined anaerobic-aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 2, p. 611 – 619, 2000.

BICKERS, P. O. Biological phosphorus removal from a phosphorus rich dairy processing wastewater. Ph.D. Thesis, Massey University, Palmerston North, New Zeland, 2005.

BITTON, G. **Wastewater Microbiology**, *Wiley Liss Pub*. New York, 746p. 2005.

BLACK, J. G. **Microbiology: principles and explorations**. 2 ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 1993.

BODÍK, I; KRATOCHVÍL, K; GASPARIKOVA, E; MIROSLAV, H. Nitrogen removal in an anaerobic baffled filter reactor with aerobic posttreatment. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 86, n. 1, p.79-84, 2003.

BRASIL, D. P. **Remoção biológica de matéria orgânica e nutrientes de esgotos sanitários utilizando reatores em bateladas sequenciais**. 2010. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia Ambiental, Centro de Ciências e Tecnologias, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande – PB, 2010.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2013**. Brasília: SNSA/MCIDADES, 2014. 181 p. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos/diagnostico-ae-2013>>. Acesso em: 08 ago. 2015.

BRODA, E. Two kinds of lithotrophs missing in nature. **Journal of Basic Microbiology**, v.17, p.491-493, 1977.

BUENO, R. F. Nitrificação e desnitrificação simultânea em reator com biomassa em suspensão e fluxo contínuo de esgoto. 2011. 143f. Dissertação (Pós-graduação em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

CABBAI, V; BORTOLI, N De; GOI, D. Pilot plant experience on anaerobic codigestion of source selected OFMSW and sewage sludge. **Waste Management**, v. 49, p. 47-54, 2016.

CARRASCO, K. I. A. Balanço de Massa e Energia: Aplicação ao Tratamento de Esgotos Sanitários com Reatores Anaeróbios de Manta de Lodo (UASB) à Temperatura de 20°C. 1992. 212p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos-SP, 1992.

CARRERA, J.; JUBANY, I.; CARVALLO, L.; CHAMY, R.; LAFUENTE, J. Effect of influente COD/N ratio on biological nitrogen removal (BNR) from high-strength ammonium industrial wastewater. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 12, p. 2035-2041, 2004.

ÇEÇEN, F.; GONENÇ, I. E. Nitrification-denitrification of high-strength nitrogen waste in two upflow submerged filters. **Water Science Technology**, London, v. 26, n. 9, p. 2225 – 2228, 1992.

CHAN, Y. J.; CHONG, M. F.; LAW, C. L.; HASSELL, D. G. A Review on Anaerobic-Aerobic Treatment of Industrial and Municipal Wastewater. **Chemical Engineering Journal**, p. 1 – 18. 2009.

CHATTERJEE, P; GHANGREKAR, M. M.; RAO, S. Organic matter and nitrogen removal in a hybrid upflow anaerobic sludge blanket-moving bed biofilm and rope bed biofilm reactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 3240-3245, 2016.

CHEN, H.; WANG, D.; LI, X.; YANG, Q.; LUO, K.; ZENG, G.; TANG, M. Effects of Cd (II) on wastewater biological nitrogen and phosphorus removal. **Chemosphere**, v. 117, p. 27-32, 2014.

CHERNICARO, C. A. L. de. Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: Politécnica Ltda., 1997. 246p.

CHERNICARO, C. A. L.; HAANDEL, A. C. VAN; FORESTI, E.; CYBIS, L. F. Introdução. p.19-34. In: CHERNICARO, C. A. L. (coord.) Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios. Belo Horizonte: Projeto PROSAB, 2001. 544p.

CHERNICARO, C. A. de L. **Tratamento Anaeróbio de Esgoto Situação Atual e Perspectivas**. Anais. Seminário Internacional de Tratamento e Disposição de Esgoto Sanitário. LAESB, Brasília – DF. p. 40 – 58. 1996.

CHERNICARO, C.A. de L. Post-treatment Options for the Anaerobic Treatment of Domestic Wastewater. Reviews. **Environmental Science and Biotechnology**. p. 73-92. 2006.

CHERNICARO, C. A. de L. Reatores anaeróbios. 2. ed., Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, Belo Horizonte, 380 p., 2007.

CHIU, Y. C.; CHUNG, M. S. Determination of optimal DQO/nitrate ratiior for biological denitrification. **International biodeterioration and biodegradation**, v. 51, p. 43-49, 2003.

