LUCIANO MATOS QUEIROZ

**TRATAMENTO DE DESPEJO DE COQUERIA VIA
NITRITAÇÃO/DESNITRITAÇÃO OPERANDO UM SISTEMA
DE LODO ATIVADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

**São Paulo
2009**

LUCIANO MATOS QUEIROZ

**TRATAMENTO DE DESPEJO DE COQUERIA VIA
NITRITAÇÃO/DESNITRITAÇÃO OPERANDO UM SISTEMA
DE LODO ATIVADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Hidráulica e Sanitária

Orientador:
Prof. Titular Pedro Alem Sobrinho
Co-Orientadora:
Prof^a Dr^a Dione Mari Morita

**São Paulo
2009**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de julho de 2009.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Queiroz, Luciano Matos

**Tratamento de despejo de coqueria via nitrificação/desnitrificação operando um sistema de lodo ativado em bateladas sequenciais / L.M. Queiroz. -- ed.rev. -- São Paulo, 2009.
185 p.**

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária.

1. Tratamento de águas residuárias I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária II. t.

*A memória de minha mãe,
Maria de Fátima.*

Luciano Matos Queiroz

AGRADECIMENTOS

Aos Profs^o Drs. Pedro Alem Sobrinho e Dione Maria Morita, por quem minha admiração e respeito vão além do campo profissional. Não agradeço somente pela orientação segura e contribuições ao trabalho, mas, sobretudo, pela confiança, ensinamentos e conselhos para toda vida;

Ao Prof. Roque Piveli, pela imensa generosidade, confiança, incentivo e grande amizade dispensada não só durante a pesquisa, mas também, na convivência cotidiana;

Aos Prof^{os} Drs. Frederico Lage, Renato Zambon e Sidney Ferreira Filho pelos ensinamentos, apoio e contribuições a este trabalho, sobretudo na realização dos cálculos estatísticos;

Ao Prof. Dr. José Alberto Rodrigues, da Escola de Engenharia de Mauá, pela grande e generosa ajuda com os cálculos cinéticos;

Ao Prof. Cláudio Oller responsável pelo laboratório Semi-Industrial da EPUSP, pelo apoio para realização das análises de COT;

Ao Engenheiro José Luis Sendim Alves pela presteza e boa vontade no fornecimento do efluente estudado ao longo desta pesquisa;

Aos funcionários do Laboratório de Saneamento da Poli-USP, Fábio Campos e Laerte Carvalho, pela grande ajuda com as análises microbiológicas e, principalmente, pelo respeito e amizade dispensados;

Aos funcionários do Departamento de Eng. Hidráulica e Sanitária da EPUSP Ângela Mizuta, Wandréia Dantas, Odorico Borges e Ricardo Souza pela presteza com que sempre atenderam minhas solicitações e pelas animadas conversas cotidianas;

A Dr^a Ieda Domingues pela grande ajuda na interpretação dos resultados das análises de CG-MS;

À CAPES pelo fornecimento da bolsa-auxílio de doutorado;

À colega e grande amiga Mariana Aun, pela confiança, apoio, conselhos e sugestões ao longo da pesquisa;

Aos demais colegas na convivência cotidiana do laboratório, Humberto, Diego, Mailer, Rodrigo, Carolina, Márcia, Fernanda, Silvana, Jéferson e Bárbara pelo apoio, amizade e convivência prazerosa;

À meu pai, Francisco Pataro, meu irmão, Gustavo, e minha cunhada, Viviane, pelo apoio incondicional, compreensão e incentivo para o cumprimento de uma importante etapa da minha formação;

À toda minha família e amigos que torcem por mim e ajudaram de alguma forma para conclusão dessa importante etapa da minha vida.

Queiroz, L. M. **Tratamento de despejo de coqueria via nitrificação/desnitrificação operando um sistema de lodo ativado em bateladas sequenciais**. 2009. 185 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

RESUMO

A presente pesquisa objetivou estudar a remoção dos poluentes presentes em uma água residuária de coqueria, através do processo biológico de nitrificação/desnitrificação operando um reator de lodo ativado em bateladas sequenciais em duas etapas sucessivas. Durante a primeira, o reator foi alimentado com um efluente sintético composto por dois poluentes abundantes em despejos de coqueria: nitrogênio amoniacal (500 mg N/L) e fenol (1.000 mg C₆H₅OH/L). Na segunda, o reator foi alimentado com o despejo gerado na unidade de coqueria de uma indústria siderúrgica integrada. Ao longo da primeira etapa, ao final da fase aeróbia dos 28 ciclos de tratamento, foi possível alcançar eficiências de remoção de N-NH₃ superiores a 90% com predominância do N-NO₂⁻ na massa líquida do reator evidenciado pelas relações N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) superiores a 86%. O principal mecanismo de inibição das bactérias oxidantes de nitrito (BON) foram concentrações de amônia livre no conteúdo do reator entre 3,2 e 19,5 mg NH₃/L. As taxas específicas de nitrificação variaram entre 0,03 e 0,11 kg N-NH₃/ kg SSV.dia, para temperaturas no conteúdo do reator entre 15 e 34°C. Durante a fase anóxica, o fenol mostrou-se adequado como fonte de carbono para a biomassa desnitrificante, desde que as taxas de aplicação volumétricas fossem inferiores a 0,02 kg fenol/m³.hora. Respeitando essa condição, foi possível alcançar: eficiências de remoção de fenol entre 45 e 56%; taxas específicas de remoção de fenol entre 0,03 e 0,09 kg C₆H₅OH / kg SSV.dia; taxas específicas de desnitrificação entre 0,03 e 0,06 kg N-NO₂⁻/ kg SSV.dia e eficiências de remoção de (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) superiores a 95%. Ao longo da fase anóxica foram retiradas amostras do conteúdo do reator para a realização de análises de nitrofenóis (NF). Os resultados acusaram a presença de 2 – nitrofenol e 4 – nitrofenol em concentrações proporcionais à taxa de aplicação volumétrica do fenol na massa líquida do reator. A presença desses compostos em concentrações inferiores a 0,5 mg/L não causou impacto sobre a desnitrificação biológica. As análises realizadas em amostras coletadas ao final da reação anóxica, não acusaram a presença de 2 e 4 – NF, demonstrando que esses compostos podem ser biodegradados por uma biomassa bem adaptada ao fenol. A concepção do sistema para tratamento da água residuária de coqueria via nitrificação/desnitrificação envolveu a operação de dois reatores (principal e reator de polimento) operados em bateladas sequenciais. As condições de operação do reator principal eram manipuladas para viabilizar o acúmulo de N-NO₂⁻ ao final da fase aeróbia e promover a desnitrificação durante a fase anóxica, utilizando como fonte de carbono a própria matéria orgânica presente no despejo. Como o sobrenadante do reator principal apresentava concentrações elevadas de N-NO₂⁻, esse efluente era aplicado no reator de polimento, juntamente com etanol como fonte de carbono para redução do N-NO₂⁻. Ao final da fase aeróbia dos ciclos de tratamento conduzidos no reator principal alcançaram-se: relações NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) superiores a 88%; eficiências de remoções de nitrogênio total superiores a 60%; remoções de N-NH₃ superiores a 90%, para valores de pH na massa líquida do reator entre 7,8 e 8,5 e, temperatura entre 23 e 31°C. Tal qual ocorrido durante a primeira etapa da investigação, o principal mecanismo de inibição da atividade das bactérias oxidantes de nitrito foi a toxicidade conferida pelas concentrações de amônia livre (3,7 a 15,7 mg NH₃/L) no conteúdo do reator. Durante a fase anóxica, as eficiências de remoção de (N-NO₂⁻) foram limitadas pela disponibilidade de matéria orgânica biodegradável no despejo da coqueria, razões DBO/DQO_{afluente} superiores a 80% resultaram em remoções de N-NO₂⁻ próximas de 100%. Quanto ao reator de polimento, pode-se afirmar que o etanol teve um efeito positivo sobre a remoção de matéria orgânica da água residuária da coqueria, considerando a configuração (dois lodos) utilizada.

Palavras Chave: Nitrito. Nitrificação. Desnitrificação. Coqueria. Fenol. Etanol

Queiroz, L. M. **Coke-oven wastewater treatment over nitritation/denitritation in an activated sludge sequencing batch reactor**. 2009. 185 p. Thesis. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

ABSTRACT

The present research aimed to study the coke-oven wastewater treatment over nitritation/denitritation in an activated sludge sequencing batch reactor in two successive phases. During the first one, the reactor was fed with a synthetic effluent composed by two abundant pollutants present in coke-oven wastewaters: total ammonia nitrogen (500 mg TAN.L⁻¹) and phenol (1,000 mg C₆H₅OH.L⁻¹). During the second phase, the reactor was fed with the wastewater produced in an integrated steel industry's coke-plant. The results of the first phase (28 cycles) showed that was possible to achieve TAN removal efficiencies higher than 90% with NO₂⁻-N predominance in the reactor content, evidenced by the rates NO₂⁻-N/(NO₂⁻-N + NO₃⁻-N) higher than 86%. The main mechanism of the nitrite oxidizer bacteria (NOB) inhibition was free ammonia concentrations between 3.2 and 19.5 mg NH₃.L⁻¹. The specific nitritation rates varied between 0.03 and 0.11 kg TAN. kg VSS⁻¹.d⁻¹, for temperatures between 15 and 34°C. Phenol showed to be suitable as carbon source for denitrifying biomass, once the volumetric application rates were lower than 0.02 kg phenol.m⁻³.h⁻¹. Obeying this condition, it was possible to achieve: phenol removal efficiencies between 45 and 56%; specific phenol removal rates between 0.03 and 0.09 kg C₆H₅OH. kg VSS⁻¹.d⁻¹; specific denitritation rates between 0.03 and 0.06 kg NO₂⁻-N . kg VSS⁻¹.d⁻¹ and removal efficiencies of (NO₂⁻-N + NO₃⁻-N) higher than 95%. During the anoxic phase, samples were collected from the reactor content for nitrophenols analyses. The results showed the presence of 2-nitrophenol (2-NP) and 4-nitrophenol (4-NP) in concentrations proportional to phenol volumetric application rate in the reactor liquid mass. The presence of those compounds in concentrations lower than 0.5 mg/L does not cause impact over the biological denitritation. The analyses accomplished in samples collected at the end of the anoxic reaction do not show the presence of 2 and 4-NP, demonstrating that these compounds can be biodegraded by a well-adapted biomass. The arrangement of the system for the treatment of coke-oven wastewater (Phase 02) over nitritation/denitritation involved the operation of two sequencing batch reactors (the main reactor and the polishing one). The operational conditions of the main reactor were manipulated to make feasible the NO₂⁻-N accumulation at the end of the aerobic stage and promote the denitritation using the own organic matter present in the coke-oven wastewater as carbon source. As the supernatant of the main reactor presented high nitrite concentrations, this effluent was conducted to a biological denitrifying polishing reactor with ethanol as carbon source. At the end of the aerobic stage of the treatment cycles conducted in the main reactor, it was achieved: NO₂⁻-N/(NO₂⁻-N + NO₃⁻-N) higher than 88%; total nitrogen removal efficiencies higher than 60%; ammonia nitrogen removal higher than 90%. As occurred during the first phase of the investigation, the main NOB activity inhibition was the toxicity of the free ammonia concentrations (3.7 to 15.7 mg NH₃.L⁻¹) in the reactor content. At the end of anoxic stage, the NO₂⁻-N removal efficiencies were limited by the availability of the biodegradable organic matter in the coke-oven wastewater but BOD/COD_{influent} higher than 80% resulted in NO₂⁻-N removals next to 100%. Regarding to the polishing reactor, it can be stated that the ethanol had a positive effect over the organic matter removal of the coke-oven wastewater.

Key words: Nitrite. Nitritation. Denitritation. Coke-oven. Phenol. Ethanol

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Fluxograma de Processos Siderúrgicos.....	07
Figura 02 - Principais produtos obtidos a partir da destilação do carvão em coquerias	08
Figura 03 Fluxo de processo do tratamento das águas geradas nos processos de coqueria e carboquímicos.....	17
Figura 04 - Curvas das velocidades máximas específicas de crescimento em função da temperatura para <i>Nitrossomonas sp</i> e <i>Nitrobactersp</i>	26
Figura 05 - Esquema de funcionamento do sistema piloto de lodo ativado instalado no C.T.H.....	43
Figura 06 - Aparato experimental utilizado ao longo da investigação.....	45
Figura 07 - Seqüência cronológica dos ciclos de tratamento ao longo da primeira etapa.....	47
Figura 08 - Esquema dos pontos de amostragem e parâmetros físico-químicos determinados – Primeira etapa – reator alimentado com água residuária sintética.....	51
Figura 09 - Seqüência cronológica dos ciclos de tratamento – Segunda fase – Reator Principal.....	53
Figura 10 - Esquema dos pontos de amostragem e parâmetros físico-químicos identificados – Segunda etapa – Reator Principal.....	56
Figura 11 - Seqüência cronológica das fases de tratamento conduzidas no reator biológico de polimento.....	57
Figura 12 - Pontos de amostragem e parâmetros físico-químicos – Segunda Etapa – Reator de Polimento	58
Figura 13 - (a) Taxas específicas de remoção de N-NH ₃ em função da temperatura no conteúdo do reator durante a 1ª etapa da pesquisa. (b) Eficiências de remoção de N-NH ₃ ao longo dos ciclos de tratamento durante a 1ª etapa da pesquisa	71
Figura 14 - (a) Relação entre as espécies oxidadas de nitrogênio ao final da fase aeróbia dos ciclos de tratamento durante a 1ª etapa da pesquisa. (b) Concentrações de amônia livre no início e final da fase aeróbia dos ciclos de tratamento durante a 1ª etapa da pesquisa.....	74
Figura 15 - Relação entre as taxas de aplicação volumétricas de fenol e taxas específicas de desnitrificação ao longo da etapa anóxica dos ciclos de tratamento.....	82

Figura 16 -	Variação das concentrações temporais de nitrito e fenol ao longo das fases anóxicas dos ciclos de tratamento durante a primeira etapa da investigação..	84
Figura 17 -	Concentrações de 2 – nitrofenol e 4 - nitrofenol em função da taxa de aplicação volumétrica identificadas em amostras retiradas do conteúdo do reator biológico ao longo das etapas anóxicas dos ciclos de tratamento.....	94
Figura 18 -	Decaimento das concentrações de 2 – NF e 4 – NF ao longo da etapa anóxica dos ciclos.....	97
Figura 19 -	Gráfico para obtenção das constantes de velocidade de degradação de 2 – NF e 4 –NF para a cultura mista, presente no conteúdo do reator.....	98
Figura 20 -	(a) Eficiências de remoção de N-NO_2^- ao longo do período de adaptação da biomassa à água residuária de coqueria. (b) Concentração de sólidos em suspensão voláteis ao longo do período de adaptação da biomassa.....	100
Figura 21 -	(a) Relação entre as espécies oxidadas de nitrogênio ao final da fase aeróbia dos ciclos de tratamento durante a 2ª etapa da pesquisa. (b) Concentrações de amônia livre no início e final da fase aeróbia dos ciclos de tratamento durante a 2ª etapa da pesquisa.....	102
Figura 22 -	Resultados das análises de quantificação de bactérias nitrificantes em alíquotas retiradas do reator ao longo da segunda etapa – Limite de detecção do método – 10 NMP/100mL.....	103
Figura 23 -	(a) Taxas específicas de remoção de N-NH_3 em função da temperatura no conteúdo do reator durante a 2ª etapa da pesquisa. (b) Eficiências de remoção de NKT e N-NH_3 ao longo dos ciclos de tratamento durante a 2ª etapa da pesquisa.....	104
Figura 24 -	Relação entre a razão DQO não filtrada e Nitrogênio total do despejo da coqueria e as eficiências de remoção de nitrito, ao final da fase anóxica dos ciclos de tratamento.....	111
Figura 25 -	Relação entre a razão DBO/DQO do despejo da coqueria e as eficiências de remoção de nitrito, ao final da fase anóxica dos ciclos de tratamento.....	112
Figura 26 -	Relação entre a razão DBO/DQO do despejo da coqueria e as taxas de desnitrificação específicas ao final da fase anóxica dos ciclos de tratamento...	113
Figura 27 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ao longo da fase anóxica dos ciclos 13 a 20 – Etapa 02 – Reator alimentado com água residuária da coqueria – Alimentação ao longo de 25% do tempo de reação anóxica.....	115
Figura 28 -	Concentração de sólidos em suspensão voláteis no conteúdo do reator principal ao longo da etapa da pesquisa conduzida com despejo da coqueria.....	117

Figura 29 - Consumo de alcalinizante durante a nitrificação/desnitrificação – Sistema alimentado com água residuária de coqueria.....	118
Figura 30 - Eficiências de remoção de tiocianato durante a segunda etapa da pesquisa....	119
Figura 31 - Cromatogramas relativos à amostras do ciclo 15 – Etapa da pesquisa conduzida com água residuária da coqueria.....	120
Figura 32 - Cromatogramas relativos à amostras do ciclo 16 – Etapa da pesquisa conduzida com água residuária da coqueria.....	121
Figura 33 - Cromatogramas relativos à amostras do ciclo 17 – Etapa da pesquisa conduzida com água residuária da coqueria.....	122
Figura 34 - Taxas de desnitrificação específicas aplicando etanol e despejo de coqueria como fonte de carbono.....	125
Figura 35 - Fotografia 01 do reator operado em bateladas em escala de laboratório.....	151
Figura 36 - Fotografia 02 do reator operado em bateladas em escala de laboratório.....	151
Figura 37 - Parte do aparato experimental utilizado durante a investigação.....	152
Figura 38 - Sistema de aquisição de dados utilizado durante a pesquisa.....	152
Figura 39 - Despejo da coqueria bruto e efluente do reator principal.....	153
Figura 40 - Vista do sistema de aquisição de dados.....	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Indicadores da Siderurgia.....	04
Tabela 02 - Consumo nacional de coque (1998 a 2007).....	09
Tabela 03 - Características dos efluentes de coquerias.....	10
Tabela 04 - Limites para lançamento e padrões de classificação para cursos d'água classe 2 (Resoluções CONAMA 357/05; CONAMA 397/08 e Decreto Estadual 8.468/76).....	13
Tabela 05 - Condições operacionais e resultados de algumas pesquisas visando à biodegradação de águas residuárias de coquerias e similares.....	19
Tabela 06 - Trabalhos visando à remoção de N-NH ₃ utilizando nitrito como aceptor de elétrons.....	31
Tabela 07 - Concentração de produtos químicos na água residuária sintética.....	39
Tabela 08 - Massa de produtos químicos para preparo da solução de micronutrientes essenciais.....	39
Tabela 09 - Caracterização da água residuária produzida na coqueria.....	41
Tabela 10 - Condições operacionais - Etapa da pesquisa conduzida com água residuária sintética.....	49
Tabela 11 - Condições operacionais - Etapa da pesquisa conduzida com água residuária da coqueria – Reator Principal.....	54
Tabela 12 - Condições operacionais - Etapa da pesquisa conduzida com água residuária da coqueria – Reator de Polimento.....	59
Tabela 13 - Técnicas analíticas aplicadas ao longo da investigação.....	61
Tabela 14 - Resultados da fase aeróbia dos ciclos de remoção – Etapa 01 – Reator alimentado com água residuária sintética.....	76
Tabela 15 - Resultados da fase anóxica dos ciclos de remoção – Etapa 01 – Reator alimentado com água residuária sintética.....	80
Tabela 16 - Constantes da velocidade das reações de consumo do fenol em ambiente anóxico e da desnitrificação.....	85
Tabela 17 - Remoção de fenol ao longo dos ciclos de tratamento – Etapa 01 - Reator alimentado com água residuária sintética.....	89
Tabela 18 - Resultados das análises de 2 e 4 – NF ao longo da etapa anóxica dos ciclos de tratamento.....	93

Tabela 19 - Resultados da remoção de nitrogênio – Etapa 02 – Reator alimentado com despejo da coqueria.....	105
Tabela 20 - Resultados da fase anóxica dos ciclos de remoção – Etapa 02 – Reator alimentado com água residuária da coqueria.....	109
Tabela 21 - Relação g DQO _{consumida} / g N-NO ₂ ⁻ reduzido durante a desnitrificação.....	114
Tabela 22 - Constantes da velocidade de desnitrificação aplicando despejo de coqueria como fonte de carbono.....	115
Tabela 23 - Resultados dos ciclos de remoção – Reator de polimento alimentado com água residuária da coqueria pré-tratada e etanol.....	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/M	relação Alimento/Microrganismo
ANAMMOX	<i>Anaerobic Ammonium Oxidation</i>
APHA	<i>American Public Health Association</i>
As (m^2/m^3)	Superfície específica
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
BOA	Bactérias Oxidantes de Amônia
BON	Bactérias Oxidantes de Nitrito
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno
CANON	<i>Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite</i>
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CG-MS	Cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos orgânicos voláteis
CTH	Centro Tecnológico de Hidráulica
$\text{DBO}_{5,20^\circ\text{C}}$	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDTA	Ácido Tetra-acético Etilenodiamina
EPA	<i>Environmental Protect Agency</i>
ESTAR	Estação de Tratamento de Águas Residuárias
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
HAP's	Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares
IARC	<i>International Agency for Cancer Research</i>
IBS	Instituto Brasileiro de Siderurgia
MBR	<i>Membrane bioreactor</i>
MBBR	<i>Moving bed bioreactor</i>
NAT	Nitrogênio Amoniacal Total