CHOWDHURY, N.; ZHU, J.; NAKHLA, G.; PATEL, A.; ISLAM, M. A Novel Liquid-Solid Circulating Fluidized-Bed Bioreactor for Biological Nutrient Removal from Municipal Wastewater. **Chemical Engineering & Technology**, [s.l.], v. 32, n. 3, p.364-372, 2009.

COLLIVER, B. B.; STEPHENSON, T. Production of nitrogen oxide and dinitrogen oxide by autotrophic nitrifiers. **Biotechnology Advances**, New York, v. 18, n. 3, p. 219-232, 2000.

CÓRDOBA, V; FERNÁNDEZ, M; SANTALLA, E. The effect of different inoculums on anaerobic digestion of swine wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 115-122, 2016.

DALLAGO, R. C. **Remoção biológica de nitrogênio de efluente avícola usando reator em batelada sequencial**. 2009. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2009.

DAVIS, M. *Water and Wastewater Engineering*. 1296 p. Mc.Graw-Hill, 2010.

DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR, G. L., BASSIN, J. P. **Processos biológicos avançados para tratamento de efluentes e técnicas de biologia molecular para o estudo da diversidade microbiana**. Rio de Janeiro, 2011. Editora Interciência, 368 p.

DILLALO, R.; ALBETSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **Journal of Water Pollution Control Federation**, New York, v. 33, n. 4, p. 356-365, 1961.

DING, A.; QU, F.; LIANG, H.; MA, J.; HAN, Z.; YU, H.; GUO, S.; LI, G. A novel integrated vertical membrane bioreactor (IVMBR) for removal of nitrogen from synthetic wastewater/domestic sewage. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 908-914, 2013.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S; RICE, E.W.; GREENBERG, A. E. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation, 2005.

ECKENFELDER, W.W.; ARGAMAN, Y. **Principles of biological and physical/chemical nitrogen removal. In Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater. Principles and practice**, 2nd edition, 3-41. Sedlak, R. (Editor), Lewis Publishers, USA. 1991.

EGLI, K. et al. **Enrichment and Characterization of an Anammox Bacterium in a Rotating Biological Contactor Treating Ammonium-Rich Leachate**. *Archives of Microbiology*, p. 198 – 207. 2001.

FARIA, R. A. P. **Avaliação do potencial de geração de biogás e de produção de energia a partir da remoção da carga orgânica de uma estação de tratamento de esgoto – Estudo**

de caso. 63 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, PR, 2012

FENG, Z.; WU, M.; SUN, M.; LIU, H. L.; ZHANG, Y.; DAI, J. The effects of diferente carriers on removal performance and membrane fouling by HMBR in treating sewage with low carbono-to-nitrogen ratio. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 768-776, 2016.

FERRER-POLONIO, E.; GARCÍA-QUIJANO, N. T.; MENDOZA-ROCA, J. A.; IBORRA-CLAR, A.; PASTOR-ALCAÑIZ, L. Effect of alternating anaerobic and aerobic phases on the performance of a SBR treating effluents with high salinity and phenols concentration. **Biochemical Engineering Journal**, v. 113, p. 57-65, 2016.

FOCO, M. L. R.; LOPES, G. P. dos R.; NOUR, E. A. A. Remoção de nitrogênio em sistema combinado anóxico-aeróbio com biomassa imobilizada. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s.l.], v. 20, n. 1, p.55-64, 2015.

FOCO, M. L. R.; NOUR, E. A. A. Desempenho de sistema combinado anaeróbio-aeróbio na remoção de nitrogênio no tratamento de esgoto sanitário. **Ciências Exatas e Tecnologia**, Londrina, v. 35, n. 2, p. 131-138. 2014.

FREITAS, D. C. **Remoção de nitrogênio e fósforo do esgoto sanitário por reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo (RAALF), com recirculação da fase líquida.** 2016. 106 f. Projeto de Mestrado (Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

GERARDI, M. H. Wastewater Bacteria. **Wastewater Microbiology Ser. Wiley & Sons**, Incorporated, John. 272 p. 2006.

GONÇALVES, R.F.; CHERNICHARO, C.A.L.; ANDRADE NETO, C.O.; SOBRINHO, P.A.; KATO, M.T.; COSTA, R.H.R.; AISSE, M.M.; ZAI, M. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por reatores de biofilme. In: CHERNICHARO, C.A.L. (Coord.) Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Belo Horizonte: Projeto PROSAB 2, p. 171-278, 2001.

GRAY, N. F. Biology of Wastewater Treatment. 2 Ed. **Imperial College Press** (Series on Environmental Science and Management). 2004.

GUERRERO J, GUIASOLA A, BAEZA JA. The nature of the carbon source rules the competition between PAO and denitrifiers in systems 255 for simultaneous biological nitrogen and phosphorus removal. *Water Res* 2011;45:4793–802.

GUITIERREZ-WING, M. T.; MALONE, R. F.; RUSCH, A. Evaluation of polyhydroxybutyrate as a carbon source for recirculating aquaculture water denitrification. *Aquacultural Engineering*, v. 51, p. 36-43, 2012.

HAAS, D.W.; WENTZEL, M.C.; EKAMA, G.A. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal part 1: literature review. *Water SA*, v. 26, p. 439–452, 2000.

HAGOPIAN, D. S.; RILEY, G. J. A Closer Look at Bacteriology of Nitrification. *Aquacultural Engineering*, v. 18, p. 223 – 244. 1998.

HENZE, M., UCISIK, A. S. Biological hydrolysis and acidification of sludge under anaerobic conditions: The effect of sludge type and origin on the production and composition of volatile fatty acids. *Water Research*, p. 3729-3738. 2008.

HENZE, M; HARREMOES, P.; ARVIN, E.; LA COUR JANSEN, J. **Wastewater treatment: biological and chemical processes**. 3 ed. Berlin: Springer, 2001.

HERMOSO, J.; ROSEN, A.; OVERLY, L.; TOMPKINS, C. Increasing aging and advocacy competency: The intergenerational advocacy pilot project. *Journal of Gerontological Social Work*, v. 48,p. 179-192, 2006.

HOCAOGLU, S. M.; INSEL, G.; COKGOR, E. U.; ORHON, D.. Effect of sludge age on simultaneous nitrification and denitrification in membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, [s.l.], v. 102, n. 12, p.6665-6672, jun. 2011.

HOFFMANN, H.; COSTA, T. C.; WOLFF, D. B.; PLATZER, C.; COSTA, R. H. R. The potential of denitrification for the stabilization of activated sludge processes affected by low alkalinity problems. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, Curitiba, v. 50, n. 2, p. 329 – 337, 2007.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Diretoria de pesquisa, Coordenação de população e Indicadores Sociais. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (2008)**. Disponível em:

<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf>. Acesso em: 05 de mar. de 2015.

JETTEN, M. S. M.; CIRPUST, I.; KARTAL., B.; VAN NIFTRIK, L.; VAN DE PAS-SHOONEN, K. T.; SLIEKERS, O.; HAAIJER, S.; VAN DER STAR, W.; SCHMID, M.; VAN DE VOSSENBERG, J.; SCHMIDT, I.; HARHANGI, H.; VAN LOOSDRECHT, M.; KUENEN, J. G.; DEN CAMP, H. O.; STROUS, M. 1994-2004: 10 years on the anaerobic oxidation of ammonium. In: Nitrogen Cycle Meeting, 10, 2004, Norwich. Anais... Norwich: University of East Anglia 2004. p.119-123

JIANG, Yu; WANG, Hongyu; Shang, Yu; Yang Kai. Simultaneous removal of aniline, nitrogen and phosphorus in aniline-containing wastewater treatment by using sequencing batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 207, p. 422-429, 2016.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 6.ed. Rio de Janeiro: Abes, 2011. 969 p.

KANDASAMY, J.; VIGNESWARAN, S.; ROGERSON, M. **Water and wastewater treatment technologies** - filtration technologies in wastewater. Ed. Encyclopedia of Life Support Systems, p. 383, Singapura.

KARTAL, B., KUENEN, J.G.; VAN LOOSDRECHT, M. C. **Sewage Treatment With Anammox**. Ed. Science p. 702, 2010.

KARTALI, B.; DE ALMEIDA, N. M.; MAALCKE, W. J.; OP DEN CAMP, H. J. M.; JETTEN, M. S. M.; KELTJENS, J. T. How to make a living from anaerobic ammonium oxidation. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 37, p. 428-461, 2013.