NF	Nitrofenol
NMP	Número mais Provável
OD	Oxigênio Dissolvido
OLAND	<i>Oxygen-limited autotrophic nitrification denitrification</i>
ORP	Potencial de oxi-redução
pH	Potencial Hidrogeniônico
SBR	<i>Sequencing Batch Reactor</i>
SHARON	<i>Single Rector High Activity Ammonia Removal Over Nitrite</i>
SMA	Secretaria de Meio Ambiente
SND	<i>Simultaneous Nitrification and Denitrification</i>
SS	Sólidos em Suspensão
SST	Sólidos em Suspensão Totais
SSV	Sólidos em Suspensão Voláteis
TAS ($\text{m}^2/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$)	Taxa de aplicação superficial
TAV ($\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$)	Taxa de aplicação volumétrica
THM's	Trihalometanos
Tx.	Taxa
TRH	Tempo de residência hidráulico
UFC	Unidade Formadora de Colônia
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Bioreactor</i>
USP	Universidade de São Paulo
USEPA	<i>United States Environmental Protect Agency</i>
UV	UltraVioleta
WEF	<i>Water Environment Federation</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
C/N	relação carbono/nitrogênio
COT/N	relação COT/nitrogênio
DBO/N	relação DBO/nitrogênio
DQO/N	relação DQO/nitrogênio
e^{-}	elétron livre
f_{cv}	fração da DQO utilizada pelos microrganismos para o anabolismo
h	horas
K _a	constante de ionização da amônia na condição de equilíbrio
K _b	constante de ionização do nitrito na condição de equilíbrio
K _w	constante de ionização da água
K _o	constante de saturação em termos de oxigênio
$\mu_{\text{máx.}}$	velocidade máxima específica de crescimento
μ	velocidade específica de crescimento
N	refere-se ao símbolo do elemento nitrogênio
N-NO _x	nitrito + nitrato
r_s	Coefficiente de correlação de <i>Spearman</i>
V _F (Litros)	volume do afluente aplicado no conteúdo do reator no início dos ciclos de tratamento
V _w (Litros)	volume do conteúdo do reator ao final da operação de descarte do sobrenadante
Y	coeficiente de síntese celular
θ_c (dias)	idade do lodo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO	3
2.1	Objetivo Geral	3
2.2	Objetivos Específicos	3
3	REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1	Panorama Geral da Siderurgia Brasileira	4
3.2	Visão Geral dos Processos Siderúrgicos	5
3.3	A Unidade de Coqueria e a Geração de Despejos Líquidos	7
3.4	Problemas de Saúde Pública e Ambientais Associados aos Poluentes Presentes em Despejos de Coquerias e Necessidade de Tratamento Face à Legislação	12
3.5	Tratamento biológico de águas residuárias de coquerias	15
3.6	Remoção biológica do nitrogênio presente nos despejos via nitrificação/desnitrificação	24
4	MATERIAL E MÉTODOS	37
4.1	Descrição geral da Pesquisa	37
4.2	Caracterização da água residuária utilizadas durante a pesquisa	38
4.2.1	Primeira Etapa – Despejo Sintético	38
4.2.2	Segunda Etapa – Água residuária gerada na unidade de coqueria	40
4.3	Inóculo e partida do sistema de tratamento	42

4.4	Instalações Experimentais e Procedimentos de Rotina	44
4.5	Operação do Reator e Condução da Pesquisa	47
4.5.1	Primeira Etapa – Reator alimentado com a água residuária sintética	47
4.5.2	Segunda Etapa – Reator alimentado com a água residuária da coqueria	52
4.6	Técnicas analíticas aplicadas durante a condução da pesquisa	61
4.6.1	Parâmetros Físico-químicos	61
4.6.2	Análises de compostos orgânicos através de CG-MS	62
4.6.3	Análises microbiológicas para quantificação das bactérias nitrificantes	62
4.7	Cálculos Estatísticos	64
4.8	Cálculo da constante da velocidade de reação para um reator operado como batelada alimentada.	65
4.8.1	Balanço de massa em um reator operado como batelada alimentada.	66
4.8.2	Balanço de massa em um reator operado como batelada típica.	67
5	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	69
5.1	Primeira Etapa – Reator alimentado com a água residuária sintética	69
5.1.1	Ciclo de partida do sistema de tratamento	69
5.1.2	Acúmulo de nitrito ao final da fase aeróbia dos ciclos de remoção	69
5.1.3	Desnitrificação biológica aplicando fenol como fonte de carbono	78
5.1.4	Formação e impacto da presença de nitrofenóis (NF) sobre a desnitrificação	91

5.2	Segunda Etapa – Reator alimentado com a água residuária da coqueria	99
5.2.1	Adaptação da biomassa	99
5.2.2	Condições para o acúmulo de nitrito ao final da fase aeróbia dos ciclos de remoção alimentados com água residuária da coqueria.	101
5.2.3	Desnitrificação aplicando a matéria orgânica do efluente de coqueria como fonte de carbono.	107
5.2.4	Avaliação global da aplicação do processo de nitrificação/desnitrificação ao despejo da coqueria	116
5.3	Tratamento complementar adicionando etanol como fonte de carbono para a desnitrificação – Reator de Polimento.	124
6	CONCLUSÕES	129
7	RECOMENDAÇÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	132
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
	APÊNDICE A – Relatório Fotográfico	150
	APÊNDICE B – Seqüência de cálculo dos balanços de massa	154
	APÊNDICE C – Testes Estatísticos	164
	APÊNDICE – D – Ajuste do Modelo Cinético	171

1. INTRODUÇÃO

Algumas águas residuárias industriais possuem na sua constituição concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal e compostos fenólicos, notadamente fenol, a exemplo do despejo gerado nas unidades de destilação do carvão das indústrias siderúrgicas integradas. Esse despejo apresenta significativo impacto poluidor, pois além da presença desses dois poluentes, possui, em menores concentrações, compostos orgânicos de difícil biodegradação e propriedades cumulativas como os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAP's) e compostos inorgânicos altamente tóxicos como cianeto e tiocianato. O descarte dessas águas residuárias "in natura", além da sujeição à punição prevista na legislação específica, constituiria uma calamidade ambiental.

O tratamento de águas residuárias de coquearias é, tradicionalmente, conduzido através da associação de processos físico-químicos e biológicos. Algumas das estações de tratamento dessas águas residuárias são concebidas aplicando o tratamento biológico para remoção associada do nitrogênio amoniacal e da matéria orgânica, presente no despejo, durante uma etapa anóxica (processo biológico de nitrificação e desnitrificação). Entretanto, as indústrias reportam dificuldades, principalmente quanto à disponibilidade de matéria orgânica para a desnitrificação (baixa relação carbono/nitrogênio) e ocorrência de toxicidade do efluente final. Recentemente, os pesquisadores e técnicos têm buscado a aplicação de rotas biológicas alternativas para remoção do nitrogênio e da matéria orgânica de águas residuárias. Essas novas rotas utilizam o nitrito como forma oxidada predominante do nitrogênio amoniacal na etapa aeróbia do processo (Nitritação), o que resulta em economia significativa nos sistemas de aeração, já que a demanda por oxigênio para oxidação do nitrogênio amoniacal fica reduzida; e ainda diminui a energia necessária para redução do nitrito pelas bactérias heterotróficas (Desnitritação), possibilitando a utilização desse processo de tratamento para águas residuárias com baixa relação carbono/nitrogênio, o que também reduz os custos operacionais do processo.

A aplicação do tratamento biológico para remoção associada do nitrogênio amoniacal e fenol, utilizando esse composto como única fonte de carbono na etapa anóxica é objeto de estudo do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo desde o ano 2000. A presente investigação faz parte dessa linha de pesquisa e objetivou o tratamento biológico de dois despejos distintos em etapas sucessivas.

Durante a primeira etapa, o sistema de tratamento foi alimentado com um efluente sintético com elevada concentração de dois poluentes abundantes em despejos de unidades de destilação do carvão: nitrogênio amoniacal (500 mg N/L) e fenol (quantitativamente, o principal composto orgânico presente no efluente da coqueria); já na segunda etapa, o mesmo reator foi alimentado com o despejo gerado nas unidades de destilação do carvão (coqueria) de uma indústria siderúrgica integrada instalada no estado de São Paulo.

Para a condução da pesquisa, foi concebido um sistema de lodo ativado (volume igual a 50 Litros) operado em bateladas seqüenciais. O processo biológico de tratamento aplicado às duas águas residuárias visou à oxidação da carga de nitrogênio amoniacal afluente ao sistema, com conseqüente acúmulo sustentado de nitrito ao final de um período aeróbio dos ciclos de remoção (Nitritação), e subsequente utilização da matéria orgânica presente nos despejos como fonte de carbono para os microrganismos heterotróficos redutores do nitrogênio oxidado a nitrogênio gasoso durante o estágio anóxico dos ciclos (Desnitritação).

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

A pesquisa visou estudar a remoção biológica dos poluentes, presentes na água residuária da coqueria da indústria siderúrgica, através do processo de nitrificação/desnitrificação operando um reator de lodo ativado em bateladas seqüenciais.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos da presente investigação foram:

- Investigar as condições para a oxidação da carga de nitrogênio afluyente com acúmulo sustentado de nitrito ao final do período aeróbio dos ciclos de tratamento.
- Avaliar a utilização dos compostos orgânicos, presentes na água residuária estudada, e a necessidade de adição de fonte de carbono complementar de fácil biodegradação (etanol) como fonte de energia para os microrganismos heterotróficos em ambiente anóxico.
- Investigar, de maneira qualitativa, a remoção biológica de compostos orgânicos solubilizados na água residuária da coqueria e caracterizados como resistentes à biodegradação, durante as diferentes etapas dos ciclos de tratamento (ambientes anóxico e aeróbio) através de análises de cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (CG – MS).
- Obter as taxas de nitrificação e desnitrificação para a água residuária estudada na presente pesquisa.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Panorama geral da siderurgia brasileira

A indústria siderúrgica caracteriza-se pelo suprimento de bens intermediários para a maior parte dos diferentes setores econômicos. Recentemente, materiais como plástico e alumínio tornaram-se presentes em diversas atividades cotidianas, porém o aço ainda é a principal fonte de material básico da indústria, especialmente, àquela ligada a bens de consumo duráveis e a bens de capital. Ao final do ano de 2007, a produção mundial de aço bruto superou a marca de 1,3 bilhão de toneladas (INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA, IBS, 2008).

A partir da reestruturação setorial e das privatizações ocorridas durante a última década do século passado, a siderurgia brasileira vem se mantendo entre a oitava e a nona posições relativas no mundo, com produção equivalente a aproximadamente metade do total do aço bruto produzido na América Latina e a aproximadamente 3% do volume mundial. A Tabela 1 mostra alguns indicadores da indústria siderúrgica brasileira ao longo da última década.

Tabela 1: Indicadores da Siderurgia.

Indicador	Ano							
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Produção mundial de aço bruto (10 ⁶ t)	847,6	850,3	904,0	969,9	1.068,9	1.146,5	1.250,7	1.344,0
Produção de aço bruto da América Latina (10 ⁶ t)	56,0	51,8	56,2	59,6	64,0	62,9	62,9	67,0
Siderurgia Brasileira								
Produção								
Aço bruto (10 ⁶ t)	27,9	26,7	29,6	31,1	32,9	31,6	30,9	33,8
Laminados(10 ⁶ t)	18,2	18,1	19,0	21,1	23,4	22,6	23,5	25,9
Planos (10 ⁶ t)	11,2	10,6	11,4	13,2	14,4	14,2	14,5	15,7
Longos (10 ⁶ t)	7,0	7,4	7,6	7,9	8,9	8,4	9,0	10,2
Semi-acabados para vendas (10 ⁶ t)	7,6	7,7	8,8	8,0	7,2	6,6	6,3	6,2
Vendas Internas (10 ⁶ t)	14,9	15,7	15,8	15,4	17,8	16,1	17,5	20,6
Exportações (*) (10 ⁶ t)	9,6	9,3	11,7	12,9	11,9	12,5	12,5	10,3

continua

Tabela 1 (Conclusão)

Indicador	Ano							
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Importações (*) (10 ³ t)	930	1.076	672	550	549	756	1.879	1.616
Consumo per capita de aço bruto (kg/hab.)	103	108	105	100	112	101	110	129
Consumo per capita de produtos siderúrgicos (kg/hab.)	93	97	94	90	101	91	99	116
Faturamento (10 ⁹ US\$)	9,9	8,6	9,0	11,5	17,6	22,5	24,9	31,7
Impostos Pagos (10 ⁹ US\$)	1,8	1,6	1,4	1,8	3,3	4,6	4,8	6,5
Investimentos (10 ⁹ US\$)	1,2	1,3	0,8	0,8	0,9	1,9	3,0	2,6
Capacidade Instalada (10 ⁶ t. aço bruto/ano)	29,9	32,9	33,4	33,7	34,0	36,0	37,1	38,8

(*) Exclui acessórios para tubos

(**) Exclui as vendas para dentro do parque industrial

Fonte: Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS), 2008.

3.2 Visão geral dos processos siderúrgicos

Os principais insumos empregados na fabricação do aço são: o minério de ferro, o carvão, a sucata e a energia elétrica. A importância relativa desses insumos varia de acordo com a rota tecnológica adotada em cada usina. Nas usinas integradas clássicas prevalecem o carvão mineral e o minério de ferro (MOURÃO, 2001; OLIVEIRA, 2007).

As usinas integradas promovem a transformação do minério de ferro em produtos siderúrgicos semi-acabados ou acabados (laminados). Tradicionalmente, esse processo requer coqueiras, altos-fornos, aciaria e laminadores. O processo produtivo integrado compreende três fases distintas. A primeira é denominada redução e seu objetivo principal é transformar o minério de ferro - encontrado na natureza geralmente na forma de óxido de ferro - em ferro-gusa. A segunda fase, o refino, produz o aço propriamente dito solidificando-o em aciarias. Para tanto, o processo mais difundido é o lingotamento contínuo. A laminação, que transforma produtos semi-acabados (placas, blocos e tarugos) em acabados, constitui a terceira fase do processo produtivo integrado. Além do minério de ferro e do carvão, a rota

tecnológica integrada requer o uso de fundentes, como o calcário nos altos-fornos e de oxigênio líquido nos conversores (OLIVEIRA, 2007).

O processo produtivo das usinas semi-integradas compreende apenas as duas últimas etapas, quais sejam, o refino e a laminação, utilizando a sucata ferrosa como insumo básico. Nessas usinas, a depuração química da carga metálica é realizada em fornos elétricos. Considerando que a matéria-prima empregada, a sucata ferrosa, já conta com o carbono em sua constituição, nem mesmo do ponto de vista da composição química é necessária à utilização do carvão mineral. Após a fabricação do aço, ele é laminado, à semelhança do que ocorre nas usinas integradas. As usinas que operam segundo esse processo são também denominadas *mini-mills* (mini-usinas), designação que ressalta o caráter mais compacto da produção (OLIVEIRA, 2007).

Recentemente, vem ganhando relevância um processo produtivo que combina características das plantas tradicionais e das mini-usinas. Nessas unidades, também denominadas de mini-usinas integradas, o ponto de partida é o minério de ferro, convertido em fornos elétricos aplicando o gás natural como agente redutor (OLIVEIRA, 2007).

A Figura 1 apresenta um fluxograma dos processos siderúrgicos típicos de uma usina integrada.

Figura 1 – Fluxograma dos processos siderúrgicos de uma usina integrada.

Fonte: Disponível em: <http://www.fiesp.com.br/sbsnetv2/big/ambiente>

3.3 A Unidade de coquearia e a geração de despejos líquidos

A coquearia é a unidade da indústria siderúrgica responsável pela produção do coque (combustível para a produção do ferro gusa nos altos fornos) a partir da destilação do carvão (coqueificação). O processo de coqueificação inicia com a alimentação dos fornos de coque com uma carga de carvão betuminoso pulverizado. Após a carga, os fornos são selados e o carvão é aquecido a elevadíssimas temperaturas (870 a 1.260°C.) na ausência de oxigênio. O processo de fabricação do coque é realizado em bateladas e cada operação dura entre 14 e 36 horas. Após a descarga, o coque é bruscamente resfriado (extinção) com água ou nitrogênio (EPA, 1995; MOURÃO, 2001).

Lima et al. (2006) afirmam que no processo de fabricação do aço em altos fornos, o coque desempenha quatro funções básicas:

- 1 – Combustível direto para o processo, pois a energia necessária para fusão e redução do minério de ferro é, basicamente, fornecida pela combustão do coque, injeção de combustíveis pelas ventaneiras e ar pré-aquecido;
- 2 – Combustível indireto, na medida em que o gás da coqueria é reaproveitado internamente no alto forno;
- 3 – Permite a passagem dos gases ascendentes nos altos fornos e;
- 4 – Sustentação de toda a coluna de carga do alto forno (aproximadamente 23 metros), pois é o único material que não funde a 1.150°C. permanecendo no estado sólido na base do alto forno.

A produção do coque permite a obtenção de gases e inúmeros subprodutos tais como: compostos orgânicos voláteis (COV's); naftaleno; compostos amoniacais; óleos leves; compostos de enxofre; material particulado e o próprio gás de coqueria, que por sua vez, é utilizado como combustível nos próprios fornos da coqueria (EPA, 1995). A Figura 2 ilustra esquematicamente os principais produtos da destilação do carvão.

Figura 2 – Principais produtos obtidos a partir da destilação do carvão em coquerias.
Fonte: MOURÃO, 2001.

Ainda que razões econômicas, como o severo aumento do preço do coque no mercado internacional (o preço saiu da faixa histórica de 150 a 200 US\$/t para valores acima de 450 US\$/t) e a aprovação de restritivas legislações ambientais, ao longo da década passada, visando reduzir os impactos da produção de aço sobre o meio ambiente, estejam conduzindo as indústrias siderúrgicas integradas a buscar novas tecnologias para redução da dependência do coque; o consumo dessa matéria-prima ainda é bastante elevado. A Tabela 2 mostra o consumo do coque pelo setor siderúrgico nacional ao longo da década.

Tabela 2: Consumo nacional de coque (1998 a 2007).

Setor Siderúrgico				
Ano	Importação (10³t)	Produção Própria (10³t)	Aquisição no mercado interno (10³t)	Consumo (10³t)
1998	1.639	7.984	43	8.257
1999	889	7.290	35	8.038
2000	1.573	7.724	171	8.090
2001	1.618	7.436	68	8.121
2002	2.084	7.355	70	8.939
2003	2.639	7.466	71	9.528
2004	2.046	7.850	71	9.475
2005	1.560	7.740	64	9.062
2006	1.501	7.493	578	9.057
2007	1.626	8.515	1.010	9.498

Fonte: IBS, 2008.

O processo de coqueificação é visto por especialistas como uma das áreas de maior geração de impactos ambientais da indústria siderúrgica. Emissões gasosas e águas residuárias geradas no processo de resfriamento do coque e dos próprios gases constituem os principais resíduos com elevado impacto poluidor (CONSIDINE et al., 2001).

Águas residuárias de coquerias são geralmente compostas por um licor amoniacal (produzido no resfriamento do gás destilado), despejos da planta de óleos leves e águas de resfriamento de vários gases. O volume de geração desses despejos varia de 0,4 a 1,2 m³ por tonelada de coque produzido, dependendo do próprio método de operação da coqueria (YIBO et al., 1991; KRISHNAN, 1995; EPA, 1995).

As águas amoniacaais ou licor amoniacal correspondem às águas de condensação produzidas durante o resfriamento do gás de coqueria destilado. Esse despejo contém a maior parte do

nitrogênio do carvão na forma de hidróxido de amônio e seus sais como carbonatos e, em menor grau, sulfatos e cloretos. A partir da água contida na carga de carvão destilado, são produzidos entre 95 e 135 litros de licor amoniacal (CONSIDINE et al., 2001).

As concentrações de contaminantes presentes no licor amoniacal variam em função da temperatura de coqueificação, além do tipo de carvão utilizado (KOSTENBADER e FLECKSTEINER, 1969). Compostos fenólicos são os principais constituintes em termos quantitativos e o fenol é responsável por até 80% da demanda química de oxigênio (DQO), porém em termos qualitativos, os principais poluentes presentes em águas residuárias de coquerias são cianetos e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAP's), pois são extremamente tóxicos, além de recalcitrantes e cumulativos. Os despejos de coquerias apresentam, ainda, outros poluentes presentes na lista de poluentes prioritários da *United States Environmental Protection Agency*, a exemplo do tolueno, benzeno e naftaleno (MORITA, 1993; ZHANG et al., 1998; CONSIDINE et al., 2001).

A Tabela 3 exemplifica a composição de alguns despejos gerados em coquerias de indústrias siderúrgicas integradas.

Tabela 3 – Características dos efluentes de coquerias.

Constituinte	Faixa de Concentração	Referência Bibliográfica
DQO (mg O ₂ /L)	1.500 a 1.800	YIBO, MIN e YI (1991)
	958	FANG e YEONG (1993)
	1.240 a 1.850	YI; YIBO e HUIMING (1994)
	3.000	FITTIPALDO; MILLS; WONG-CHONG (1997)
	500 – 1.500	LEE e PARK (1998)
	700 – 2.000	ZHANG et al. (1998)
	525 - 810	GHOSE (2004)
	400 – 1.300	LI; SUN e LI (2005)
Compostos Fenólicos (*)		
	100 - 200	YIBO, MIN e YI (1991)
	138 - 150	YI; YIBO e HUIMING (1994)
	600	FITTIPALDO; MILLS; WONG-CHONG (1997)
	200 - 500	LEE e PARK (1998)
	81 - 123	GHOSE (2004)
	170 - 232	LI; SUN e LI (2005)

continua

Tabela 3 (Conclusão)

Constituinte	Faixa de Concentração	Referência Bibliográfica
Nitrogênio Amoniacal (N-NH₄/L)		
	220 - 250	YIBO, MIN e YI (1991)
	94	FANG e YEONG (1993)
	700 – 1.000	LEE e PARK (1998)
	300 - 700	ZHANG et al. (1998)
	337 - 562	GHOSE (2004)
	230 - 668	LI; SUN e LI (2005)
Cianeto (mg CN⁻/L)		
	5 - 21	YIBO, MIN e YI (1991)
	1,8 – 4,4	YI; YIBO e HUIMING (1994)
	30	FITTIPALDO; MILLS; WONG-CHONG (1997)
	10 - 20	LEE e PARK (1998)
	8 - 20	GHOSE (2004)
	30 - 35	LI; SUN e LI (2005)
	12 - 80	CHANG et al. (2008)
Tiocianato (mg SCN⁻/L)		
	190 - 210	YIBO, MIN e YI (1991)
	142 - 187	YI; YIBO e HUIMING (1994)
	50 - 100	LEE e PARK (1998)
	275 - 947	CHANG et al. (2008)
Sulfeto (mg S⁻²/L)		
	65 - 78	LI; SUN e LI (2005)
Benzeno (mg COT/L)		
	11	YI; YIBO e HUIMING (1994)
Tolueno (mg COT/L)		
	28	LEE e PARK (1998)
Naftaleno (mg COT/L)		
	50	YI; YIBO e HUIMING (1994)
	6,5	ZHANG et al. (1998)
Piridina (mg COT/L)		
	11	YI; YIBO e HUIMING (1994)
	2,6 – 7,7	ZHANG et al. (1998)

* Substâncias que reagem com 4 - aminoantipirina

3.4 Problemas de saúde pública e ambientais associados aos poluentes presentes em despejos de coquearias e necessidade de tratamento face à legislação.

O despejo gerado nas unidades de destilação do carvão das indústrias siderúrgicas (coquearias) apresenta um elevado potencial poluidor. Compostos como: fenol, tolueno, benzeno identificados nesses despejos, também estão presentes nas listas de poluentes orgânicos prioritários em diferentes países, sempre com a preocupação de limitar as emissões dessas substâncias, protegendo a saúde da população e o equilíbrio dos ecossistemas.

O despejo de coquearias apresenta, normalmente, concentrações de fenóis elevadas, por volta de 1.000 mg C₆H₅OH/L. Uma grande variedade de estudos epidemiológicos tem avaliado a carcinogenicidade do fenol, mas esses estudos não são conclusivos, principalmente quanto à dose relativa associada ao desenvolvimento do câncer em seres humanos. Por outro lado, pesquisas com animais que respiraram ar com concentrações de fenol variando entre 26 a 52 ppm, ao longo de 88 dias de exposição, permitiram a observação de irritação dos pulmões, tremor muscular e perda de coordenação motora. Exposição prolongada (superior a 365 dias) causou paralisia e severas insuficiências cardíaca, hepática, renal e pulmonar, e em alguns casos, morte (IARC, 2004; EPA, 2005).

Lançamento de águas residuárias contendo elevadas concentrações de fenóis diretamente no meio ambiente, traz graves consequências, não só pela toxicidade conferida aos organismos aquáticos, como também pelo desequilíbrio gerado pela demanda de oxigênio requerida na degradação desse poluente.

Quanto aos compostos inorgânicos, merece destaque, a elevada concentração de nitrogênio amoniacal, sempre presente nos despejos de coquearias. O lançamento indiscriminado de nitrogênio amoniacal presente em águas residuárias, potencialmente, pode causar os seguintes prejuízos (RANDALL et al., 1995; VAN BENTHUM, 1998; HOWARTH, 2004):

- Toxicidade à vida aquática, pois a amônia livre (NH₃) impede as trocas gasosas nas guelras dos peixes;
- Consumo do oxigênio do meio aquático no processo de oxidação da amônia (nitrificação);
- Aumento da demanda pelo desinfetante nas ETA's que utilizam cloro na desinfecção da água, uma vez que o cloro reage com o íon amônio (NH₄⁺) formando cloraminas. Essas são desinfetantes menos eficazes que o ácido hipocloroso;
- Prejudicam o reúso da água, principalmente para fins industriais;

- A poluição por nitrogênio está diretamente relacionada à acidificação dos solos, eutrofização em ecossistemas marinhos próximos à costa e perda da biodiversidade em vários ecossistemas aquáticos e terrestres. (HOWARTH, 2004).

Outro poluente relevante, presente em despejo de coqueiras, é o ânion cianeto. A toxicidade do cianeto varia em função da forma que o mesmo se apresenta. Quando livre, esse ânion é extremamente tóxico, a dosagem máxima suportada pelo ser humano é de 0,05 mg/kg. Além desses problemas, cianeto pode prejudicar o aproveitamento da água para abastecimento e causar inibição ao processo de tratamento de esgotos (PIVELI e KATO, 2006).

Diante do exposto, o descarte dos despejos produzidos nas unidades de coquearia das indústrias siderúrgicas deve obedecer a padrões de emissão, preconizados na legislação ambiental em vigor, nas diferentes esferas de governo (Federal, Estadual e Municipal).

No estado de São Paulo, o lançamento de despejos em corpos d'água está subordinado a três legislações. As Resoluções nº. 357 e nº 397, ambas publicadas pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e ao Decreto Estadual nº 8.468 (São Paulo, 1976), sempre prevalecendo o padrão de lançamento mais restritivo. Além dos padrões de lançamento, a Resolução CONAMA 357/05 classifica os cursos d'água em classes segundo os usos preponderantes da água. Considerando a diluição no corpo d'água, o descarte de efluentes não deve alterar a qualidade da água preconizada pela classificação legal. O art. 42 da mesma Resolução estabelece que enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces serão consideradas classe 2.

A Tabela 4 mostra os principais limites para lançamento e os padrões estabelecidos para cursos d'água classe 2, para compostos presentes em despejos de coquearias.

Tabela 4 – Limites para lançamento e padrões de classificação para cursos d'água classe 2 (Resoluções CONAMA 357/05; CONAMA 397/08 e Decreto Estadual 8.468/76).

Parâmetro	Padrão de Lançamento		Padrão de Classificação
	CONAMA 357/05	Decreto 8.468/76	Classe 2 – CONAMA 357/05
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg N/L*	--	3,7mg N/L, para pH < 7,5 2,0 mg N/L, para 7,5 < pH < 8,0 1,0 mg/L N, para 8,0 < pH < 8,5 0,5 mg/l N, para pH > 8,5
Fenóis totais**	0,5 mg C ₆ H ₅ OH/L	0,5 mg C ₆ H ₅ OH/L	0,003 mg C ₆ H ₅ OH /L
Benzeno	--	--	0,005 mg/L
Benzo(a)antraceno	--	--	0,05 µg/L
Benzo(a)pireno	--	--	0,05 µg/L
Criseno	--	--	0,05 µg/L
Cianeto total	0,2 mg CN ⁻ /L	0,2 mg CN ⁻ /L	--

continua

Tabela 4 (Conclusão)

Parâmetro	Padrão de Lançamento		Padrão de Classificação
	CONAMA 357/05	Decreto 8.468/76	Classe 2 – CONAMA357/05
Nitrato	--	--	10,0 mg/l N
Nitrito	--	--	1,0 mg/l N
DBO _{5,20°C}	--	< 60 mg O ₂ /L ***	até 5,0 mg O ₂ /L

* O limite não é aplicável em sistemas de tratamento de esgotos sanitários (CONAMA 397/08)

** Substâncias que reagem com 4 - aminoantipirina

*** Pode superar esse valor desde que comprovada eficiência de remoção superior a 80% antes do descarte.

Apesar desses valores pré-estabelecidos, deve-se observar que a Resolução 357 do CONAMA ressalva a obrigatoriedade da realização de testes ecotoxicológicos permitindo aos órgãos ambientais estaduais adotarem valores mais restritivos que o preconizado, quando comprovados efeitos tóxicos agudos em organismos aquáticos ou inviabilizar o abastecimento das populações; assim como, permitir valor mais elevado que o estabelecido, associando testes ecotoxicológicos, toxicológicos e estudos de dispersão no corpo receptor, desde que não prejudique os usos previstos para o corpo d'água.

Para o lançamento dos despejos em sistemas de tratamento de esgotos sanitários, o artigo 19A acrescentado pelo Decreto Estadual 15.245 de 23 de Julho de 1980, definiu condições tais como:

- pH do despejo entre 6,0 e 10,0;
- ausência de solventes, gasolina, óleos leves e substâncias explosivas;
- ausência de substâncias inflamáveis;
- cianeto livre < 0,2 mg CN⁻/L;
- Fenol < 5,0 mg C₆H₅OH/L;
- ausência de qualquer substância em concentração potencialmente tóxica a processos biológicos de tratamento de esgotos.

Face aos problemas de saúde pública; poluição ambiental e atendimento à legislação vigente; torna-se indispensável o tratamento dos efluentes gerados nas coquearias da indústria siderúrgica antes do seu descarte no meio ambiente.

3.5 Tratamento biológico de águas residuárias de coquerias

A remoção dos poluentes presentes nos despejos gerados nas unidades de coqueria da indústria siderúrgica, em geral, requer a associação de tratamento físico-químico e biológico. (KOSTENBAIDER; FLECKSTEINER, 1969; YANG; HUMPHREY, 1975; GANCZARCZYK, 1979; TABAK et al., 1981; GREENFIELD; NEUFELD, 1982; JONES et al., 1983; STOVER e KINCANNON, 1983; YIBO et al., 1991; MORITA, 1993; YI et al., 1994; LEE et al. 2001, NING, et al., 2005; RUBACALBA et al., 2007; MARAÑON, et al., 2008).

Os processos físico-químicos podem ser aplicados como pré-tratamento, reduzindo as concentrações de poluentes recalcitrantes à montante de sistemas biológicos ou como unidades de polimento final do efluente do tratamento biológico visando, por exemplo, o reúso. Alguns processos físico-químicos aplicados a despejos de coquerias são: *stripping* da amônia e compostos orgânicos voláteis, adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado, extração de compostos orgânicos da fase aquosa com solvente, aplicação de resinas de troca iônica para remoção de fluoreto e selênio, coagulação e oxidação química de compostos orgânicos com aplicação de ozônio e íon ferro com valência zero (OSANTOWSKI e HENDRIKS, 1981; SINGH E PRASAD, 1997; ECKENFELDER, 1997; GHOSE, 2004; MINHALMA e de PINHO, 2004; NING, et al., 2005; LAI et al., 2007; CHANG et al., 2008). Esses são, em geral, mais dispendiosos que o tratamento biológico, pois utilizam produtos químicos caros, possuem operação complexa, além de requisitarem mão-de-obra e equipamentos especializados.

A aplicação do tratamento biológico a despejos gerados nas unidades de destilação do carvão é bastante controversa. Alguns trabalhos atestam elevadas eficiências de remoção de poluentes com a aplicação de sistemas de lodo ativado com elevada idade do lodo (KOSTENBAIDER; FLECKSTEINER, 1969; GANCZARCZYK, 1979; GALLAGHER e MAYER, 1986; HUMENICK e SHELLNBARGER, 1986; SUTTON; HURVID; HOEKSEMA, 1999, da COSTA, 1999; DOMBROSKI, 2003; TZU-YANG e YEN-HUI, 2005) enquanto outros relataram baixas eficiências de remoção de DQO, além de problemas de inibição da nitrificação (FANG et al., 1993; KUMAR et al., 2000; EIROA et al., 2005; PAPADIMITRIOU et al., 2006; VÁZQUEZ et al., 2006; AUN, 2007; KIM et al., 2008; MARAÑON et al., 2008). Por outro lado, deve-se ressaltar que a composição de águas

residuárias de coqueiras está intimamente relacionada com a qualidade do carvão, temperatura de coqueificação e os métodos aplicados para recuperação de subprodutos.

O processo de tratamento do licor amoniacal, atualmente em funcionamento nas instalações de uma indústria siderúrgica integrada instalada no estado de São Paulo, consiste da associação de tratamento físico-químico e biológico. Inicialmente, o despejo fica em repouso em dois tanques de decantação instalados em série e equipados com dispositivo para separação de óleos e sólidos de maior densidade. Desse ponto, o líquido segue para uma série de filtros de areia (multicamadas) operados ciclicamente. Duas linhas com dois filtros em série efetuam essa operação. Durante a carreira de filtração, óleos e sedimentos adsorvem na camada de areia e através de um dispositivo de controle de tempo ou de perda de carga, esse material adsorvido no leito filtrante é removido durante um ciclo de retrolavagem e transferidos para um tanque de resíduo.

O despejo filtrado é encaminhado para as unidades de destilação da amônia (*stripping*). Essa unidade possui dupla função, atende tanto a lavagem do gás de coqueira, quanto o tratamento de efluentes gerados na unidade de carboquímicos. Os fluxos são separados; uma coluna opera para recirculação e absorção de amônia e outra para envio do efluente da destilação para a Estação de Tratamento de Águas Residuárias (ESTAR) - (concentração de nitrogênio amoniacal inferior a 40 mg N/L). Os vapores de amônia são encaminhados para incineração.

Os efluentes das colunas de amônia e do separador API, juntamente com as águas de lavagem de pátios das bombas e, eventualmente, águas pluviais contaminadas são recalcados diretamente para o tanque de equalização. O conteúdo do tanque de equalização é homogeneizado através de bombeamento externo e um sistema de mistura *jet-venturi*.

O efluente do tanque de equalização segue por gravidade para dois reatores biológicos (lodo ativado). Cada reator contém zonas anóxicas e aeróbias, separadas por um clarificador integrado. A alimentação do efluente ocorre nas zonas anóxicas visando a utilização da matéria orgânica presente no despejo como fonte de carbono para os microrganismos heterotróficos desnitrificantes, o que proporcionaria uma redução da concentração de nitrato a nitrogênio gasoso.

O efluente clarificado flui por gravidade para o sistema de tratamento terciário. Esse sistema consiste de uma unidade de coagulação e sedimentação para remoção de fluoretos. Finalmente, o efluente do sistema terciário segue, através de bombeamento, para os filtros de pressão com recheio duplo (antracito sob areia). Periodicamente, efetua-se a lavagem dos filtros em contracorrente, sendo que a água de lavagem retorna para o tanque de equalização.

O efluente final segue para lançamento no corpo d'água.

A Figura 3 mostra um esquema de concepção da ETE existente na siderúrgica integrada paulista.

Figura 3 - Fluxo de processo de tratamento das águas geradas nos processos de coqueria e carboquímicos.

Fonte: Disponível em: <http://www.fiesp.com.br/sbsnetv2/big/ambiente>.

Tecnologias consideradas avançadas, mesmo quando utilizadas para o tratamento de esgotos domésticos, também encontram aplicação no tratamento de águas residuárias de coquerias. Toh e Ashbolt (2002) adaptaram um consórcio de microrganismos *anammox* (*anaerobic ammonium oxidation*) oriundo de uma estação de tratamento de esgotos domésticos, a concentrações de fenol próximas a 550 mg C₆H₅OH/L e, após um período de adaptação de quinze meses, mostraram que a taxa de remoção de amônio (62 ± 2 mg N-NH₄⁺/L) era 1,5 vezes superior a do consórcio original. O novo consórcio mostrou-se capaz de remover nitrogênio amoniacal e nitrito, concomitantemente, mesmo quando submetido a concentrações de fenol até 330 ± 10 mg/L. Embora os pesquisadores tenham demonstrado que o consórcio de microrganismos *anammox* foi capaz de suportar concentrações elevadas de fenol, ressalta-se que para a utilização desse processo para tratamento do despejo de coqueria, faz-se necessária uma investigação mais aprofundada.

Qi et al. (2006) estudaram a viabilidade da aplicação da nitrificação/desnitrificação simultânea (NDS) no tratamento de uma água residuária de coqueria com concentrações de N-

NH_3 variando entre 150 a 420 mg N/L; DQO entre 900 a 2.000 mg O_2 /L e 80 a 120 mg/L de fenol. Os pesquisadores utilizaram um sistema de lodo ativado modificado com o enchimento de parte do reator com um meio suporte para biomassa, essa alteração permitiu eficiências de remoção de N-NH_3 e DQO da ordem de 83 e 94% respectivamente, mantendo uma concentração de OD próxima a 4,0 mg O_2 /L; pH entre 6,0 e 7,0 e temperatura na faixa entre 13 e 20°C.

A Tabela 5 mostra um resumo de trabalhos que aplicaram tratamento biológico a águas residuárias de coquearias ou despejos fenólicos utilizando diferentes rotas bioquímicas e condições operacionais variadas.

Tabela 5 – Condições operacionais e resultados de algumas pesquisas visando à biodegradação de águas residuárias de coquearias e similares.