KHIN, T. ANNACHHATRE, A. P. **Novel Microbial Nitrogen Removal Processes**. Biotechnology Advances, p. 519 – 532, 2004

KOENIG, A.; LIU, L. H. Kinetic model of autotrophic denitrification in sulphur packed-bed reactors. **Water Research**, V. 35, n. 8, p. 1969-1978, 2001.

KORDKANDI, S. A.; KHOSHFETRAT, A. B. Influence of carbon/nitrogen ratio and non-aerated zone size on performance and energy efficiency of a partially-aerated submerged fixed-film bioreactor. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], p.1-24, 2015.

KREUTZ, C. **Comportamento de Reator Anaeróbio-Aeróbio no Tratamento de Efluente Bovino**. 2009. Tese (Doutorado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR. 2009.

KURZBAUM, E.; SHALOM, O. B. The potencial of phosphate removal from dairy wastewater and municipal wastewater effluents using a lanthanum-modified bentonite. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 182-186, 2016.

LAMEGO NETO, L. G.; COSTA, R. H. R. da. Tratamento de esgoto sanitário em reator híbrido em bateladas sequenciais: eficiência e estabilidade na remoção de matéria orgânica e nutrientes (N, P). **Engenharia Sanitária Ambiental**, Florianópolis, v. 16, n. 4, p.411-420, 2011.

LESJEAN, B.; GNIRSS, R.; ADAM, C.; KRAUME, M.; LUCK, F. Enhanced biological phosphorus removal process implemented in MBRs to improve phosphorus recovery and recycling. **Water Science Technology** v. 48, p. 87-94, 2003.

LETTINGA, G. Sustainable integrated biological wastewater treatment. **Water Science And Technology**, s.l. v. 33, n. 3, p.85-98, Dez. 1996.

LI, R.; KELLY, C.; KEEGAN, R.; XIAO, L.; MORRISON, L.; ZHAN, X. Phosphorus removal from wastewater using natural pyrrhotite. **Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects**, v. 427, p. 13-18, 2013.

LI, Y. Z.; HE, Y. L.; OHANDJA, D. G.; JI, J. F.; ZHOU, T. Simultaneous nitrification-denitrification achieved by na innovative internal-loop airlift MBR: Comparative study. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5867-5872, 2008.

LIANG, H.; LIU, J.; WEI, Y.; GUO, X. Evaluation of phosphorus removal from wastewater by soils in rural áreas in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 1, p. 15-22, 2010.

LIER, J. B. van; ZEE, F. P. van der; FRIJTERS, C. T. M. J.; ERSAHIN, M. E. Celebrating 40 years anaerobic sludge bed reactors for industrial wastewater treatment. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 14, n. 4, p. 681-702, 2015.

LIMA, A. N. **Remoção biológica de nitrogênio de efluente de abatedouro bovino em reator em batelada sequencial**. 2012. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

LIU, H.; HU, Z.; NGO, H. H.; GUO, W.; LIANG, S.; FAN, J.; LU, S.; WU, H. Optimizations on supply and distribution of dissolved oxygen in constructed wetlands: A review. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 797-805, 2016.

LIU, X.; REN, N.; WAN, C. Hydrodynamic characteristics of a four compartment periodic anaerobic baffled reactor. **Journal Of Environmental Sciences**. s.l. v.19, n. 10, p.1159-1165. 2007.

LOCHAMATTER, S.; GONZALEZ-GIL, G.; HOLLIGER, C. Optimized aeration strategies for nitrogen and phosphorus removal with aerobic granular sludge. **Water Research**, v. 47, p. 6187-6197, 2013.

LUCENA, R. M. Identificação molecular da versidade microbiana em reator UASB de estação de tratamento de esgoto. 63 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE, 2008.

LUDZACK, Frankie J.; ETTINGER, Marcur B.. Controlling Operation to Minimize Activated Sludge Effluent Nitrogen. **Journal Water Pollution Control Federation**, Milwaukee, v. 34, n. 9, p.920-931, 1962.

MAGRI, M. E.; ZAGUINI, J. G.; RAMOS, S. R. A.; PHIIPPI, L. S. Otimização do processo de nitrificação com o uso de conchas de ostras como material suporte em reatores aeróbios com biomassa fixa. **Eng Sanit Ambient**, v.18, n. 2, p. 123-130, 2013.