Reator	Características do Afluente	Condições Operacionais	Principais Resultados	Referência
Três reatores em série Biomassa imobilizada em anéis plásticos e fios de fibra sintética. Anaeróbio – Anóxico – Óxico Volume Total – 31,5 Litros	Fenol ~ 1000 mg/L N-NH ₃ ~ 200 a 300 mg N/L DQO ~ 3.000 mg O ₂ /L	Fluxo ascendente θ_c – não informado TRH _{total} = 31,6 horas T – 29 a 35°C. OD ~ 5,0 mg O ₂ /L pH – 6,4 a 6,7	Remoção de N-NH ₃ = 98,8% Remoção de DQO = 92,4%	Zhang et al., (1998)
Reator aeróbio de leito fluidificado Escala real Biomassa imobilizada em grãos de areia com Ø entre 0,8 e 1,0 mm	Água residuária de coqueria DQO ~ 4.920 mg O ₂ /L DBO ~ 1.100 mg O ₂ /L Fenol ~ 1.240 mg/L Tiocianato ~ 300 mgSCN ⁻ /L	Fluxo ascendente TRH _{total} = 7,1 horas T – 20 a 34°C OD ~ 3,0 mg O ₂ /L pH – 6,5 a 7,5 Recirculação 1:1 Q = 1.840 m ³ /hora	Remoção de DQO = 90% Remoção de Fenol = 95% Remoção de SCN ⁻ = 92%	Sutton et al. (1999)
Filtro biológico percolador Escala de bancada Enchimento – Brita (Ø ~ 100mm)	Água residuária de coqueria DQO ~ 5.000 mg O ₂ /L N-NH ₃ ~ 600 a 1.100 mg N/L DBO ~ 1.500 mg O ₂ /L Fenol ~ 650 a 800 mg/L Tiocianato ~ 650 mgSCN ⁻ /L Cianeto ~ 4,1 a 4,7 mg CN ⁻ /L	Fluxo descendente TAV = 2,0 m ³ /m ³ .dia Recirculação = 2 x Carga – 2,5 kgDQO/m ³ .dia T – 30 °C.	Remoção de Fenol = 99% Remoção de óleos = 90%	Kumar et al., (2000)
Biodiscos Escala de bancada 3 estágios com 24 discos/estágio área superficial = 1,5 m ² /estágio	Água residuária fenólica Fenol ~ 500 a 2.000 mg/L	TAV = 4,0 m ³ /m ³ .dia Sem reciclo Carga – 1,0 kgDQO/m ³ .dia T – 36°C	Remoção de Fenol = 99% 10% da remoção de fenol atribuída a fenômenos de adsorção e volatilização	Alemzadeh et al., (2002)

continua

Tabela 5 (Continuação)

Reator	Características do Afluente	Condições Operacionais	Principais Resultados	Referência
Filtro biológico aerado submerso Volume do enchimento = 80% Biomassa imobilizada em esferas cerâmicas com Ø entre 8 e 10 mm Escala de bancada Volume = 1,9 Litros	Água residuária de coqueria DQO ~ 5.150 mg O ₂ /L N-NH ₃ ~ 3.150 mg N/L DBO ~ 1.670 mg O ₂ /L Fenol ~ não informado	TRH = 24 horas T – 20°C. OD ~ 3,0 mg O ₂ /L Recirculação – 1:1	Remoção de DQO = 70% Remoção de DBO = 95%	Byung-Ran et al. (2003)
Reator UASB Escala de bancada Volume = 12 Litros	Água residuária fenólica Fenol ~ 1.176 mg/L	TRH = 12 horas T – 30°C. Carga – 8,0 kg DQO/m ³ .dia Recirculação – 1:1	Remoção de Fenol = 87,2% Remoção de DQO = 81,8%	Mehrotra et al., (2003)
Reator UASB Escala de bancada Volume = 2,8 Litros	Água residuária fenólica Fenol ~ 1.260 mg/L	TRH = 12 horas T – 26 ± 1°C. Carga – 6,0 kg DQO/m ³ .dia Sem recirculação	Remoção de Fenol = 98%	Fang et al., (2004)
Filtro biológico aerado submerso Volume do enchimento = 70% Biomassa imobilizada em cilindros corrugados feitos em polietileno. As = 350 m ² /m ³	Água residuária fenólica Fenol ~ 200 a 800 mg/L	TRH _{total} = 24 horas T – 23 ± 2°C. OD ~ 4,5 mg O ₂ /L pH – 7,0 – 7,2	Remoção de Fenol = 96%	Borghei e Hosseini (2004)
Reator anaeróbio de leito expandido Escala de bancada Biomassa imobilizada em anéis plásticos com 1 cm de diâmetro feitos em polietileno	Água residuária fenólica Fenol ~ 400 a 1.200 mg/L	Fluxo ascendente Recirculação = 5 m ³ /hora Carga – 1,2 kg fenol/m ³ .dia T – 15 a 18°C.	Remoção de Fenol = 52%	Collins et al., (2005)

continua

Tabela 5 (Continuação)

Reator	Características do Afluente	Condições Operacionais	Principais Resultados	Referência
Reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais Escala de bancada Volume = 14 Litros	Água residuária de coqueria DQO ~ 400 – 1.300 mg O ₂ /L NKT ~ 253 a 714 mg N/L Cianeto ~ 30 a 35 mg CN ⁻ /L N-NH ₃ ~ 230 a 668 mg N/L	O processo é aplicado à montante de um sistema de lodo ativado. T ~ 35°C θ_c = 170 dias pH – 7,5 a 8,0 Reciclo do biogás para promoção da mistura no conteúdo do reator.	Remoção de DQO – 39 a 50% Remoção de Fenol = 90%	Bing et al. (2005)
Reator aeróbio de leito fluidificado óxico - anóxico Escala de bancada Biomassa imobilizada em cilindros corrugados feitos em polietileno. As = 900 m ² /m ³ Volume do enchimento = 50%	Água residuária de coqueria DQO ~ 4.700 mg O ₂ /L N-NH ₃ ~ 340 a 900 mg N/L Tiocianato ~ 2.100 mgSCN ⁻ /L Cianeto ~ 6 a 40 mg CN ⁻ /L	Sem Recirculação TRH = 24 horas Carga – 3,4 kgDQO/m ³ .dia T – 20 a 23 °C. pH – 6,5 – 7,0 Adição de metanol como fonte de carbono para desnitrificação	Remoção de N-NH ₃ = 99% Remoção de DQO = 97% Remoção de SCN ⁻ = 99% Remoção de CN ⁻ = 99%	Jeong e Chung (2006)
Lodo ativado Escala de bancada	Água residuária de coqueria DQO ~ 807 a 3.275 mg O ₂ /L N-NH ₃ ~ 504 a 2.340 mg N/L Fenol ~ 110 a 350 mg/L SCN ⁻ – 185 – 370 mg/L	T – 35 ± 0,5°C. OD = 4,5 – 5,0 mg/L TRH = 54,3 horas θ_c = 14 dias	Remoção de N-NH ₃ = 71% Remoção de DQO = 65% Remoção de Fenol = 97%	Vazquez et al., (2006)

continua

Tabela 5 (Continuação)

Reator	Características do Afluente	Condições Operacionais	Principais Resultados	Referência
Reator aeróbio de leito fluidificado anóxico – óxico – anóxico - óxico Escala real (volume total = 2.300m ³) Biomassa imobilizada em cilindros corrugados feitos em polietileno. As = 900 m ² /m ³ Volume do enchimento: 1° reator = 30% 2° reator = 40% 3° reator = 30% 4° reator = 30%	Água residuária de coqueria DQO ~ 4.700 mg O ₂ /L N-NH ₃ ~ 340 a 900 mg N/L Tiocianato ~ 2.100 mgSCN ⁻ /L Cianeto ~ 6 a 40 mg CN ⁻ /L	Reciclo de 2° para o 1° reator igual a 200% Adição de metanol como fonte de carbono para desnitrificação no 2° reator anóxico T – 27 a 30°C	Remoção de N-NH ₃ = 98% Remoção de DQO = 98% Remoção de SCN ⁻ = 99% Remoção de CN ⁻ = 99% NKT no efluente < 40 mgN/L	Jeong e Chung (2006)
Três reatores em série Lodos ativados independentes Escala de bancada Anaeróbio – Anóxico – Óxico Volume Total – 15 Litros	Água residuária sintética DQO ~ 1.000 mg O ₂ /L Fenol ~ 200 mg/L N-NH ₃ ~ 600 mg N/L Tiocianato ~ 400 mgSCN ⁻ /L Cianeto ~ 30 - 70 mg CN ⁻ /L pH ~ 8,0	T – 27 ± 3°C. OD (aeróbio) = 4,5 – 5,0 mg/L Qalim = 0,7 a 1,25 L/dia TRH total = 4 a 14 dias SSV = 3000 a 3200 mg SSV/L	Reator anaeróbio: Remoção de CN ⁻ = 75% Conversão do fenol à ácidos graxos intermediários Reator anóxico: Remoção máx de DQO = 83% Fenol não detectado Desnitrificação estável com o efluente do anaeróbio como fonte de carbono. Reator aeróbio: Remoção de N-NH ₃ = 90% Oxidação do tiocianato com formação de SO ₄ ⁻²	Chakraborty et al., (2006)

continua

Tabela 5 (Conclusão)

Reator	Características do Afluente	Condições Operacionais	Principais Resultados	Referência
Lodo ativado operado em bateladas sequenciais Escala piloto Volume total – 1.500 Litros	Água residuária de coqueria DQO ~ 850 a 1.650 mg O ₂ /L N-NH ₃ ~ 400 a 750 mg N/L Tiocianato ~ 450 mgSCN ⁻ /L Cianeto não informado Fenol ~ 185 a 253 mg/L	θ_c – não informado TRH _{total} entre 115 e 225 horas T – 14 a 21°C. OD ~ 4,5 mg O ₂ /L pH ~ 6,5 A/M entre 0,06 e 0,24 kg DQO/kg SSV.dia Carga – 0,14 a 0,56 kg DQO/m ³ .dia SSV – 1500 a 2400 mgSSV/L	Remoção de N-NH ₃ = 42 a 85% Remoção de DQO = 80 a 90% Remoção de SCN ⁻ = 90 a 95% Remoção de Fenol > 97%	Marañon et al., (2008)
Três reatores em série Lodos ativados independentes Escala de bancada Anóxico – Óxico - Óxico	Água residuária de coqueria DQO ~ 800 a 1.870 mg O ₂ /L N-NH ₃ ~ 133 a 348 mg N/L Tiocianato ~ 427 mgSCN ⁻ /L Cianeto ~ 11 - 41 mg CN ⁻ /L Fenol ~ 100 a 221 mg/L	T – 35 ± 0,5°C. Carga – 0,48 a 0,79 kg DQO/m ³ .dia Reator anóxico: Adição de metanol como fonte de carbono para desnitrificação pH – 8,0 a 8,3 TRH – 15,4 horas Dosagem de metanol – 0,95 a 1,2 Lm ³ 1° reator aeróbio: Oxidação do fenol e cianetos TRH – 96 horas 2° reator aeróbio Nitrificação TRH – 86 horas	Remoção de N-NH ₃ = 98% Remoção de DQO = 63% Remoção de SCN ⁻ = 97% Remoção de CN ⁻ = 99% Remoção de NKT = 90% Remoção de Fenol = 99%	Marañon et al., (2008)

Legenda: θ_c - Idade do lodo; TAV – Taxa de aplicação volumétrica; TRH – Tempo de residência hidráulico; As – Superfície específica; T – Temperatura; A/M – relação alimento/microrganismo.

3.6 Remoção biológica do nitrogênio presente nos despejos via nitrificação/desnitrificação

As atividades humanas têm alterado significativamente o ciclo do nitrogênio na Terra com efeitos deletérios pronunciados, tanto sobre a saúde dos seres humanos, quanto sobre o equilíbrio ecológico dos ecossistemas naturais. As ações antrópicas, atualmente, contribuem com cerca de 30 a 45% de todo nitrogênio fixado na Terra, por todos os processos, nos continentes e oceanos (HOWARTH, 2004).

Apesar da comprovada eficiência de alguns processos físico-químicos na remoção de formas nitrogenadas, sua utilização requer mão de obra especializada e adição de produtos químicos, além da limitação de alguns processos que apenas transferem o poluente de uma fase para outra. Os sistemas biológicos para remoção de compostos nitrogenados apresentam como vantagem, além da ausência de produtos químicos prejudiciais ao meio ambiente, menores custos de implantação e operação, embora o impacto financeiro da adequada disposição final da fase sólida (lodo biológico gerado no processo) necessite de uma avaliação criteriosa (YUN et al., 2004).

Desde a última década do século XX, os pesquisadores e técnicos têm buscado a aplicação de rotas biológicas alternativas para remoção do nitrogênio de águas residuárias. Inicialmente considerado um efeito indesejado pela toxicidade em ambientes aquáticos e pelo aumento da demanda por cloro nos processos de desinfecção de águas de abastecimento, o acúmulo de nitrito e sua posterior redução a nitrogênio gasoso passaram a despertar interesse, principalmente pela possibilidade de economia no dimensionamento de sistemas de aeração em estações de tratamento de águas residuárias. Tal interesse justifica-se, uma vez que a produção de nitrito é uma condição intermediária sempre presente em sistemas projetados para nitrificação. Essa alternativa é usualmente denominada de nitrificação; via simplificada ou via curta para remoção de nitrogênio de águas residuárias (FUX e SIEGRIST, 2004).

O acúmulo de nitrito em sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias, quase sempre, resulta de alterações na cinética de crescimento das bactérias envolvidas no processo de nitrificação. O desequilíbrio pode ocorrer pelo acréscimo da taxa de oxidação da amônia, preterindo a taxa de oxidação do nitrito. (PHILIPS; LAANBROEK; VERSTRAETE, 2002).

Anthonisen et al. (1976) realizaram um trabalho pioneiro e postularam que o acúmulo de nitrito poderia estar relacionado a concentrações de amônia livre (Reação 01) e de ácido nitroso (HNO_2) não ionizado; e que certas concentrações dessas espécies químicas poderiam ser inibitórias a todo processo de nitrificação.

Esses pesquisadores coletaram dados da literatura, realizaram experimentos em escala de bancada e corroboraram seus resultados com outros estudos independentes, concluindo que:

- As concentrações de amônia livre que inibem as bactérias oxidantes de amônia são maiores que as inibidoras para os microrganismos que oxidam nitrito. A faixa de inibição das oxidantes de amônia foi de 10 a 150 mg NH_3/L , enquanto a inibição das oxidantes de nitrito ocorreu na faixa de 0,1 a 10 mg NH_3/L .
- Concentrações de ácido nitroso não ionizado (HNO_2) entre 0,22 e 2,8 mg HNO_2/L causaram inibição de todo processo de nitrificação;
- As concentrações inibitórias da amônia livre e de ácido nitroso não ionizado para nitrificação foram afetadas pela adaptação dos microrganismos, temperatura e número de organismos nitrificantes.

Anthonisen et al. (1976) então propuseram equações (02 e 03) relacionando as concentrações de amônia livre e ácido nitroso não ionizado com o pH do meio aquoso.

$$\text{Amônia livre (mg NH}_3/\text{L)} = \frac{17}{14} \times \frac{\text{NAT} \times 10^{\text{pH}}}{K_a/K_w + 10^{\text{pH}}} \quad (02)$$

NAT = Nitrogênio amoniacal total (íon amônio + amônia livre) (mg/L)

$K_a = 10^{-9,24}$ (Constante de ionização da amônia no equilíbrio a 20°C)

$K_w = 0,69 \times 10^{-14}$ (Constante de ionização da água a 20°C)

$K_a / K_w = e^{(6,344/(273 + T))}$

T = Temperatura em °C

$$\text{Ácido Nitroso Livre (mg HNO}_2/\text{L)} = \frac{46}{14} \times \frac{\text{N-NO}_2^- \text{ (mg/L)}}{K_b \times 10^{\text{pH}}} \quad (03)$$

$K_b = e^{(-2300/273 + T)}$,

K_b = (constante de ionização do nitrito no equilíbrio)

Phillips, Laanbroek e Verstraete (2002) confirmaram as observações de Anthonisen et al. (1976) e ressaltaram que a concentração do íon-amônio (NH_4^+) pode causar o acúmulo de

nitrito, mas o efeito da amônia livre (NH_3) era aparentemente mais pronunciado. A amônia livre é uma inibidora competitiva da atividade da enzima *nitrito-redutase*, a qual está localizada na membrana celular das bactérias oxidantes de nitrito.

Anthonisen et al. (1976), durante a condução das suas pesquisas, observaram que alterações de temperatura também influenciavam de maneira significativa o equilíbrio entre $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ e $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ (equações 02 e 03). Acréscimos na temperatura causam uma elevação da concentração da amônia livre, possibilitando acúmulo de N-NO_2^- . A concentração de NH_3 a 30°C . é cerca de duas vezes maior que a 20°C ., para o mesmo pH e mesma concentração de nitrogênio amoniacal total.

Além de influenciar o equilíbrio entre as espécies químicas, a relação entre as taxas de crescimento dos microrganismos nitrificantes muda com a temperatura (Figura 4). Para Phillips, Laanbroek e Verstraete (2002), a temperatura ótima para nitrificação é maior que para nitratação, mas em temperaturas superiores a 25°C ., a taxa máxima de crescimento específico das *Nitrobacter* sp é inferior da taxa máxima de crescimento das *Nitrosomonas* sp, possibilitando o acúmulo de N-NO_2^- .

Figura 4 - Curvas das velocidades máximas específicas de crescimento em função da temperatura para *Nitrosomonas* sp e *Nitrobacter* sp.

Fonte: Adaptado de VERSTRAETE e PHILIPS, 1998.

O desequilíbrio entre as espécies químicas envolvidas no processo de nitrificação, também pode ser induzido pela manipulação de outros parâmetros, sendo que os mais usuais são: a concentração de amônia afluente; idade do lodo; potencial hidrogeniônico (pH), temperatura; concentração de oxigênio dissolvido e presença de substâncias tóxicas (GARRIDO et al., 1996; GÓRSKA; CICHÓ e MIKSCH, 1997; YOO et al., 1999; JOO et al., 2000; GRUNDITZ e DALHAMAR, 2001; BAE et al., 2002; RUIZ; JEISON e CHAMY, 2003; LI

et al., 2004; LAI et al., 2004; DANIEL, 2005; ZDRADEK, 2005; QUEIROZ et al., 2008; GUSTAVSSON et al., 2008).

Outros fenômenos tais como: razão DQO/N, concentração de hidroxilamina livre, tipo de operação do sistema de tratamento (contínuo ou bateladas seqüenciais), contato entre a biomassa e a água residuária, tipo de cultivo da biomassa (imobilizada ou em suspensão), concentração de carbono inorgânico, também podem influenciar para o acúmulo de nitrito no conteúdo dos reatores (PHILIPS; LAANBROEK; VERSTRAETE, 2002; JENICEK et al., 2004; NOOPHAN; FIGUEROA; MUNAKATA-MARR, 2004; GEE e KIM, 2004; AKERMAN, 2005; MOSQUERA-CORRAL et al., 2005; TOKUTOMI et al., 2006; VARGAS et al., 2008; KORNAROS et al., 2008).

As novas rotas, que utilizam o nitrito como forma oxidada predominante do nitrogênio na fase aeróbia do processo de nitrificação/desnitrificação, possibilitam, ainda, a diminuição da necessidade de energia para redução do nitrito a nitrogênio gasoso pelas bactérias heterotróficas.

A partir dos valores do coeficiente de síntese celular ($Y = 0,45 \text{ mg SSV/mg DQO}_{\text{consumida}}$) e da fração da DQO utilizada pelos microrganismos para o anabolismo ($f_{cv} = 1,48 \text{ mg DQO} / \text{mg SSV}$) em meio aeróbio obtidos por Marais e Ekama (1976) através de extensa investigação experimental, podem-se obter as frações da DQO utilizadas pelos microrganismos heterotróficos em seus processos metabólicos em ambientes com disponibilidade de O_2 livre. $f_{cv} \times Y = 1,48 \times 0,45 = 0,67$. Conseqüentemente, conclui-se que em ambiente aeróbio 2/3 da DQO consumida nos sistemas de tratamento de efluentes é sintetizada, enquanto 1/3 é oxidada, consumindo oxigênio na proporção de $0,33 \text{ g } O_2 \text{ utilizado} / \text{g DQO}_{\text{consumida}}$ (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

Respeitando a relação: $1 \text{ mg N-NO}_3^- \cong 2,86 \text{ mg } O_2$ então, teoricamente, espera-se um consumo de substrato durante a desnitrificação igual a $DQO_{\text{consumida}} = \text{mg N-NO}_3^- \text{ reduzido} \times 2,86 / 0,33 \cong 8,6 \text{ mg DQO} / \text{mg N-NO}_3^- \text{ reduzido}$.

Realizando os cálculos de consumo do substrato considerando o nitrito como acceptor de elétrons o consumo de DQO teórico para desnitrificação é:

$$DQO_{\text{consumida}} = \text{mg N-NO}_2^- \text{ reduzido} \times 1,71 / 0,33 \cong 5,2 \text{ mg DQO} / \text{mg N-NO}_2^- \text{ reduzido}.$$

Comparando com $8,6 \text{ mg DQO} / \text{mg N-NO}_3^- \text{ removido}$ para desnitrificação completa, demonstra-se que a economia teórica de fonte de carbono para remoção de nitrogênio amoniacal pela via simplificada é igual a $(8,6 - 5,2) / 8,6 \cong 40\%$.

A menor demanda de matéria orgânica tem viabilizado a aplicação do processo de nitrificação/desnitrificação para o tratamento de águas residuárias com baixa relação carbono/nitrogênio (C/N), a exemplo do efluente de digestores anaeróbios, lixiviados de aterros sanitários, efluentes de reatores anaeróbios tratando esgoto doméstico e **algumas águas residuárias industriais** (MULDER et al., 2001; VAN KEMPEN et al., 2001; HANNER et al., 2003; GEE e KIM, 2004; FUX e SIEGRIST, 2004; JENICEK et al., 2004; MOSQUERA-CORRAL et al., 2005; AKERMAN, 2005; VAN LOOSDRECHT e SALEM, 2006; FUX et al., 2006; DOSTA et al., 2007; GUSTAVSSON et al., 2008; QUEIROZ et al., 2008) sem a necessidade de adição de alguma fonte externa de carbono.

No caso da presente pesquisa, atualmente, a operação da unidade de destilação da amônia existente na indústria siderúrgica, permite a obtenção de um afluente ao sistema de tratamento biológico com concentração de N-NH_3 inferior a 50 mg N/L. Entretanto, o custo para a obtenção dessa elevada eficiência é muito alto. Faz-se necessária a adição de uma grande quantidade de hidróxido de sódio (NaOH) para que o pH do despejo alcance o valor ótimo (acima de 9,5), além das elevadas despesas com a manutenção das unidades de destilação, pois as mesmas são importadas e construídas em titânio. Merece destaque, ainda, o fato que mesmo produzindo um despejo com baixa concentração de amônia, a etapa de tratamento biológico, conduzida no reator de lodo ativado com unidade de decantação integrada, não alcança a desnitrificação para a qual foi concebido.

Portanto, justifica-se a presente investigação, uma vez que a remoção biológica do nitrogênio amoniacal presente no efluente da coqueria através do processo de nitrificação/desnitrificação, teoricamente, diminuiria os custos com a operação e manutenção, preservando as unidades de destilação da amônia, além de, possivelmente, permitir a desnitrificação utilizando os próprios compostos orgânicos presentes na água residuária como fonte de carbono, pois a quantidade de matéria orgânica requerida para remoção de nitrogênio via nitrito é, teoricamente, até 40% inferior à rota biológica via nitrato.

A Tabela 6 mostra uma série de trabalhos que buscaram a remoção do nitrogênio amoniacal, presente em águas residuárias, utilizando o nitrito com aceptor de elétrons.

Por outro lado, a aplicação dessa rota biológica pode encontrar restrições principalmente quando aplicada às águas residuárias de composição complexa, a exemplo do objeto de estudo da presente investigação.

Nitrito é um nucleófilo (espécie química contendo um par de elétrons desemparelhados) que pode se juntar a um átomo eletrofílico (centro de reação exibindo ausência de elétrons). Os mecanismos de reação química entre essas espécies são: substituição nucleofílica direta e

indireta, além da adição-eliminação nucleofílica. Estudos conduzidos com outro nucleófilo abundante em amostras ambientais (HS^-) já demonstraram que a reação desse íon com compostos halogenados pode produzir compostos químicos mais tóxicos e persistentes que os poluentes originais (LARSON e WEBER, 1994; SCHWARZENBACH et al., 2003).

Patnaik e Khoury (2004) diluíram quantidades específicas de nitrito de sódio (NaNO_2) em solução de fenol (20 a 160 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH/L}$) e observaram a formação de 2- e 4-nitrofenol (2-NF e 4-NF) instantaneamente. Ambos compostos formaram-se sob condições ácidas, básicas ou neutras; à temperatura ambiente; no escuro, assim como sob a incidência de luz artificial. Embora esses pesquisadores não tenham postulado um mecanismo de nitração, foi possível conceber um ataque do nitrito ao anel fenólico na posição *orto* e, provavelmente, ao mesmo tempo, uma *para*-substituição em um meio com excesso de nitrito, o que levou a formação de 2-NF e 4-NF. A principal constatação obtida por Patnaik e Khoury (2004) é que a formação de 2-NF e 4-NF não obedece à nenhuma das reações clássicas de nitração de compostos fenólicos.

O mecanismo comum para a nitração de fenóis na indústria química envolve ácido sulfúrico e ácido nítrico para geração do íon nitrônio (NO_2^+), que é a espécie química responsável pelo ataque ao anel aromático e formação dos nitrofenóis (AL-OBAIDI e MOODIE, 1985; MORRISON e BOYD, 1992; SAINSBURRY, 1992; CARDOSO e CARNEIRO, 2001; SHI e CHUI, 2003).

Outro fenômeno de nitração de fenóis importante, principalmente em reações que ocorrem na atmosfera, é a reação entre o fenol e o ácido nitroso. Esse processo é responsável pela geração de quantidades significativas de nitrofenóis fitotóxicos, principalmente em reações que ocorrem nos aerossóis atmosféricos. Mesmo na ausência da luz, fenol sofre nitração formando, sobretudo 2-NF; 4-NF; 4-nitrosofenol e 1,4-benzoquinona (VIONE et al., 2004). Alguns trabalhos apontam que reações de fotólise do NO_2^- pela incidência da radiação UV, em uma reação controlada apenas pela taxa de difusão, forma dióxido de nitrogênio ($\bullet\text{NO}_2$), que por sua vez, promove a nitração de uma variedade de compostos orgânicos, incluindo o fenol (VIONE et al., 2002; MINERO et al., 2007).

Diante desses fenômenos, ao aplicar a rota simplificada de remoção do nitrogênio amoniacal (nitritação/desnitratação) às águas residuárias de composição complexa, além da avaliação das reações de natureza microbiológica, deve-se avaliar, criteriosamente, a possibilidade de ocorrência de reações químicas prejudiciais à estabilidade de processo de tratamento.

Durante a última fase da pesquisa intitulada “Estudo da remoção biológica de nitrogênio via nitrito utilizando fenol como fonte de carbono operando um reator em bateladas sequenciais

em escala piloto”, desenvolvida no Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária de Escola Politécnica da USP, e parte integrante da linha de pesquisa que avalia a remoção do nitrogênio amoniacal de despejos de coqueiras desde o ano 2000; as eficiências de remoção do nitrogênio oxidado, ao longo das fases anóxicas dos ciclos alimentados com água residuária contendo 500 mg N/L e 1.000 mg C₆H₅OH/L, foram aquém do esperado (~ 13%) assim como as remoções de fenol (~ 24%). Esses resultados sugeriam a ocorrência de inibição do processo de desnitrificação.

A inibição da redução do nitrogênio oxidado podia ser oriunda da toxicidade conferida aos microrganismos heterotróficos degradadores de fenol por elevadas concentrações de nitrito e, conseqüentemente, de ácido nitroso não ionizado (HNO₂) no conteúdo do reator. Ao contrário do nitrito, HNO₂ difunde rapidamente através da membrana celular dos microrganismos; uma vez dentro das células transforma-se em intermediários reativos (NO ou NO⁻) que, por sua vez, reagem diretamente com os centros produtores de proteínas das células, inviabilizando-as. Porém, as concentrações de HNO₂ no conteúdo do reator, ao longo daquela investigação foram inferiores a 0,009 mg/L e, portanto, dificilmente seria a causa da inibição da redução biológica do nitrogênio oxidado.

Entretanto, uma análise exploratória para identificação de compostos orgânicos (cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa) em amostras retiradas do conteúdo do reator, ao longo das etapas anóxicas daqueles ciclos, permitiu identificar nitrofenóis (2 – Nitrofenol e 4 – Nitrofenol), provavelmente, formados a partir de uma reação entre o nitrito acumulado e o fenol (única fonte de carbono presente no despejo). Portanto, esses compostos poderiam ter sido responsáveis pela inibição da desnitrificação.

Tabela 6 – Trabalhos visando à remoção de N-NH₃ utilizando nitrito como aceptor de elétrons.

Processo	Reator	Características do despejo	Condições Operacionais	Principais Resultados	Referência
Nitritação	Lodo ativado operado em batelada alimentada Escala de bancada	Sintético contendo: 80 mg N-NH ₃ /L 500 – 1000 mg DQO/L	T ~ 25°C OD – 0,3 a 0,8 mg O ₂ /L TRH – 1,5 a 8 dias θ_c – não informada pH – 7,3 a 7,8	Acúmulo de 75% da carga de N-NH ₃ afluente como N-NO ₂ ⁻ (OD ~ 0,5 mg O ₂ /L). OD < 0,5 mg O ₂ /L associado a altas concentrações de matéria orgânica, inibiram completamente a nitritação.	Hanaki et al., (1990)
Nitritação	Lodo ativado operado em bateladas seqüenciais Escala de bancada	Sintético contendo: 35 mg N-NH ₃ /L 300 – 330 mg DQO/L (acetato e glicose)	T ~ 25°C OD – não informado θ_c – 15 dias pH – 7,5 a 8,1 Etapas dos Ciclos: 2 horas anaeróbio 3 horas aeróbio 3 horas anóxicos 1,5 hora para sedimentação Fonte de carbono para desnitrificação : metanol	Acúmulo de 85% da carga de N-NH ₃ afluente como N-NO ₂ ⁻ . Etapas aeróbias mais longas (4 a 6 horas) favoreceram a nitratação. Ao final de 6 horas aeróbias, não foi identificado N-NO ₂ ⁻ no conteúdo do reator.	Rhee et al., (1997)
Nitritação desnitrificação simultâneas	Lodo ativado operado em bateladas seqüenciais Escala de bancada	Proveniente da agro-indústria pré tratado em reator UASB: DQO – 1.500 mgO ₂ /L DBO – 950 mgO ₂ /L TKN – 630 mgN/L N-NH ₃ – 560 mgN/L	T ~ 30°C OD – 5,0 mgO ₂ /L θ_c – 17 a 20 dias TRH – 40 a 60 horas pH – 8,0 Etapas dos Ciclos: aeração intermitente: 6 minutos aeróbios e 9 minutos sem aeração	Remoção de matéria orgânica – 90% Remoção de TKN – 80%	Villaverde et al., (2000)

continua

Tabela 6 - Continuação

Processo	Reator	Características do despejo	Condições Operacionais	Principais Resultados	Referência
Nitrificação desnitrificação simultâneas	Reator aeróbio de leito móvel Enchimento – <i>Kaldness</i> As – 100 m ² /m ³ Vol. do enchimento = 20%	Sobrenadante da digestão anaeróbia do biosólido de uma ETE	T ~ 28°C OD < 1,0 mgO ₂ /L θ_c – não informada TRH – 32 horas pH > 8,0 Vazão afluyente – 120 L/dia Razão de reciclo – 1:1	Remoção de TKN – 100% mantendo OD < 0,7 mgO ₂ /L. Presença de N-NO ₂ ⁻ ou N-NO ₃ ⁻ no efluente final quando a concentração de OD > 0,7 mgO ₂ /L.	Helmer et al., (2001)
Nitrificação	Lodo ativado Câmara pré-anóxica– 3,3L Câmara aeróbia com enchimento – 6,7 L Enchimento – cubos de espuma em poliuretano (0,75 mm) Vol. do enchimento = 20%	Sintético contendo: 50 mg N/L	T – variável OD – variável pH variável θ_c – 20 a 25 dias	Condições para o acúmulo de N-NO ₂ ⁻ : pH ~ 8,0 T ~ 30°C OD ~ 1,5 mg O ₂ /L Uma concentração residual de amônia livre (NH ₃) > que 1,0 mg NH ₃ /L, também foi determinante para o acúmulo de N-NO ₂ ⁻	Bae et al., (2002)
Nitrificação	<i>Air-Lift</i> Escala de bancada (3 L) Enchimento: areia com Φ = 200µm e densidade = 45 g/L	Sintético contendo: 300 a 750 mg N/L	T – não informada OD – não informado pH = 7,5 θ_c – não informado TRH – 5 horas Biofilme – 200 a 250 µm Carga – 1,5 a 3,5 kgN/m ³ /dia SSV – 12,5 g SSV/L	OD entre 1,0 e 2,0 mg O ₂ /L e concentrações de amônia livre entre 1,0 e 3,0 mg NH ₃ /L permitiram o acúmulo sustentado de N-NO ₂ ⁻	Kim et al., (2003)

continua

Tabela 6 - Continuação

Processo	Reator	Características do despejo	Condições Operacionais	Principais Resultados	Referência
Nitritação	Lodo ativado Escala de bancada (2,5 L)	Sintético contendo: 610 mg N/L	T – 30°C OD – 5,5 e 0,5 mg O ₂ /L pH = 6,4 a 9,0 θ_c – 4 dias TRH – 5,7 horas	pH < 6,5 ou pH = 9,0 ocorreu uma completa inibição da oxidação da amônia. 6,5 < pH < 8,9 ocorreu oxidação da amônia a N-NO ₂ ⁻ e/ou N-NO ₃ ⁻ OD < 0,5 mg O ₂ /L ocorreu uma completa inibição da oxidação da amônia. OD ~ 0,7 mg O ₂ /L ocorreu acúmulo de 65% da carga de N-NH ₃ afluyente como N-NO ₂ ⁻ . OD > 1,7 mg O ₂ /L ocorreu completa oxidação do N-NH ₃ a N-NO ₃ ⁻	Ruiz et al., (2003)
Nitritação	3 reatores aeróbios de leito móvel Enchimento: cubos fabricados em PVC As – não informada Vol. do enchimento = 10%	Sintético contendo: 300 mg N/L Glicose DQO – até 300 mgO ₂ /L	T – 35°C OD – 3,5 a 4,0 mgO ₂ /L Alimentação contínua por um período de nove meses TRH – 0,5 dia Reator 1 – afl. sem glicose Reator 2 – afl com glicose e ~ DQO = 150 mg O ₂ /L Reator 3 – afl. Com glicose e ~ DQO = 300 mg O ₂ /L	Sem a adição de glicose o reator apresentou acúmulo sustentado de N-NO ₂ ⁻ ao longo de 220 dias. A introdução da glicose nos reatores 2 e 3, causou uma gradual inibição da capacidade de nitrificação do sistema. A recuperação da nitrificação só ocorreu com OD > 4,5 mgO ₂ /L e após 80 dias de operação.	Yun et al., (2004) continua

Tabela 6 - Continuação

Processo	Reator	Características do despejo	Condições Operacionais	Principais Resultados	Referência
Nitrificação – Anammox	2 Bioreatores preenchidos com membranas operados em série. MBR1 – nitrificação MBR2 - anammox Escala de bancada Membranas: Microfiltração com Φ de abertura do poro igual a 0,6 μm .	Líquido gerado durante o desaguamento do lodo biológico digerido de uma ETE. 862 $\pm$ 113 mg N/L DQO – 610 $\pm$ 32 mgO ₂ /L pH – 8,0 $\pm$ 0,2	MBR1: Carga – 0,7 a 1,5 kgN/m ³ dia TRH – 0,58 a 1,0 dia TAS – 1,8 a 3,0 L/m ² hora T – 20 a 30°C pH – 7,4 a 7,7 MBR2: Carga – 0,7 a 1,1 kgN/m ³ dia TRH – 0,75 a 1,2 dia TAS – 1,5 a 2,4 L/m ² hora T – 20 a 30°C Razão N-NO ₂ ⁻ :N-NH ₃ : 1,01 $\pm$ 0,34	Para TRH < 2,0 dias, obteve-se uma remoção de 82% da carga de N-NH ₃ afluyente ao sistema. Concentrações de N-NO ₂ ⁻ > que 20 mg N-NO ₂ ⁻ /L causaram inibição do processo anammox.	Wyffels et al., (2004)
Nitrificação – Anammox	Lodo ativado operado em bateladas seqüenciais. Escala de bancada	Sintético contendo: 140 mg N/L DQO não informada	T ~ 30°C pH ~ 7,8 TRH ~ 1,5 dia θ_c – não informada OD < 1,0 mgO ₂ /L N-NO ₂ ⁻ > 15 mg N-NO ₂ ⁻ /L no conteúdo do reator anammox.	Remoção de TKN = 98% sem adição de qualquer fonte de carbono.	Third et al., (2005)
Nitrificação – Anammox	2 reatores em série operados em bateladas seqüenciais. Reator 1 aeróbio Reator 2 - anammox Escala de bancada	Sobrenadante da digestão anaeróbia do biosólido de uma ETE 730 $\pm$ 123 mg N/L T ~ 30°C	Reator 1: T ~ 35°C pH – 7,5 a 7,7 TRH – 1,5 dia OD ~ 4,0 mg O ₂ /L Anammox: T ~ 35°C pH ~ 7,8	Reator 1: 80% de conversão de N-NH ₃ a N-NO ₂ ⁻ Taxa específica de remoção: 220 kg N/kg SSV dia Reator 2: Cargas de N-NO ₂ ⁻ variáveis causaram inibição da atividade dos microrganismos anammox.	Caffaz et al., (2006) continua

Tabela 6 - Continuação

Processo	Reator	Características do despejo	Condições Operacionais	Principais Resultados	Referência
Nitrificação – Anammox	2 reatores em série operados continuamente Reator 1 aeróbio Reator 2 - anammox Escala de bancada Ambos os reatores com enchimento. Enchimento: <i>Kaldness</i> Vol. do enchimento = 50%	Sobrenadante da digestão anaeróbia do biosólido de uma ETE 532 a 917 mg N/L DQO – 203 a 691 mgO ₂ /L T ~ 31°C pH ~ 7,8 P-PO ₄ ⁻³ = 46,4 mg/L	Reator 1: pH – 6,5 a 7,8 T – 24 a 39,5°C OD < 1,5 mg O ₂ /L Reator 2: pH – 7,2 a 8,2 T – 27 a 34°C Razão N-NO ₂ ⁻ :N-NH ₃ : 0,5 a 1,9 N-NO ₂ ⁻ < 55 mg N-NO ₂ ⁻ /L no conteúdo do reator anammox.	Remoção de NKT = 87% (média) e máxima de 94% Relações N-NO ₂ ⁻ :N-NH ₃ entre 1,0 e 1,5 garantiram a operação estável do sistema.	Gut et al., (2006)
Nitrificação – Anammox	2 reatores em série operados em bateladas seqüenciais. Reator 1 aeróbio Reator 2 - anammox Escala de bancada	Água residuária gerada durante a digestão anaeróbia dos resíduos sólidos de uma indústria de beneficiamento de pescado. 700 a 1.000 mg N/L COT – 1.000 a 1.300 mg/L 8.000 a 10.000 mg NaCl/L	Reator 1: T ~ 35°C pH – 8,0 a 8,2 TRH – 1,8 dia Reator 2: T – 30°C pH – 7,8	A elevada salinidade do efluente não causou impacto sobre o processo. Relações N-NO ₂ ⁻ :N-NH ₃ > 1,0 inibiram a atividade dos microrganismos anammox.	Dapena-Mora et al., (2006)
Nitrificação – Desnitrificação	Lodo ativado operado em bateladas seqüenciais. Escala de bancada	Sobrenadante da digestão anaeróbia do biosólido de uma ETE 1.196 ± 148 mg N/L T ~ 32°C pH ~ 8,0 a 8,4	1,0 < OD < 2,0 mg O ₂ /L T – 30 a 32°C Etapas dos ciclos: aeróbio – 60 a 150 minutos anóxico – 30 a 120 minutos TRH – 1,6 dia θ _c – não informada Fonte de carbono para desnitrificação - etanol	Remoção de TKN – 93% (média)	Fux et al., (2006)

continua

Tabela 6 - Conclusão

Processo	Reator	Características do despejo	Condições Operacionais	Principais Resultados	Referência
Nitrificação – Desnitrificação	Lodo ativado operado em bateladas seqüenciais. Escala de bancada	Sobrenadante da digestão anaeróbia do biosólido de uma ETE 800 a 900 mg N/L, DQO – 1.500 a 2.000 mg/L T ~ 35°C pH ~ 8,2	OD < 1,0 mg O ₂ /L T – 30°C pH – 7,5 a 8,5 Etapas dos ciclos: enchimento – 0,25 hora aeróbio – 1,75 hora anóxico – 1,0 hora aeróbio – 1,5 hora anóxico – 0,5 hora aeróbio – 1,5 hora anóxico – 0,75 hora sedimentação – 0,5 hora descarte – 0,25 hora Total – 8 horas θ_c – 11 dias Fonte de carbono para desnitrificação – acetato	Remoção de TKN ~ 99% Taxas específicas de remoção: 19 mg N-NH ₄ ⁺ /g SSV.hora 40 mg N-NO ₂ ⁻ / g SSV. hora	Dosta et al., (2007)

Legenda - TRH – Tempo de residência hidráulico; As – Superfície específica; T – Temperatura; TAS – taxa de aplicação superficial; COT – Carbono orgânico total; MBBR – *Moving bed bioreactor*; MBR – *Membrane bioreactor*;

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Descrição geral da pesquisa

O ponto de partida da presente investigação foi o estudo da remoção biológica do nitrogênio via nitrificação/desnitrificação, em um reator de lodo ativado operado em bateladas seqüenciais alimentado com um efluente sintético constituído por dois dos principais poluentes presentes em águas residuárias de coquerias (Nitrogênio amoniacal e Fenol). Ao longo dessa etapa da presente investigação, buscou-se a confirmação da hipótese de formação de nitrofenóis na massa líquida do reator, a partir do simples contato entre o nitrito acumulado ao longo da etapa aeróbia dos ciclos de tratamento e o fenol, constituinte da água residuária estudada e, utilizado como fonte de carbono pelos microrganismos heterotróficos desnitrificantes; bem como, observar quais os impactos da presença desses compostos sobre a estabilidade do processo de nitrificação/desnitrificação.

Os resultados da primeira etapa permitiram ajustar as condições operacionais que conferiam estabilidade ao tratamento biológico tais como: razão de diluição e taxas de aplicação volumétricas, visando à aplicação do processo de nitrificação/desnitrificação ao efluente gerado na unidade de coqueria de uma indústria siderúrgica integrada.

A partir da segunda etapa da pesquisa, o mesmo reator de lodo ativado, operado em bateladas seqüências, foi alimentado com o efluente produzido na unidade de coqueria de uma indústria siderúrgica integrada estabelecida no estado de São Paulo. A alternativa tecnológica para o tratamento de despejo foi a mesma aplicada durante a primeira etapa, ou seja, a oxidação do nitrogênio amoniacal presente no despejo com acúmulo sustentado de nitrito ao final da fase aeróbia dos ciclos de tratamento, e a utilização da matéria orgânica presente na própria água residuária como fonte de carbono para desnitrificação. Entretanto, avaliou-se a necessidade de adição de fonte externa de carbono (etanol) para o alcance da redução biológica de todo nitrogênio oxidado à nitrogênio gasoso.