MARTINS, C. L.; CASTILHOS JÚNIOR, A. B. de; COSTA, R. H. R. da. Desempenho de sistema de tratamento de lixiviado de aterro sanitário com recirculação do efluente. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s.l.], v. 15, n. 4, p.401-410, 2010.

MAZARELI, R. C. da S.; DUDA, R. M.; LEITE, V. D.; OLIVEIRA, R. A. de. Anaerobic co-digestion of vegetable waste and swine wastewater in high-rate horizontal reactors with fixed bed. **Waste Management**, v. 52, p. 112-121, 2016.

METCALF, L.; EDDY, H. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse**. 4ª Edição, New York, McGraw-Hill, Inc. 2005.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MINO, A.; TANAKA, K.; KAMEI, T.; UMIKAWA, M.; FUJIWARA, T.; TAKAI, Y. (1998) Shs1p: A novel member of septin that interacts with spa2p, involved in polarized growth in *saccharomyces cerevisiae*. **Biochem Biophys Res Commun**, v. 251, n. 3, p. 732-736, 1998.

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

MUCCIACITO, J. C. Uso eficiente do carvão ativado como meio filtrante em processos industriais. **Revista Meio Filtrante**, n. 39, 2009.

MURTO, M.; BJÖRNSSON, L.; MATTIASSON, B. Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure. **Journal of Environmental Management**, v.70, p.101-107, 2004.

NAIR, A. T.; AHAMMED, M. M. The reuse of water treatment sludge as a coagulant for post-treatment of UASB reactor treating urban wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 96, p. 272-281, 2015.

NIELSEN, M. et al. **Kinetics, Diffusional Limitation and Microscale Distribution of Chemistry and Organisms in a Canon Reactor**. FEMS Microbiology Ecology, p. 56 – 247. 2005.

NIWA, T.; HATAMOTO, M.; YAMASHITA, T.; NOGUCHI, H.; TAKASE, O.; KEKRE, K. A.; ANG, W. S.; TAO, G.; SEAH, H.; YAMAGUCHI, T. Demonstration of a full-scale plant using na UASB followed by a ceramic MBR for the reclamation of industrial wastewater. **Bioresource Techology**, v. 218, p. 1-8, 2016.

NÓBREGA, É.O. da. **Estequiometria e cinética da remoção de fósforo em sistemas de lodo ativado**. 2009. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2009.

OEHMEN, A.; LEMOS, P.C.; CARVALHO, G.; YUAN, Z.; KELLER, J.; BLACKALL, L.L.; REIS, M.A.M. Advances in enhanced biological phosphorus removal: from micro to macro scale. **Water Research**, [s.l.], p. 2271-300. 2007.

OKUBO, T; KUBOTA, K.; YAMAGUCHI, T.; UEMURA, S.; HARADA, H. Development of a new non-aeration-based sewage treatment technology: Performance evaluation of a full-scale down-flow hanging sponge reactor employing third-generation sponge carriers. **Water Research**, v. 102, p. 138-146, 2016.

OLIVEIRA NETTO, A. P. **Reator Anaeróbio-Aeróbio de Leito Fixo, Com Recirculação da Fase Líquida, Aplicado ao Tratamento de Esgoto Sanitário**. 2007. Tese (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2007.

OLIVEIRA NETTO, A. P. de; ZAIAT, M. Treatment of Domestic Sewage in na Anaerobic-Aerobic Fixed-bed Reactor with Recirculation of the Liquid Phase. **Clean Soil Air Water**, [s.l.], v. 40, n. 9, p.965-971, 26 jul. 2012.

PANSWAD, T.; DOUNGCHAI, A.; ANOTAI, J. Temperature effect on microbial community of enhanced biological phosphorus removal system. **Water Resource**, v. 37, n. 2, p. 409-415, jan., 2003.

PANTOJA FILHO, J. L. R. **Remoção de Matéria Orgânica Carbonácea e Nitrogênio em Reator Aeróbio-Anóxico de Leito Fixo (RAALF) Aplicado ao Pós-Tratamento de Efluente de Reator Anaeróbio**. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, SP. 2011.

PAREDES, D.; KUSCHIK, P.; MBWETTE, T. S. A.; STANGE, F.; MÜLLER, R. A. KÖSER, H. New aspects of microbial nitrogen transformations in the contest of wastewater treatment – a review. **Engineering in Life Science**, Weinheim, v. 7, n. 1, p. 13 – 25, 2007.