Ressalta-se que, foram realizadas análises de cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas (CG – MS) em amostras da água residuária bruta e, em alíquotas retiradas do conteúdo do reator biológico ao longo das diferentes etapas dos ciclos de tratamento. Essas análises visavam identificar quais compostos orgânicos foram efetivamente removidos pelos

microrganismos envolvidos no processo de desnitrificação. Trabalhos atestando a remoção de poluentes específicos, como hidrocarbonetos aromáticos mono e polinucleares, em meio anóxico, são escassos na literatura especializada.

4.2 Caracterização da água residuária utilizada durante a pesquisa

4.2.1 Primeira Etapa – Despejo Sintético

A presente investigação iniciou-se no mês de Janeiro do ano de 2007 com a partida do reator de lodo ativado operado em bateladas sequenciais (volume igual a 50 litros) instalado nas dependências do laboratório de saneamento da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Inicialmente, o sistema de tratamento foi alimentado com um despejo sintético constituído basicamente por 1.000 mg Fenol /L (concentração normalmente encontrada em efluentes de coquerias) e 500 mg N/L. A concentração de nitrogênio foi definida considerando a DQO teórica do fenol (2,38 mg DQO/ mg Fenol) e os aspectos teóricos da demanda de matéria orgânica para a desnitrificação (4,8 mg DQO/mg N-NO₂⁻ reduzido a N₂) (EPA, 1993; VAN LOOSDRECHT e JETTEN, 1998).

A estratégia operacional buscava a oxidação da carga de N-NH₃ com acúmulo sustentado de N-NO₂⁻ ao final da fase aeróbia dos ciclos de tratamento, e a posterior redução do nitrito acumulado a nitrogênio gasoso utilizando o fenol (em termos quantitativos, principal composto orgânico presente em efluentes de coquerias) como fonte de carbono para os microrganismos desnitrificantes. Essa etapa da presente pesquisa encerrou-se no mês de Fevereiro do ano de 2008.

A Tabela 7 mostra a composição do despejo utilizado ao longo da primeira etapa da presente pesquisa, durante a qual, o sistema de tratamento foi alimentado com uma água residuária sintética cujo único composto orgânico adicionado era o fenol.

Tabela 7 - Concentração de produtos químicos na água residuária sintética.

Produtos químicos	Concentração (mg/L)
Fenol	1.000
Cloreto de amônio	1.911
Sulfato de manganês	53
Cloreto de cálcio	53
Sulfato de magnésio	330
Sulfato ferroso	69
Fosfato de potássio bibásico	200

Além dos produtos químicos apresentados na Tabela 7, acrescentava-se uma solução de micronutrientes na proporção de 1 (um) mL para cada litro de água residuária sintética. Esses micronutrientes são importantes na complementação dos requerimentos nutricionais das células dos microrganismos e desempenham importante papel sobre a atuação de diversas enzimas (CAMPOS, 1999). A solução era preparada com a adição das quantidades dos produtos químicos (Tabela 8) em 1.000 mL. de água desionizada. Após a utilização, a solução ficava estocada sob temperatura de 4°C. por prazo máximo de cinco dias.

Tabela 8 – Massa de produtos químicos para preparo da solução de micronutrientes essenciais.

Produto Químico	Massa (mg)
EDTA	5.000
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	1.036
ZnSO ₄	1235
CoCl ₂	880
CuSO ₄	1004

O preparo da água residuária sintética para cada ciclo de tratamento consistia das seguintes etapas:

1. Cálculo da dosagem dos produtos químicos baseados nas concentrações expressas na Tabela 7;
2. Dissolução dos reagentes em água destilada (5 ou 10 Litros) com auxílio de um agitador mecânico;
3. Acréscimo de 1 mL/L da solução de micronutrientes;
4. A água residuária sintética preparada era mantida sob agitação, com auxílio de um agitador magnético, até o final do seu lançamento no conteúdo do reator piloto.

4.2.2 Segunda Etapa – Água Residuária Gerada na Unidade de Coqueria

Durante a segunda etapa, o mesmo reator utilizado durante a primeira etapa da presente pesquisa, foi alimentado com o despejo gerado nas unidades de destilação do carvão (coqueria) da indústria siderúrgica. Entretanto, não foi utilizado o despejo produzido imediatamente após a operação de extinção do coque (resfriamento brusco com aplicação direta de água sobre a massa de carvão aquecida), pois a concentração de poluentes presentes nessa água residuária (~ 8.000 mg N-NH₃/L e concentração de fenol por volta de 10.000 mg C₆H₅OH/L, além de concentrações expressivas de cianeto, benzeno, tolueno e xileno) inviabiliza o tratamento biológico (MORITA, 1993).

O efluente utilizado no presente estudo, foi coletado à jusante das unidades de *stripping* da amônia implantadas na estação de tratamento dos efluentes de coqueria existente na indústria siderúrgica, entre os meses de Junho do ano de 2008 e Abril do ano de 2009. O efluente oriundo dessa operação apresentava pH elevado e alta capacidade de tamponamento, o que, segundo os resultados de pesquisas anteriores e em andamento no Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da EPUSP (QUEIROZ, 2006; AMARAL, 2009; SILVA, 2009) representava uma possibilidade real de inibição da atividade das bactérias nitratantes, com conseqüente acúmulo sustentado de nitrito durante o tratamento biológico.

As amostras (100 Litros) eram coletadas por funcionários da indústria em intervalos semanais, acondicionadas em recipientes plásticos e encaminhadas ao Laboratório de Saneamento da Escola Politécnica da USP. Ao chegar ao laboratório eram imediatamente submetidas à refrigeração (4°C).

A Tabela 09 mostra os valores dos parâmetros de caracterização do despejo obtidos ao longo da realização da presente investigação. Ressalta-se que a realização das análises físico-químicas de caracterização do efluente ocorriam antes do início de um novo ciclo de tratamento.

Tabela 9 – Caracterização da água residuária produzida na coqueria.

Parâmetro	Número de dados	Valor mínimo	Valor máximo	Valor médio $\pm$ desvio padrão
pH	42	7,9	9,6	$8,6 \pm 0,5$
DQO Filtrada mg O ₂ /L	42	449	2423	1385 ± 417
Fenol* (mg /L)	42	16	246	153 ± 41
DQO não filtrada mg O ₂ /L	42	1091	2641	1808 ± 343
Alcalinidade Total mg CaCO ₃ /L	42	480	1380	984 ± 174
DBO _{5,20°C} mg O ₂ /L	42	246	2124	1262 ± 415
Nitrogênio amoniacal mg N/L	42	4	69	26 ± 14
Nitrogênio Total mg N/L	42	24	154	91 ± 33
Nitrito mg N-NO ₂ ⁻ /L	42	--	--	não detectado**
Nitrato mg N-NO ₃ ⁻ /L	42	--	--	não detectado**
SST mg SST/L	42	24	342	76 ± 58
SSV mg SSV/L	42	10	210	41 ± 36
SSF mg SSF/L	42	8	132	33 ± 24
COT mg COT/L	42	289	1123	771 ± 210
SCN ⁻ (mg SCN ⁻ /L)	32	97	213	137 ± 36

Legenda:

* Substâncias que reagem com 4 - aminoantipirina

** Limite de detecção do método 5 µg/L.

Um dos fatos marcantes da caracterização da água residuária da coqueria estudada foi a concentração de fenol (153 ± 41 mg /L) abaixo dos valores usualmente encontrados nesses efluentes. As informações provenientes da indústria siderúrgica apontavam que a origem do carvão e o próprio processo de recuperação de sub-produtos da coqueria resultavam em baixas concentrações de fenol na água residuária. Quanto à aplicação da nitrificação/desnitrificação, esse fato causou preocupação quanto à disponibilidade de carbono para a desnitrificação, embora a quantidade de matéria orgânica (avaliada como DQO; DBO_{5,20°C} e , principalmente, COT) se mostrasse adequada ao processo.

Águas residuárias de coqueria não apresentam concentrações significativas de fósforo e outros nutrientes essenciais ao desenvolvimento e manutenção da atividade biológica (PRAKASAM et al., 1972; TABAK et al., 1981; SUIDAN et al., 1988). Portanto, foram realizadas análises nas dependências do laboratório de Saneamento da EPUSP e constatou-se a necessidade de adição de fósforo à água residuária estudada.

Como a água residuária era coletada à jusante das unidades de *stripping*, a concentração de nitrogênio amoniacal ($< 40 \text{ mg N/L}$) não atendia aos propósitos da presente pesquisa, então se elevou a concentração de N-NH_3 dosando quantidades específicas de cloreto de amônio que garantissem concentrações de nitrogênio amoniacal entre 250 e 500 mg N/L.

O “preparo” da água residuária utilizada ao longo da segunda fase, compreendia as seguintes operações:

1. Retirada do efluente oriundo da indústria do refrigerador com doze horas de antecedência;
2. Pesagem e dissolução de fosfato de potássio bibásico (fonte de fósforo) na água residuária da indústria (5 Litros) com auxílio de um agitador mecânico (essa operação era realizada dentro da capela de exaustão);
3. A água residuária era mantida sob agitação, com auxílio de um agitador magnético, até o final do seu lançamento no conteúdo do reator piloto.

4.3 Inóculo e partida do sistema de tratamento

O inóculo utilizado para a partida do reator biológico foi oriundo de um sistema piloto de lodo ativado contínuo, instalado no Centro Tecnológico de Hidráulica da USP (CTH), que operou ininterruptamente por três anos (Setembro do ano de 2004 a Dezembro do ano de 2007). Esse sistema tratava um despejo sintético com a mesma composição apresentada na Tabela 7, porém a concepção do processo de tratamento visava à oxidação total do nitrogênio amoniacal (remoção via nitrato), utilizando fenol como fonte de carbono para desnitrificação em um reator pré-anóxico (Figura 5).

A escolha desse lodo biológico para a partida do reator advém da obtenção de resultados satisfatórios em pesquisas anteriores (QUEIROZ, 2006; AUN, 2007) para o tratamento de

despejos fenólicos. Entretanto, mesmo com a aplicação desse inóculo, esperava-se um período de adaptação para supressão da atividade das bactérias oxidantes de nitrito.

Figura 5 - Esquema de funcionamento do sistema piloto de lodo ativado instalado no CTH.

Para a partida do sistema de tratamento, ao volume de lodo biológico de inóculo (30 Litros) acrescentaram-se 5,0 (cinco) litros de uma solução composta por nitrito de sódio (NaNO_2) e as mesmas dosagens de produtos químicos (com exceção do fenol e do cloreto de amônio) discriminadas na Tabela 7. Essa adição em batelada objetivou criar um ambiente anóxico (rico em nitrito) no conteúdo do reator. Imediatamente após o acréscimo da solução de NaNO_2 , amostras retiradas do conteúdo do reator apontaram concentração de N-NO_2^- igual a $127 \text{ mg N-NO}_2^-/\text{L}$. Desse ponto, o sistema foi alimentado gradualmente (batelada alimentada ao longo de 36 horas) com a água residuária sintética e ao final de 110 horas de reação anóxica, a presença de nitrito no conteúdo do reator foi reduzida a $8 \text{ mg N-NO}_2^-/\text{L}$. Esse resultado expressa a importância da obtenção de uma biomassa adaptada às altas concentrações de fenol, o que permitiu uma performance estável da desnitrificação, mesmo durante a partida do sistema.

Durante a realização do ciclo de partida foram retiradas amostras do conteúdo do reator ao longo da etapa de alimentação com reação anóxica (12, 24 e 36 horas) para realização de análises de compostos orgânicos semi-voláteis. Os resultados acusaram a presença de nitrofenóis (2 – Nitrofenol e 4 – Nitrofenol) em todas as alíquotas. As concentrações variaram entre 5,0 e 3,2 mg de 2 - NF/L e 2,9 e 2,1 mg de 4 - NF/L.

Queiroz (2006) operou um reator em bateladas sequenciais alimentado com água residuária sintética com a mesma composição utilizada no presente experimento e aplicou a mesma estratégia da presente pesquisa, ou seja, acúmulo de N-NO_2^- ao final de uma etapa aeróbia,

seguida de uma etapa anóxica, utilizando fenol (1000 mg C_6H_5OH/L) como fonte de carbono para a desnitrificação. Porém o pesquisador só realizou análises de nitrofenóis em amostras retiradas de dois ciclos de tratamento. Naquela ocasião, para uma concentração de $N-NO_2^-$ igual a 97,0 mg $N-NO_2^-/L$ na massa líquida do reator, ao final de 24 horas de adição da água residuária com reação anóxica, identificou-se 2,3 mg de 2 - NF /L e 1,4 mg de 4 - NF/L. Por outro lado, as concentrações desses nitrocompostos decaíam ao longo da reação biológica, o que também indicava uma possível biodegradação dos mesmos.

4.4 Instalações experimentais e procedimentos de rotina.

Durante a investigação, foi operado um sistema de lodo ativado em bateladas sequenciais com volume igual a 50 litros. O reator foi construído em chapa de aço inoxidável (espessura de 2 mm) e possuía as seguintes dimensões: 0,35 x 0,35 x 0,40m. A opção pela construção do reator em chapa de aço inoxidável e a não utilização do acrílico como material constituinte, justifica-se pela necessidade de evitar interferências nas análises por CG-MS, uma vez que tanto o acrílico, quanto a resina, utilizada nas emendas das paredes do reator, podem lixiviar compostos orgânicos que sairão no cromatograma, dificultando a identificação dos compostos de interesse. A Figura 6 mostra um esquema do aparato experimental que foi utilizado na presente pesquisa.

Figura 6 – Aparato experimental utilizado ao longo da investigação.

Legenda:

- 1 – Balão de vidro (5 Litros) para o afluente;
- 2 – Bomba peristáltica para lançamento do despejo (Marca Watson- Marlow – Modelo 401-U-D1, 18V, canal único, velocidade máxima de rotação igual a 200 rpm);
- 3 – Sensor de pH (modelo Prominent PHEP 112 – SE) composto por um eletrodo potenciométrico combinado a um eletrodo de referência, encapsulados com vidro, permanentemente mergulhado no conteúdo do reator;
- 4 – Eletrodo combinado de baixa necessidade de manutenção e compensação automática de temperatura para leitura do potencial de oxi-redução no conteúdo do reator (modelo Prominent ORPEP 114 – SR) O eletrodo usa Ag/AgCl como elemento de referência, e estava permanentemente mergulhado no conteúdo do reator.
- 5 – Aquecedor de imersão adquirido de acordo com o volume do reator;
- 6 – Agitador mecânico (Marca Nova Ética – modelo 105 S) com capacidade para homogeneizar 100 Litros de água limpa;
- 7 – Medidor portátil de oxigênio dissolvido (Marca YSI, modelo 55S), com um sensor de membrana. Esse equipamento **não ficava permanentemente imerso no conteúdo do reator**;
- 8 – Sistema de dispersão de ar na massa líquida do reator, constituído de pedras porosas similares às utilizadas em aquários domésticos, presas no fundo do tanque;
- 9 – Compressores de ar eletromagnéticos, potência igual a 20 Watts e vazão de 30 Litros de ar/minuto (Marca Boyu – Modelo AÇQ – 001);
- 11 – Bomba peristáltica para coleta de amostras da massa líquida do reator em intervalos de tempo pré-programados;
- 12 – Timer digital programável;

Ao longo da primeira etapa da investigação (sistema alimentado com o despejo sintético) utilizou-se uma bomba dosadora (marca Prominent, modelo Galla – vazão máxima igual a 2,1 Litros por hora) acoplada ao controlador automático de pH (marca Prominent, modelo D1C). O ajuste desses equipamentos permitia a manutenção do pH da massa líquida do reator na faixa desejada, através da adição automática de uma solução alcalinizante de NaOH (0,15 M). Na segunda etapa, embora a alcalinidade do despejo oriundo da indústria siderúrgica fosse elevada, foi necessária a operação de adição de alcalinizante ao conteúdo do reator. O aparato utilizado e a solução alcalinizante foram idênticos ao da etapa inicial.

Durante a segunda etapa da investigação (reator alimentado com água residuária da coqueria) o experimento foi equipado com um sistema de aquisição de dados integrado (ADS0500 desenvolvido pela *Lynx – Sistemas de Automação Ltda.*) para monitoração e registro dos valores de pH e ORP em tempo real. Os registros dos sinais das variáveis eram transmitidos por um controlador automático de pH e ORP (marca Prominent, modelo D2C) para uma placa de aquisição de dados através de saída analógica e registrados no programa *aqdados7.02*.

As operações rotineiras envolviam as seguintes atividades ao longo dos ciclos de tratamento:

- Limpeza e calibração semanal do sensor de pH utilizando padrões físico-químicos fornecidos pelo fabricante.
- Limpeza e calibração semanal do sensor para leitura do sinal de ORP utilizando a solução de limpeza e calibração fornecida pelo fabricante.
- Limpeza e calibração do medidor de oxigênio dissolvido seguindo a rotina recomendada pelo fabricante, observando a durabilidade e necessidade de substituição da membrana a cada 30 dias. Essa rotina permitiu uma maior precisão das leituras efetuadas.
- Aferição diária da temperatura na massa líquida do reator.
- Aferição da vazão afluenta (etapa de alimentação dos ciclos de tratamento).
- Limpeza semanal das pedras porosas responsáveis pela dispersão do ar no conteúdo do reator com aplicação de solução sulfocrômica e raspagem da película que se forma da superfície das pedras. Essa operação é muito importante para garantir o bom funcionamento do sistema de aeração, evitando a sobrecarga nos pequenos compressores.
- Aferição semanal dos parâmetros de entrada analógica do sistema de aquisição e registro de dados seguindo instruções específicas do fabricante.

4.5 Operação do reator e condução da pesquisa

4.5.1 Primeira Etapa – Reator alimentado com a água residuária sintética

Durante a seqüência cronológica das diferentes fases dos ciclos de tratamento (Figura 7) buscava-se a oxidação do nitrogênio amoniacal com acúmulo sustentado de nitrito (nitritação) ao longo da fase aeróbia dos ciclos e, a subsequente redução do nitrito acumulado a nitrogênio gasoso (desnitritação) utilizando o fenol (única fonte de carbono presente na água residuária sintética) como doador de elétrons durante a reação anóxica. O lançamento do despejo era gradual ao longo de parte da fase anóxica (batelada alimentada), retirando-se amostras (1 litro) em intervalos de tempo pré-definidos para realização de análises específicas (cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas para identificação e quantificação de compostos orgânicos semivoláteis), o que permitia avaliar a presença dos nitrofenóis no conteúdo do reator biológico.

A operação tradicional de um sistema de lodo ativado em bateladas seqüenciais pressupõe a definição de um intervalo de tempo fixo para cada uma das etapas dos ciclos de tratamento. A duração dessas etapas (enchimento com reação, anóxica, aerada, repouso e descarte) foi ajustada durante a pesquisa, e não pré-estabelecida. O tempo destinado a essas reações era condição primordial para alcance da eficiência do tratamento e remoção dos poluentes.

Figura 7 - Seqüência cronológica dos ciclos de tratamento ao longo da primeira etapa.

A fase anóxica do processo, realizada com alimentação e reação concomitante (adição gradual de afluente), marcava o início de um novo ciclo de tratamento. Quando necessário, prolongava-se essa fase de reação anóxica além do tempo destinado à alimentação do sistema visando à redução de toda massa de nitrogênio oxidado a nitrogênio gasoso (desnitrificação). O lançamento gradual do despejo (batelada alimentada) visava minimizar a ocorrência de cargas de choque de fenol sobre a biomassa, bem como avaliar a influência das taxas de aplicação volumétricas ($\text{kg fenol. m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) sobre as taxas de formação dos nitrofenóis.

O volume do afluente aplicado no conteúdo do reator no início dos ciclos de tratamento (V_F), assim como o volume descartado ao final de cada ciclo foi fixado igual a 5,0 (cinco) litros (com exceção dos ciclos 08 a 13, nos quais o volume de afluente foi igual a 10,0 Litros). O volume do conteúdo do reator ao final da operação de descarte do sobrenadante (V_w) variou entre 33 e 40 litros. Essas condições garantiram razões de troca volumétrica V_F/V_w entre 12,5 e 15,5%. Sabe-se que a operação de enchimento pode ser manipulada para controlar a máxima concentração de poluente no início da fase de reação (ARNZ et al., 2000), o que, usualmente, garante certa estabilidade ao processo de tratamento, evitando a ocorrência de fenômenos de inibição devido à toxicidade de compostos recalcitrantes presentes no afluente.

Na prática, significa utilizar o fenômeno de diluição do afluente no conteúdo do reator para não induzir efeitos tóxicos dos poluentes à biomassa. Entretanto, como consequência dessa condição operacional, a cinética do processo de biodegradação dos compostos é controlada pelas concentrações de poluentes ao final da fase de enchimento, além de sofrer a influência das taxas de aplicação volumétricas e da razão de troca volumétrica.

A Tabela 10 mostra as condições operacionais utilizadas ao longo dos ciclos de tratamento da primeira etapa da investigação.

Tabela 10 – Condições operacionais - Etapa da pesquisa conduzida com água residuária sintética.

Ciclos	Fenol afl. g/L	N-NH ₃ afl. g/L	T (°C)	Vol. afluente (Litros)	V ₁	V ₂	V ₃	T ₁	T ₂	T ₃	pH ₁	Q (L/h)	Tx. de aplic. volumétrica (g fenol.L ⁻¹ .h ⁻¹)
Partida	0,99	0,47	31	5	30	30	35	--	36	110	7,9	0,1	0,0028
01	1,02	0,56	30	5	35	35	40	12	36	48	8,3	0,1	0,0026
02	0,98	0,61	29	5	40	35	40	12	24	60	8,3	0,2	0,0049
03	0,99	0,55	23	5	40	35	40	24	48	84	8,3	0,1	0,0025
04*	--	0,43	28	5	40	40	40	48	--	--	8,7	--	---
05	0,92	0,58	15	5	40	35	40	24	48	84	8,3	0,1	0,0023
06	1,01	0,54	15	5	40	35	40	24	48	72	8,2	0,1	0,0025
07*	--	0,59	16	--	40	--	--	--	--	--	8,3	--	---
08	0,95	0,46	29	10	40	30	40	24	48	120	8,3	0,2	0,0048
09	0,96	0,49	27	10	40	30	40	24	12	120	8,3	0,8	0,0192
10	0,94	0,50	29	10	40	30	40	24	24	120	8,2	0,4	0,0094
11	0,91	0,49	30	10	40	30	40	24	36	120	8,3	0,2	0,0046
12	0,93	0,46	30	10	40	30	40	24	12	120	8,3	0,8	0,0186
13	0,92	0,48	31	10	40	30	40	24	24	120	8,2	0,4	0,0092
14	0,95	0,50	27	5	40	40	45	6	12	60	8,4	0,4	0,0084
15	0,22	0,50	26	5	45	28	33	6	12	24	8,2	0,4	0,0027
16	1,00	0,50	26	5	35	40	45	6	12	36	8,2	0,4	0,0089
17	1,10	0,45	26	5	44	39	44	6	12	36	8,3	0,4	0,01
18	0,83	0,48	26	5	42	42	47	6	12	24	8,0	0,4	0,0071

continua

Tabela 10 – (Conclusão)

Ciclos	Fenol afl. g/L	N-NH ₃ afl. g/L	T (°C)	Vol. aflluente (Litros)	V ₁	V ₂	V ₃	T ₁	T ₂	T ₃	pH ₁	Q (L/h)	Tx. de aplic. volumétrica (Kg fenol.m ⁻³ .h ⁻¹)
19	1,16	0,54	33	5	47	40	45	6	12	24	8,2	0,4	0,0103
20	1,22	0,45	34	5	45	39	45	6	12	24	8,3	0,4	0,0108
21	0,92	0,52	34	5	44	36	41	6	12	12	8,2	0,4	0,009
22	0,99	0,52	34	5	41	35	40	6	12	36	8,3	0,4	0,0099
23	0,91	0,52	33	5	40	35	40	6	12	24	7,9	0,4	0,0091
24	1,02	0,50	31	5	40	37	42	6	12	24	8,5	0,4	0,0097
25	1,00	0,50	30	5	42	34	39	6	12	24	8,3	0,4	0,0103
26	1,01	0,48	27	5	39	32	37	6	18	18	8,2	0,4	0,0109
27	0,96	0,49	31	5	37	35	43	6	18	18	8,5	0,4	0,0089
28	0,97	0,49	30	5	43	35	40	6	18	18	8,6	0,4	0,0097

Legenda:

V1 - Volume do reator no início da aeração (Litros)

V2 - Volume do reator no início da reação anóxica (Litros)

V3 - Volume do reator no final da reação anóxica (Litros)

T1 - Tempo destinado à aeração (horas)

T2 - Tempo de alimentação com reação anóxica (horas)

T3 - Tempo total de reação anóxica (horas)

pH₁ – Valor do pH do conteúdo do reator controlado durante o período aeróbio

* Ciclos com problemas durante a fase aeróbia

Devido à ausência de sólidos em suspensão no afluente (água residuária sintética), o único descarte de lodo biológico foi aquele para realização das análises de laboratório.

A Figura 8 mostra um esquema dos pontos de amostragem e parâmetros analisados durante a primeira etapa da pesquisa.

Figura 8 - Esquema dos pontos de amostragem e parâmetros físico-químicos determinados – Primeira etapa – reator alimentado com água residuária sintética.

O pH e a temperatura do conteúdo do reator eram monitorados permanentemente. A leitura da concentração de oxigênio dissolvido na massa líquida do reator durante a etapa aeróbia dos ciclos de tratamento era realizada a cada duas horas.

4.5.2 Segunda Etapa – Reator alimentado com a água residuária da coqueria

A pesquisa prosseguiu com a operação do sistema de lodo ativado (50 litros) em bateladas sequenciais alimentado com a água residuária de coqueria coletada a jusante das unidades de *stripping* da amônia da indústria siderúrgica.

Ao final da primeira etapa da pesquisa (reator alimentado com água residuária sintética) o volume da massa líquida do reator era aproximadamente de 40 Litros. Para realizar a transição entre a primeira e segunda etapa da investigação e conseguir a adaptação da biomassa ao despejo da coqueria, seguiu-se o seguinte procedimento:

1. Descarte de 20 Litros do sobrenadante do tanque de reação, ou seja, o volume da massa líquida do reator foi reduzido para aproximadamente 20 Litros, mas não houve descarte de lodo biológico;
2. Preparou-se uma solução de nitrito de sódio ($\sim 5 \text{ g N-NO}_2/\text{L}$) e realizando os cálculos de balanço de massa, adicionava-se um volume dessa solução de tal maneira a garantir no conteúdo do reator uma concentração próxima de $25 \text{ mg N-NO}_2/\text{L}$;
3. Pesava-se e diluía-se na água residuária industrial o fosfato de potássio bibásico (Tabela 7);
4. O despejo era lançado no reator ao longo de 24 horas ($Q \sim 0,21 \text{ L/hora}$), ou seja, o reator operava como uma batelada alimentada;
5. Ao término dessas 24 horas, coletavam-se amostras do conteúdo do reator e realizavam-se análises de sólidos em suspensão voláteis; nitrito; DQO e DBO;
6. Quando a remoção de N-NO_2^- era maior que 90%, acionava-se o sistema de aeração por cerca de uma hora; desligava-se a aeração e após uma etapa de sedimentação de aproximadamente 30 minutos; realimentava-se o sistema.

Só houve descarte do sobrenadante (~ 5 Litros), quando o volume do conteúdo do reator (**denominado reator principal**) foi próximo de 40 Litros. O único descarte de lodo biológico foi aquele necessário à realização das análises físico-químicas. Considerou-se a biomassa adaptada, quando se observou remoções de N-NO_2^- superiores a 90% ao término de seis ciclos anóxicos sucessivos.

Assim como na primeira etapa da presente pesquisa, a estratégia operacional, utilizada durante a segunda etapa, visava à oxidação de toda carga de amônia do despejo com acúmulo sustentado de nitrito ao final da etapa aeróbia e à remoção da carga orgânica no período

anóxico, ou seja, utilizar os compostos orgânicos biodegradáveis presentes na própria água residuária como fonte de carbono para os microrganismos heterotróficos durante a desnitrificação. Para evitar possíveis cargas de choque e a toxicidade conferida por altas concentrações de nitrito à biomassa heterotrófica, utilizou-se a própria diluição do sistema de tratamento, para tanto manipulando a fração anóxica (batelada alimentada). A Figura 9 mostra as etapas dos ciclos de tratamento.

Figura 9 – Seqüência cronológica dos ciclos de tratamento – Segunda fase – Reator Principal

O volume do afluente aplicado no conteúdo do reator no início dos ciclos de tratamento (V_F), assim como o volume descartado ao final de cada ciclo foi aproximadamente igual a cinco litros. O volume do conteúdo do reator ao final da operação de descarte do sobrenadante (V_w) variou entre 28 e 37 litros. Essas condições garantiram razões de troca volumétrica V_F/V_w entre 13,5 e 18%.

A idade do lodo calculada para cada um dos ciclos de tratamento não deve ser entendida como um parâmetro de projeto, apenas representa o resultado da relação entre a massa de SSV no sistema e aquela descartada com o efluente final; como o volume de lodo biológico retirado do sistema era muito pequeno (amostras para a realização de análises físico-químicas), a idade do lodo é superior à faixa ótima – 50 a 100 dias - recomendada pela EPA (2002) para águas residuárias de coquerias.

A Tabela 11 mostra as principais condições operacionais ao longo dos ciclos de tratamento da segunda fase.

Tabela 11 - Condições operacionais - Etapa da pesquisa conduzida com água residuária da coqueria – Reator Principal

	V ₁ (L)	V ₂ (L)	V ₃ (L)	Q (L/h)	T ₁ (horas)	T ₂ (horas)	T ₃ (horas)	Tx de aplic. volumétrica* kg DQO/m ³ .h	pH ₁	pH ₂	T (°C)	θ _c dias	Alcalinizante adicionado durante a aeração**
Ciclo 01	32	27	32	0,8	24	6	48	0,034	8,1	8,3	26	140	
Ciclo 02	32	30	35	0,8	24	6	48	0,036	8,1	8,1	25	142	
Ciclo 03	35	32	37	0,8	24	6	48	0,037	7,8	8,2	23	133	6800
Ciclo 04	37	32	36	0,8	24	6	48	0,048	8,0	8,3	22	137	12029
Ciclo 05	35	29	33	0,8	24	6	48	0,042	7,9	8,3	25	149	15260
Ciclo 06	33	30	36	0,8	24	6	48	0,044	7,8	8,2	26	119	12461
Ciclo 07	36	35	32	0,8	24	6	48	0,068	7,9	8,3	25	132	11927
Ciclo 08	33	29	34	0,8	24	6	48	0,028	7,9	8,4	27	104	11998
Ciclo 09	31	29	34	0,8	24	6	48	0,042	7,9	8,2	25	94	10028
Ciclo 10	34	28	33	0,8	24	6	48	0,049	7,9	8,1	25	180	16115
Ciclo 11	33	28	33	0,8	24	6	48	0,054	7,8	8,1	26	183	13063
Ciclo 12	33	27	33	0,8	12	6	24	0,036	8,0	8,2	28	135	6049
Ciclo 13	32	32	35	0,8	12	6	24	0,048	8,0	8,3	28	172	8908
Ciclo 14	37	31	36	0,8	12	6	24	0,050	8,0	8,3	28	236	15278
Ciclo 15	36	31	35	0,8	12	6	24	0,045	8,1	8,4	26	175	11802
Ciclo 16	35	30	34	0,8	12	6	24	0,050	8,0	8,3	28	155	7215
Ciclo 17	34	29	34	0,8	12	6	24	0,047	7,8	8,4	31	175	9966
Ciclo 18	34	29	33	0,8	12	6	24	0,055	8,0	8,4	30	182	7274
Ciclo 19	33	28	32	0,8	12	6	24	0,060	8,0	8,4	29	166	12632
Ciclo 20	33	27	32	0,8	12	6	24	0,049	8,1	8,5	26	164	8928
Ciclo 21	34	29	34	0,8	18	6	32	0,047	7,9	8,3	25	172	8333

continua

Tabela 11 – (Conclusão)

	V ₁ (L)	V ₂ (L)	V ₃ (L)	Q (L/h)	T ₁ (horas)	T ₂ (horas)	T ₃ (horas)	Tx de aplic. volumétrica* kg DQO/m ³ .h	pH ₁	pH ₂	T (°C)	θ _c dias	Alcalinizante adicionado durante a aeração**
Ciclo 22	31	27	30	0,8	18	6	32	0,031	7,8	8,2	25	143	7350
Ciclo 23	31	31	35	0,8	18	6	32	0,048	7,9	8,4	26	120	13941
Ciclo 24	35	30	35	0,8	18	6	32	0,040	7,9	8,3	25	158	10513
Ciclo 25	35	29	35	0,8	18	6	32	0,043	8,0	8,5	26	158	10417
Ciclo 26	33	27	32	0,8	18	6	32	0,052	8,0	8,4	28	162	8989
Ciclo 27	32	27	32	0,8	18	6	32	0,040	8,0	8,2	31	154	8060
Ciclo 28	35	30	35	0,8	18	6	32	0,049	8,0	8,3	30	184	9793
Ciclo 29	34	30	33	0,8	18	6	32	0,046	8,0	8,5	30	180	5039
Ciclo 30	32	27	32	0,8	18	6	32	0,044	8,0	8,4	30	169	9356
Ciclo 31	32	28	27	0,8	18	6	32	0,069	8,0	8,3	30	193	8922
Ciclo 32	31	25	28	0,8	18	6	32	0,066	8,1	8,4	33	187	10927
Ciclo 33	30	25	29	0,4	24	12	48	0,021	7,9	8,2	32	167	11055
Ciclo 34	29	29	35	0,4	24	12	48	0,015	7,7	8,2	31	146	11405
Ciclo 35	35	29	34	0,4	24	12	48	0,020	7,8	8,2	30	178	14650
Ciclo 36	34	29	34	0,4	24	12	48	0,019	7,7	8,2	30	152	10492
Ciclo 37	34	29	34	0,4	24	12	48	0,022	7,8	8,4	30	139	14300

Legenda:

T₁ – Tempo destinado à reação aeróbiaT₂ – Tempo destinado ao lançamento do despejoT₃ – Tempo **total** de reação anóxicaV₁ – Volume do conteúdo do reator ao final da aeraçãoV₂ – Volume do conteúdo do reator após o descarteV₃ – Volume do conteúdo do reator ao final da reação anóxicapH₁ – pH do conteúdo do reator ao final da aeraçãopH₂ – pH do conteúdo do reator ao final da reação anóxicaθ_c – Idade do lodo** Massa de CaCO₃ (mg) adicionada ao conteúdo do reator durante a aeração.

A Figura 10 mostra o plano de amostragem e os parâmetros analisados em cada fase dos ciclos de tratamento. Foram coletadas amostras para realização de análises de cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas (CG-MS) com o intuito de identificar os compostos orgânicos presentes no despejo e o destino desses compostos ao longo das diferentes etapas de cada ciclo. Embora essas análises não tivessem o objetivo de quantificar cada composto orgânico, os resultados poderiam contribuir na identificação de quais substâncias, presentes no despejo da coqueria, eram efetivamente removidas durante o processo biológico de tratamento.

Ao longo da reação aeróbia, retiravam-se algumas amostras para realização de análises microbiológicas para quantificação de bactérias nitrificantes.

Figura 10 - Esquema dos pontos de amostragem e parâmetros físico-químicos identificados – Segunda etapa – Reator Principal.

O sobrenadante descartado ao final dos ciclos de tratamento apresentava uma concentração de nitrogênio oxidado (N-NO_x) elevada, uma vez que o descarte era realizado após o período aeróbio do ciclo. Diante do caráter restritivo da legislação brasileira (Resoluções CONAMA 357 e CONAMA 397) faz-se necessária a redução da concentração de nitrogênio oxidado presente no sobrenadante do reator biológico. Para tanto, foi conduzido um tratamento complementar em um outro reator anóxico (**denominado reator de polimento**), também operado em bateladas (Figura 11) e alimentado com o efluente final do primeiro sistema e etanol como fonte de carbono para os microrganismos desnitrificantes.

Figura 11 – Sequência cronológica das fases de tratamento conduzidas no reator biológico de polimento.

Preparava-se previamente uma solução de etanol (0,17 M). O sobrenadante retirado do reator principal (~ 5 Litros) era lançado no reator de polimento, juntamente com um volume da solução de etanol, calculado de tal maneira a garantir uma relação $DQO/N-NO_2^-$ reduzido próxima a 6,0. Teoricamente, são necessárias 4,8 mg DQO/ mg $N-NO_2^-$ reduzido. Quantificando a DQO da solução de etanol preparada, e respeitando a relação $DQO/N-NO_2^-$ reduzido adotada, determinava-se o volume da solução necessário para o alcance da desnitrificação. Após a utilização, a solução de etanol era descartada e novamente preparada a cada novo ciclo de tratamento.

Como a quantidade de matéria orgânica, adicionada ao conteúdo do reator de polimento, era, teoricamente, superior ao requerido para desnitrificação, adotou-se um curto período aeróbio

após a redução do N-NO_2^- . Essa etapa aeróbia visava à oxidação da matéria orgânica que, eventualmente, não fosse consumida durante a desnitrificação e deveria conferir uma melhor sedimentabilidade ao lodo, implicando em uma melhor qualidade do efluente final do processo.

O reator para polimento final (25 x 25 x 40 cm – volume igual a 25 Litros) e era equipado com um agitador mecânico (marca Nova Ética – modelo 103 S), além de um termômetro de mercúrio para leitura da temperatura no conteúdo do reator. Para realização da etapa aeróbia, utilizaram-se bombas de aquário e pedras porosas para difusão do oxigênio na massa líquida. A Figura 12 mostra a sequência de coleta de amostras e os parâmetros físico-químicos analisados ao longo dos ciclos de remoção no reator de polimento.

Figura 12 - Pontos de amostragem e parâmetros físico-químicos – Segunda etapa – Reator de Polimento.

A Tabela 12 mostra as principais condições aplicadas durante a operação do reator de polimento.

Tabela 12 - Condições operacionais - Etapa da pesquisa conduzida com água residuária da coqueria – Reator de Polimento.

	V ₁ (L)	V ₂ (L)	T ₁ (horas)	T ₂ (horas)	Relação <u>DQO adicionada*</u> N-NO ₂ ⁻ afluyente	pH ₁	pH ₂	T (°C)	θ _c dias
Ciclo 12	9,6	5	4	1	6,4	8,3	8,7	26	32
Ciclo 13	10,2	5	4	1	6,1	8,1	8,7	25	32
Ciclo 14	9,8	5	4	1	6,7	8,0	8,6	25	35
Ciclo 15	10,3	5	4	1	6,9	8,2	8,8	26	26
Ciclo 16	10,0	5	4	1	6,3	8,1	8,7	31	30
Ciclo 17	9,9	5	4	1	6,4	8,1	8,7	30	30
Ciclo 18	9,4	5	4	1	6,6	8,0	8,6	29	29
Ciclo 19	9,6	5	4	1	6,7	8,0	8,6	30	35
Ciclo 20	9,9	5	4	1	6,3	8,2	8,8	30	25
Ciclo 21	10,1	5	1	1	6,2	8,3	8,8	30	31
Ciclo 22	10,2	5	4	1	6,5	8,2	8,5	31	40
Ciclo 23	10,3	5	4	1	6,4	8,1	8,6	31	30
Ciclo 24	10,3	5	4	1	6,3	8,1	8,7	29	34
Ciclo 25	10,0	5	4	1	6,4	8,1	8,7	25	40
Ciclo 26	9,8	5	4	1	6,6	8,1	8,6	26	29
Ciclo 27	9,6	5	4	1	6,4	8,0	8,5	29	29
Ciclo 28	9,8	5	4	1	6,3	8,0	8,5	29	31
Ciclo 29	10,0	5	4	1	6,5	8,3	8,8	30	25
Ciclo 30	10,4	5	4	1	6,3	8,3	8,8	30	28
Ciclo 31	10,2	5	4	1	6,8	8,2	8,6	25	22
Ciclo 32	10,3	5	4	1	6,7	8,1	8,7	26	24

continua

Tabela 12 – (Conclusão)

	V ₁ (L)	V ₂ (L)	T ₁ (horas)	T ₂ (horas)	Relação <u>DQO adicionada*</u> N-NO ₂ ⁻ afluyente	pH ₁	pH ₂	T (°C)	θ _c dias
Ciclo 33	9,9	5	6	1	6,4	8,2	8,7	28	34
Ciclo 34	9,7	5	6	1	6,3	8,1	8,8	25	25
Ciclo 35	10	5	6	1	6,5	8,0	8,5	25	26
Ciclo 36	9,7	5	6	1	6,5	8,1	8,6	26	30
Ciclo 37	9,6	5	6	1	6,6	8,2	8,8	30	30

OBS: Idade do lodo calculada. Não houve controle da idade do lodo durante a operação do reator.

Legenda:

V₁ – Volume do conteúdo do reator no início da reação anóxica

V₂ - Volume de afluyente ao reator de polimento

T₁ - Tempo total de reação anóxica

T₂ – Tempo de aeração

pH₁ – pH do conteúdo do reator no início da reação anóxica

pH₂ - pH do conteúdo do reator ao final da reação anóxica

pH₂ - pH do conteúdo do reator ao final da reação anóxica

θ_c – Idade do lodo

* DQO complementar fornecida pela solução de etanol.

4.6 Técnicas analíticas aplicadas durante a condução da pesquisa

4.6.1 Parâmetros Físico-químicos

As análises físico-químicas (1ª e 2ª etapas da investigação) foram realizadas em conformidade com o *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 2005) nas dependências do laboratório de saneamento da Escola Politécnica da USP, com exceção das análises de carbono orgânico total, que foram conduzidas no laboratório semi-industrial do Departamento de Engenharia Química da EPUSP. As técnicas analíticas estão descritas na Tabela 13.