PEREIRA-RAMIREZ, O.; ANTUNES, R. M. QUADRO, M. S.; KOETZ, P. R. Remoção da DQO e nitrificação em reator biológico aerado no pós-tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 9, n. 3, p. 279 – 286, 2003.

PICKBRENNER, K. **Uso de reator sequencial em batelada (RBS) para pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio**. 2002. 194 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

PLASCENCIA-JATOMEA, R.; GONZÁLEZ, I.; GÓMEZ, J.; MONROY, O. Operation and dynamic of a novel integrated anaerobic-aerobic-anoxic reactor sewage treatment. **Chemical Engineering Science**, v. 138, p. 31-40, 2015.

POLANCO, F. F.; MÉNDEZ, E.; URUEÑA, M. A.; VILLAVERDE, S.; GARCÍA, P. A. Spatial distribution of heterotrophs and nitrifiers in a submerged biofilter for nitrification. **Water Research**, [s.l.], v. 34, n. 16, p.4081-4089, 2000

PONTES, A. F. V. **Avaliação de Desempenho de Retor Anaeróbio-Aeróbio com Recirculação da Fase Líquida no Tratamento de Água Residuária Proveniente de Abatedouro de Aves**. 2009. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2009.

POZO, R. del; DIEZ, V. Organic matter removal in combined anaerobic–aerobic fixed-film bioreactors. **Water Research**, [s.l.], v. 37, n. 15, p.3561-3568, 2003.

QI, R.; YANG, K.; YU, Z. Treatment of coke plant wastewater by SND fixed biofilm hybrid system. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 2, p. 153-159, 2007.

RASHED, E. M.; EL-SHAFEI, M. M.; HEIKAL, M. A.; NOURELDIN, A. M. Application of contact stabilization activated sludge for enhancing biological phosphorus removal (EBPR) in domestic wastewater. **HBRC Journal**, v. 10, p. 92-99, 2014.

REBAH F. B. et al. Performance of Two Combined Anaerobic-Aerobic Biofilters Packed With Clay or Plastic Media for the Treatment of Highly Concentrated Effluent. **Desalination**, p. 6 – 141. 2010.

RICHARDS, F. A. Anoxic basins and fjords. **Chemical Oceanography**, v.1. p.611-645, 1965.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, New York, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

RUIZ, G., JEISON, D., CHAMY, R. **Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration**. *Water Resource*, v. 37, p. 1371-1377, 2003.

SÁNCHEZ, E., BORJA, R., WEILAND, P., TRAVIESO, L., MARTÍN, A. Effect of substrate concentration and temperature on the anaerobic digestion of piggery waste in a tropical climate. **Process Biochemistry**, v. 37, p 483–489, 2001.

SÁNCHEZ, M.; MOSQUERA-CORRAL, A.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. Simple Methods for the Determination of the Denitrifying Activity of Sludges. **Bioresource Technology**, p. 1 – 6. São Carlos, Universidade de São Paulo. 2004.

SANTANA, F. B. **Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria de couro**. 2002. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SANTOS, J. L. **Avaliação de Tecnologias de Pós-Tratamento de Efluentes de Lagoa Facultativa Primária Objetivando o Reúso na Irrigação Agrícola**. 2004. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Sanitária, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

SCHEEREN, M. B.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; DRESSLER, V. L. O processo ANAMMOX como alternativa para tratamento de águas residuárias, contendo alta concentração de nitrogênio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 12, p. , 2011.

SCHMIDT, et al. **New Concepts of Microbial Treatment Processes for the Nitrogen Removal in Wasterwater**. Fems Microbiology Reviews, p. 92 – 481. 2003.

SEGHEZZO, L.; ZEEMAN, G.; VAN LIER, J. B.; HAMELERS, H. V. M.; LETTINGA, G. A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 65, n. 3, p.175-190, set. 1998.

SERRA, A. G. **Optmisation of Biological Nitrogen Removal Processes to Reject Water from Anaerobic Digestion of Sewage Sludge**. Tese (Doutorado) – Facultat de Química, Departament D'enginyeria Química, Universitat de Barcelona, Barcelona. 2006.

SERRANO, A.; SILES, J. A.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; ESTÉVEZ-PASTOR, F. S.; TORO-BAPTISTA, E. Improvement of anaerobic digestion of sewage sludge through microwave pre-treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 177, p. 231-239, 2016.

SEVIOUR R.J.; MINO T.; ONUKI M. **The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems**. FEMS Microbiology Reviews, v. 27, 2003.

SHOW, K.; LEE, D.; PAN, X. Simultaneous biological removal of nitrogen-sulfur-carbon: Recent advances and challenges. **Biotechnology Advances**, v. 31, p. 409-420, 2013.

SILVA JUNIOR, F. C. G. **SISTEMA COMBINADO ANAERÒBIO-AERÒBIO PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E DE DQO DE EFLUENTE PETROQUÍMICO**. 2011. Tese (Doutorado) - Departamento de Hidráulica e Saneamento. São Carlos, SP. 2011.

SIQUEIRA, L. M. **Influência da taxa de carregamento orgânico na degradação anaeróbia da vinhaça em reator de leito fluidizado**. 130 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2010.

SLIEKERS, A. O. et al. **Canon and Anammox in a Gas-Lift Reactor**. From Microbiology Ecology, p. 44 – 339. 2003.

SONG, K. G.; KIM, Y.; AHN, K. H. Effect of coagulant addition on membrane fouling and nutrient removal in a submerged membrane bioreactor. **Desalination**, v. 221 n. 1-3, p. 467–474, 2008.

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

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

SOUZA, L. F. F. Tratamento anaeróbio de esgotos sanitários para população de baixa renda. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba. 2001.

SOUZA, M. E. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. **Revista DAE**. São Paulo, v. 44, n. 137, p 88-94. 1984.

SOWMEYAN, R; SWAMINATHAN, Gowthaman. Performance of inverse anaerobic fluidized bed reactor for treating high strength organic wastewater during start-up phase. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 99, n. 14, p.6280-6284, 2008.

SPAGNI, A.; MARSILI-LIBELLI, S. Nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 100, n. 2, p.609-614, 2009.

SPEECE, R. E. **Anaerobic Biotechnology for Industrial WasteWaters**. EUA: Vanderbij University, 394p. 1996.

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3 ed. Minas Gerais: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA, UFMG Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

SPERLING, Marcos V.. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Lagoas de Estabilização**. 2. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2002. 196 p.

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: UFMG, 2006.

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

SUKČOVÁ, K.; TRTÍLEK, M.; RATAJ, T. Phosphorus removal using a microalgal biofilm in a new biofilm photobioreactor for tertiary wastewater treatment. **Water Research**, v. 71, p. 55-63, 2015.

SURAMPALLI, R. Y.; TYACI, R. D.; SCHEIBLE, O. K.; HEIDMAN, J. A. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 61, n. 2, p. 151 – 157, 1997.

TAWFIK, A.; BADR, N.; TALEB, E.; EL-SENOUSY, W. Sewage treatment in an up-flow anaerobic sponge reactor followed by moving bed biofilm reactor based on polyurethane carrier material. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 37, n. 1-3, p.350-358, 2012.

TEIXEIRA, R. M.; REGINATTO, V.; PEREIRA, F. F.; SOARES, H. M.; FURIGO, JR.; A remoção de nitrogênio de efluente agroindustrial utilizando biorreatores. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 30, n. 2, p. 209 – 213, 2008.

THIRD, K. A.; GIBBS, B.; NEWLAND, M.; CORD-RUWISCH, R. Long-term aeration management for improved N-removal via SND in a sequencing batch reactor. **WaterResearch**, v. 39, n. 15, p.3523-3530, 2005.

TORRES, P. **Desempenho de um Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) de Bancada no Tratamento de Substrato Sintético Simulando Esgoto Sanitário**. 1992. São Carlos. 185p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. 1992.

VAN HAANDEL, A. C. e LETTINGA, G. Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente. Campina Grande: Epgraf. 1994.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. **O comportamento de sistema de lodo ativado: teoria e aplicação para projeto e operação**. Campina Grande: EPGRAF, 1999.

VERSTRAETE, W.; PHILIPS, S. **Nitrification-Denitrification Processes and Technologies in New Contexts**. Environmental Pollution, v. 102, p. 26 – 717. 1998.

VLAEMINCK, S. E. et al. **Reactivation of Aerobic and Anaerobic Ammonium Oxidizers in OLAND Biomass After Long-Term Storage.** Applied Microbiology Biotechnology, p. 84 – 1376. 2008.

WACHTMEISTER A., KUBA T., VAN LOOSDRECHT M.C.M. AND HEIJNEN J.J. A sludge characterization assay for aerobic and denitrifying phosphorus removing sludge. **Water Research**, v. 31, n. 3, p. 471-478, 1997.

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

WEBER, M. I. **Avaliação da Eficiência de um Reator Anaeróbio de Leito Fixo Fluidizado para o Tratamento de Resíduos Líquidos da Indústria de Refrigerantes.** 2006. 184f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná. 2006.

WEISSENBACHER, N.; LODERER, C.; LENZ, K.; MAHNIK, S. N.; WETT, B.; FUERHACKER, M. NO_x monitoring of a simultaneous nitrifying-denitrifying (SND) activated sludge planta t diferente oxidation reduction potentials. **Water Research**, v. 41, n. 2, p. 397-405, 2007.

WHANG, L. M.; PARK, J. K. Competition between polyphosphate-and glycongen-accumulating organisms in enhanced-biological-phosphorus-removal systems: effect of temperature and sludge age. **Water Environmental Research**, v. 78, n. 1, p. 4-11, 2006.

WOLFE, R. L.; LIEU, N. I. Nitrifying bacteria in drinking water. In Encyclopedia of Environmental Microbiology, Wiley-Interscience, New York, 2002.

WOSIACK, P. A.; LOPES, D. D.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E.; GRANATO, D.; BARANA, A. C. Removal of COD and nitrogen from animal food plant wastewater in an intermittently-aerated structured-bed reactor. **Journal Of Environmental Management**,[s.l.], v. 154, p.145-150, 2015.

WU, J. et al. Using inorganic coagulants to control membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. **Desalination**, v. 197, p. 124-136, 2006.

WU, L.; HIGASHIMORI, A.; QIN, Y.; HOJO, T.; KUBOTA, K.; LI, Y. Upgrading of mesophilic anaerobic digestion of waste activated sludge by thermophilic pre-fermentation and recycle: Process performance and microbial community analysis. **Fuel**, v. 169, p. 7-14, 2016.

YAYA-BEAS, R.; CADILLO-LA-TORRE, E.; KUJAWA-ROELEVELD, K.; LIER, J. B. V.; ZEEMAN, G. Presence of helminth eggs in domestic wastewater and its removal at low temperature UASB reactors in Peruvian highlands. **Water Research**, v. 90, p. 286-293, 2016.

YIN, Z.; LIE, L.; CUI, X.; ZHOU, Q.. Effective carbon and nitrogen removal with reduced sulfur oxidation in an anaerobic baffled reactor for fresh leachate treatment. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 122, p. 1-7, 2016.

YUAN, H.; YU, B.; CHENG, P.; ZHU, N.; YIN, C.; YING, L.. Pilot-scale study of enhanced anaerobic digestion of waste activated sludge by electrochemical and sodium hypochlorite combination pretreatment. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 110, p. 227-234, 2016.

ZELMANOV, G.; SEMIAT, R. The influence of competitive inorganic ions on phosphate removal from water by adsorption on iron (Fe^{+3}) oxide/hydroxide nanoparticles-based agglomerates. **Journal of Water Process Engineering**, v. 5, p. 143-152, 2015.

ZHANG, L.; ZHENG, P.; TANG, C.; JIN, R. Anaerobic ammonium oxidation for treatment of ammonium-rich wastewaters. **Journal of Zhejiang University Science B**, v.9, p.416-426, 2008.

ZHANG, W.; HOU, F.; PENG, Y.; LIU, Q.; W. Shuying. Optimizing aeration rate in an external nitrification-denitrifying phosphorus removal (ENDPR) system for domestic wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 342-347, 2014.

ZHENG, X.; SUN, P.; HAN, J.; SONG, Y.; HU, Z.; FAN, H.; LV, S. Inhibitory factors affecting the process of enhanced biological phosphorus removal (EBPR) – A mini-review. **Process Biochemistry**, v. 49, n. 12, p. 2207–2213, 2014.

ZUTHI, M. F. R.; NGO, H. H.; GUO, W. S. Modelling bioprocesses and membrane fouling in membrane bioreactor (MBR): a review towards finding an integrated model framework. **Bioresour Technol**, v. 122, p. 119–129, 2012.