Tabela 13 –Técnicas analíticas aplicadas ao longo da investigação.

PARÂMETROS	DESCRIÇÃO	MÉTODOLOGIA
COT	Método de oxidação com persulfato de sódio aquecido	5310 C
DBO _{5,20°C}	DBO de 5 dias a 20°C.	5200 B
DQO	Refluxo aberto	5220 B
Nitrogênio Total Kjedal	Método Macro-Kjeldhal	4500 -N _{org}
Nitrogênio Amoniacal	Destilação seguida de titulação potenciométrica	4500 N-NH ₃
Nitrito ¹	Espectrofotométrico com leitura em comprimento de onda igual a 543 nm	4500 NO ₂ ⁻
Nitrato ^{1,3}	Espectrofotométrico com leitura em comprimento de onda igual a 543 nm precedido de redução em coluna de cádmio	4500 NO ₃ ⁻ I
Alcalinidade	Titulação potenciométrica	2320 B
Tiocianato ¹	Espectrofotométrico com leitura em comprimento de onda igual a 460 nm	4500 CN ⁻ M
Sólidos em Suspensão	Gravimétrico	2540 D e 2540 E
Compostos Fenólicos	Espectrofotométrico direto com leitura em comprimento de onda igual a 500 nm	5530
Compostos Fenólicos	Extração com clorofórmio	5530 C

1 – Imediatamente após a coleta as amostras eram filtradas em membrana de diâmetro de poro = 0,45 µm;

2 – Imediatamente após a coleta para realização das análises de DBO_{5,20°C} foi acrescentada solução de 2-cloro-6-triclorometilpiridina (composto inibidor da nitrificação);

3 – Redução automatizada em equipamento tipo FIA (*Flow injection analysis*).

4.6.2 Análises de compostos orgânicos através de CG-MS

Precedendo as análises de CG-MS, tanto durante a primeira fase, quanto na segunda etapa da pesquisa, extraíram-se os compostos orgânicos da matriz aquosa através do método USEPA SW-846 3510C. O extrato obtido era então concentrado em equipamento Kuderna-Danish em banho-maria a 70°C, até volume final igual a dois mililitros.

A seguir, o extrato era injetado no conjunto CG-MS da SHIMADZU equipado com um cromatógrafo gasoso (GC 17A); espectrômetro de massa (QP 5050A) e coluna ALTECH – AT 50 – 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm - *Heliflex Cap*. A temperatura inicial de injeção foi igual a 60°C (1 minuto) até uma temperatura final de 280°C permanecendo nessa temperatura por 15 minutos (rampa de 20°C/minuto).

Embora a análise de cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa seja adequada para determinação do fenol, nas recomendações do método analítico empregado, a USEPA adverte que a operação de *clean up* pode ocasionar a baixa recuperação do fenol e 2,4 – dimetilfenol, recomendando a aplicação de técnica analítica complementar. Dessa maneira, durante a fase da pesquisa conduzida com água residuária sintética, para a quantificação do fenol utilizou-se a análise fotométrica direta precedida de destilação, com a absorbância lida em comprimento de onda igual a 500 nm.

4.6.3 Análises microbiológicas para quantificação das bactérias nitrificantes.

Foram realizadas algumas análises de identificação da atividade e quantificação de bactérias nitrificantes através da técnica de tubos múltiplos descrita no *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 2005) método 9245-B.

O princípio do método aplicado é o crescimento seletivo das bactérias oxidantes de amônia (BOA) e bactérias oxidantes de nitrito (BON) em meios de cultura específicos, seguido de reação colorimétrica para identificação da atividade bacteriana e quantificação estatística do número mais provável de organismos (NMP/mL).

O meio de cultura específico para bactérias oxidantes de amônia foi preparado através da dissolução da seguinte quantidade de reagentes em um litro de água desionizada: 0,04 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; 0,50 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0,20 g de KH_2PO_4 ; 0,04 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,0005 g de

EDTA; 0,0005 de vermelho de fenol. Após o ajuste do pH (7,8 a 8,1) com solução de NaOH (0,15 M) o meio de cultura era esterilizado a 121°C por 30 minutos em autoclave.

Para o preparo do meio de cultura das bactérias oxidantes de nitrito, dissolveu-se 0,1875 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; 1,5 g de KHCO_3 ; 0,5 g de K_2HPO_4 ; 0,5 g KH_2PO_4 ; 0,1875 g NaCl; 0,0125 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,01 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em um litro de água desionizada. Depois do ajuste do pH (7,8 a 8,1) com solução de NaOH (0,15 M) o meio de cultura era esterilizado através do mesmo procedimento utilizado para as BOA.

Além do meio de cultura preparavam-se três reagentes específicos para realização dos testes:

Reagente A – Dissolução de 0,5 g de Sulfanilamida em 100 mL de solução de HCl (2,4 M). Após essa etapa, diluía-se 19,8 mL dessa solução em 100 mL de água desionizada.

Reagente B - Dissolução de 0,3 g de N,N dimetil-1-naftilamina em 100 mL de solução de HCl (0,12 M). Após essa etapa, diluía-se 19,8 mL dessa solução em 100 mL de água desionizada.

Reagente C – Dissolução de 0,05 g de difenilamina em 25 mL de H_2SO_4 concentrado.

As amostras (50 mL) foram coletadas do conteúdo do reator em frascos escuros estéreis (frascos de DBO) ao final de cada ciclo de tratamento. Após a coleta, realizavam-se cinco diluições decimais com 10 tubos para cada diluição. Os tubos continham 10 mL do meio de cultura específico para cada mL da diluição realizada. Os tubos foram incubados a 28°C por 25 dias para BOA e 25°C por 25 dias para BON no escuro. Controles positivos e brancos foram preparados adicionando: 500 μL de amostras de lodo biológico proveniente de um sistema de lodo ativado com nitrificação plena e 500 μL de água desionizada esterilizada.

Para a identificação da atividade e estimativa da quantidade de BOA, após o período de incubação, retiravam-se duas alíquotas de 0,1 mL de cada tubo. Adicionava-se uma gota do reagente A na 1ª alíquota e, em seguida, uma gota do reagente B. Os tubos que desenvolveram cor de rosa eram marcados como positivos. Naqueles tubos que não desenvolveram cor de rosa, testava-se a segunda alíquota adicionando uma gota do reagente C. Os tubos que desenvolviam coloração azul, após a adição do reagente C, eram considerados positivos. Tubos que foram negativo para N,N dimetil-1-naftilamina mas positivo para difenilamina indicavam que a nitrificação completa (nitratação) havia ocorrido. Dessa maneira era possível quantificar tanto as BOA, quanto as BON.

4.7 Cálculos Estatísticos

Durante a presente pesquisa, a medida da associação entre algumas variáveis foi realizada através do cálculo do coeficiente de correlação de *Spearman* (r_s) que constitui uma alternativa não paramétrica para o coeficiente de correlação de *Pearson* (WALL, 1986). Esse teste estatístico leva em consideração os números de ordem (*rank*) dos pares (X,Y) das variáveis envolvidas e não tem exigência do conhecimento da distribuição da variável na população, devendo ser aplicado quando nenhuma das variáveis em análise tem distribuição normal.

O coeficiente de correlação de *Spearman* é adimensional; situa-se no intervalo $-1 \leq r_s \leq 1$, sendo calculado pela expressão:

$$r_s = 1 - \frac{6 \times \sum_{i=1}^N d_i^2}{N^3 - N} \quad (04)$$

Onde:

d_i = nº de ordem de x_i – nº de ordem de y_i (Diferença entre os números de ordem das observações);

Existindo observações empatadas, o coeficiente é corrigido e calculado através da expressão:

$$r_{s(c)} = \frac{\frac{N^3 - N}{6} - \sum_{i=1}^N d_i^2 - \sum u_x - \sum u_y}{\sqrt{\left(\frac{N^3 - N}{6} - 2 \times \sum u_x\right) \times \left(\frac{N^3 - N}{6} - 2 \times \sum u_y\right)}} \quad (05)$$

onde:

$\sum u_x = \frac{\sum_{i=1}^m u_{xi}^3 - u_{xi}}{12} \rightarrow$ é a soma do número de observações com números de ordem das observações da variável X empatadas

$\sum u_y = \frac{\sum_{i=1}^m u_{yi}^3 - u_{yi}}{12} \rightarrow$ é a soma do número de observações com números de ordem das observações da variável Y empatadas

A partir do cálculo, compara-se o valor de r_s calculado com o valor de r_s crítico (tabelado); se r_s é maior que r_s crítico então a X e Y estão correlacionadas.

4.8 Cálculo da constante da velocidade de reação para um reator operado como batelada alimentada.

Durante a primeira etapa da presente pesquisa, a aplicação do despejo sintético no conteúdo do reator era gradual ao longo do tempo de reação anóxica. Essa estratégia operacional visava, sobretudo, evitar cargas de choque do fenol sobre a biomassa desnitrificante. Após o enchimento, a massa líquida do reator continuava sob condições anóxicas até que as concentrações de nitrito, quantificadas em alíquotas retiradas do conteúdo do reator, fossem inferiores a 1,0 mg N-NO₂⁻/L.

Para o ajuste do modelo cinético da desnitrificação aos perfis temporais das concentrações de nitrito duas condições precisavam ser observadas:

1. Durante o enchimento com reação anóxica, o tempo de lançamento do afluente não pode ser desprezado, quando comparado ao tempo total de reação, ou seja, durante os cálculos de balanço de massa, precisa-se considerar a variação de volume do reator, que por sua vez, operava como uma batelada alimentada;
2. Ao final da alimentação, conhecendo-se as concentrações de nitrito no conteúdo do reator, pode-se ajustar o modelo cinético considerando a operação como uma batelada típica.

Aos perfis temporais de remoção de nitrito, obtidos durante a primeira etapa da presente investigação, foram ajustados o modelo cinético de ordem zero e de primeira ordem.

As variáveis envolvidas, nos cálculos de balanço de massa em um reator operado como batelada, são:

C_a = Concentração da espécie química no conteúdo do reator em qualquer instante

C_{sr} = Concentração residual da espécie química (Tempo $\rightarrow \infty$).

Q – Vazão de alimentação do reator.

C_{af} – Concentração da espécie química no afluente.

K – Constante aparente da velocidade da reação (tempo⁻¹)

Para a desnitrificação, quando consideramos o Tempo $\rightarrow \infty$, pode-se admitir que as concentrações residuais de fenol e de nitrito são iguais a zero. Portanto, para realização do ajuste do modelo cinético na presente pesquisa $C_{sr} = 0$.

4.8.1 Balanço de massa em um reator operado como batelada alimentada.

Considerando a reação de ordem zero, a velocidade da reação independe da concentração da espécie química no meio, dessa maneira:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = Q \quad (06)$$

$$\frac{\partial(Ca..V)}{\partial t} = Q(Caf - Ca) - rs.V \quad (07)$$

$rs = K$ (Reação de ordem zero); logo:

$$\frac{\partial Ca}{\partial t} = \frac{Q}{V}(Caf - Ca) - K;$$

Como a concentração de $N-NO_2^-$ no afluente é igual a zero, então:

$$\frac{\partial Ca}{\partial t} = \frac{Q}{V}(Ca) - K \quad (08)$$

Por outro lado, considerando a reação de primeira ordem e a vazão de alimentação do reator constante, então:

$rs = K(Ca - C_{sr})$; admitindo $C_{sr} = 0$, tem-se

$$\frac{\partial(Ca..V)}{\partial t} = Q(Caf - Ca) - K(Ca - C_{sr}).V \quad (09)$$

Aplicando a solução numérica de Euler:

$$t^{i+1} = t^i + \Delta t \quad (t - \text{Tempo})$$

$$V^{i+1} = V^i + \Delta V \quad (V - \text{Volume do reator})$$

$$Ca^{i+1} = Ca^i + \Delta t \cdot \left(\frac{Q}{V} \cdot (Caf - Ca) - K(Ca) \right)$$

Os dados de concentração de nitrito obtidos ao longo do tempo, bem como os outros parâmetros necessários para o cálculo da constante aparente de primeira ordem (K) foram ajustados ao modelo não linear correspondente à equação 09, aplicando uma ferramenta de iteração matemática desenvolvida e aplicada por Novaes (2008).

O ajuste do modelo cinético teórico aos dados experimentais obtidos foi realizado através do método de Newton.

4.8.2 Balanço de massa em um reator operado como batelada típica.

Após o enchimento, $Q = 0$ e, portanto:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = 0$$

Aplicando essas condições à equação 07, tem-se:

$$\frac{\partial(Ca.V)}{\partial t} = r_s.V \quad (10)$$

Considerando

$r_s = K(Ca - C_{sr})$; admitindo $C_{sr} = 0$, então:

$$\frac{\partial Ca}{\partial t} V = -K(Ca.V) \quad (11)$$

onde:

C_a = Concentração da espécie química no conteúdo reator em qualquer instante

K – Constante aparente da velocidade da reação

V – Volume do reator após o enchimento

Desenvolvendo e organizando as variáveis da equação 10, tem-se:

$$\frac{\partial Ca}{Ca} = -K(\partial t) \quad (12)$$

Integrando entre limites conhecidos, tem-se:

$$\int_{Ca_0}^{Ca} \frac{\partial Ca}{Ca} = -\int_{t_0}^t K.\partial t \quad (13)$$

$$\ln \frac{C_a}{C_{a_0}} = -K(t - t_0) \quad (14)$$

$$\frac{C_a}{C_{a_0}} = e^{-K(t-t_0)} \quad (15)$$

onde:

C_{a0} - Concentração da espécie química no conteúdo reator no início da reação

C_a - Concentração da espécie química no conteúdo do reator em qualquer instante

K – Constante aparente da velocidade da reação (tempo^{-1})

t - Tempo

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Primeira Etapa – Reator alimentado com a água residuária sintética

5.1.1 Ciclo de partida do sistema de tratamento

Para a partida do sistema de tratamento (ver item 4.3) a adição de uma solução contendo nitrito de sódio ao conteúdo do reator criou um ambiente anóxico com concentração de nitrito igual a 127 mg N-NO₂⁻/L. Desse ponto, a adição gradual da água residuária sintética forneceu a matéria orgânica necessária à desnitrificação biológica. Ao término da reação anóxica, a remoção de N-NO₂⁻ atingiu 94%, o que evidencia a importância da obtenção de uma biomassa adaptada para a partida de sistemas de tratamento biológico alimentados com águas residuárias de composição complexa.

5.1.2 Acúmulo de nitrito ao final da Fase Aeróbia dos Ciclos de Remoção

Não houve descarte do sobrenadante entre o final da fase anóxica do ciclo de partida e o início da fase aeróbia do primeiro ciclo de tratamento. A etapa aeróbia foi conduzida com o pH da massa líquida do reator mantido próximo a 8,3; esse valor havia sido definido por Queiroz (2006) como ótimo para a oxidação do nitrogênio amoniacal com acúmulo sustentado de N-NO₂⁻. Ao final de **doze horas** com fornecimento de oxigênio (~2,5 mg O₂/L), a nitrificação mostrou-se bastante estável, resultado evidenciado pela eficiência de remoção de N-NH₃ (97,5%) e pela relação obtida entre a massa de N-NO₂⁻ e de nitrogênio oxidado (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) igual a 0,96.

O bom desempenho dos microrganismos oxidantes de amônia manteve-se ao longo da etapa aeróbia do segundo e terceiro ciclos de tratamento. As taxas de nitrificação volumétricas foram respectivamente iguais a 0,13 (kg N-NH₃/m³.dia) e 0,07 (kg N-NH₃/m³.dia).

Merece registro o aumento do tempo necessário à oxidação do nitrogênio amoniacal no terceiro ciclo (24 horas) enquanto nos ciclos 01 e 02, ao final de 12 horas aeróbias, não se

detectou N-NH_3 na massa líquida do reator. Por outro lado, essa maior demanda de tempo para nitrificação, poderia estar associada com o impacto do fenol sobre a biomassa nitrificante. Problemas para calibração do eletrodo de pH prejudicaram a etapa de nitrificação ao longo do ciclo 04. O controlador automático de pH acusou uma leitura errônea e acionou a bomba dosadora de solução alcalinizante permitindo uma excessiva adição da solução de NaOH. Essa operação elevou o pH da massa líquida para valores próximos a 8,7, o que causou a volatilização de parte da carga de nitrogênio amoniacal.

Ao longo da realização do quinto e sexto ciclos de tratamento, o termostato acoplado ao aquecedor de imersão apresentou defeito e devido a uma frente fria na cidade de São Paulo ao longo daquela semana, a temperatura na massa líquida do reator esteve próxima aos 15°C . Apesar do processo não demonstrar desequilíbrio quanto às eficiências de remoção de N-NH_3 , foi observado um decréscimo da taxa de nitrificação volumétrica ($0,05 \text{ kg N-NH}_3/\text{m}^3.\text{dia}$) evidenciando, portanto, a influência da temperatura sobre o processo de nitrificação. Essa influência da temperatura sobre as taxas de oxidação da amônia é um resultado citado por pesquisas anteriores, conduzidas tanto com esgoto doméstico, quanto com diferentes águas residuárias industriais. (BALMELLE et al., 1992; CAMPOS et al., 1999; VAN HAANDEL e MARAIS, 1999; DOMBROSKI, 2003; DANIEL, 2005; AUN, 2007).

A partir do sétimo ciclo de tratamento, aumentou-se a carga volumétrica de amônia e fenol afluente ao sistema de tratamento. Os ciclos passaram a ser conduzidos com a introdução de dez litros de despejo sintético no conteúdo do reator biológico, objetivando, principalmente, avaliar a formação dos nitrofenóis.

Logo no início da operação com aplicação de dez litros de despejo sintético, o termostato que controlava a temperatura na massa líquida do reator apresentou defeito e a etapa aeróbia foi conduzida com temperatura próxima a 16°C . Foram necessárias 72 horas de aeração, ao final das quais, a remoção de amônia atingiu 80% e a taxa de nitrificação volumétrica foi igual a $0,02 \text{ kg N-NH}_3/\text{m}^3.\text{dia}$.

Para a condução do ciclo 08, substituiu-se o termostato e a temperatura da massa líquida do reator foi ajustada para valores próximos a 25°C . Ao final de 24 horas de aeração (concentração de OD $\sim 3,0 \text{ mg O}_2/\text{L}$), a eficiência de remoção da amônia atingiu 100% com um acúmulo sustentado de N-NO_2^- evidenciado pela relação $\text{N-NO}_2^-/(\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$ igual a 0,96. A taxa de nitrificação volumétrica ($0,11 \text{ kg N-NH}_3/\text{m}^3.\text{dia}$) apresentou valor coerente com aqueles encontrados nos ciclos operados com cinco litros de afluente. A Figura 13 mostra os valores dessas taxas em função da temperatura na massa líquida do reator, e as

eficiências de remoção de N-NH_3 alcançadas ao longo dos ciclos de tratamento da primeira etapa da pesquisa.

Figura 13 - (a) Taxas volumétricas de remoção de N-NH_3 em função da temperatura no conteúdo do reator durante a 1ª etapa da pesquisa. (b) Eficiências de remoção de N-NH_3 ao longo dos ciclos de tratamento durante a 1ª etapa da pesquisa (Concentração afluente entre 450 a 610 mg N/L).

A partir dos dados experimentais obtidos (Figura 13a) pode-se estimar a influência da temperatura sobre as taxas de nitrificação utilizando a lei de *Van't Hoff – Arrhenius* (equação 16).

$$\frac{\partial(\ln Taxa)}{\partial T} = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T^2} \quad (16)$$

Onde:

T – Temperatura absoluta em graus Kelvin

E – energia de ativação

R – constante dos gases

Integrando a equação 16 e lançando em gráfico o $\ln(\text{taxa})$ contra $\frac{1}{T}$, o coeficiente angular da reta obtida é numericamente igual a $\frac{-E}{R}$.

Realizando os cálculos, obtêm-se:

$$\frac{-E}{R} = -4025,7; \text{ então:}$$

$$\text{Para } T_1 = 15^\circ\text{C} (288 \text{ K}) \text{ e } T_2 = 34^\circ\text{C} (307 \text{ K}) \rightarrow \theta = e^{4026 / ((288) \cdot (307))}; \text{ logo}$$

$$\theta (\text{Coeficiente de Arrhenius}) = 1,047$$

Ainda que o inóculo para a partida do sistema de tratamento tenha sido oriundo de um sistema de lodo ativado concebido para oxidação total do nitrogênio amoniacal (remoção via nitrato), desde o primeiro ciclo de tratamento da presente pesquisa, foi possível observar o acúmulo sustentado de nitrito ao final do período aeróbio.

Trabalhos sobre novas tecnologias para remoção de N-NH_3 reportam diferentes estratégias para o alcance do acúmulo sustentado de nitrito em sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias.

Alguns pesquisadores (HELMER et al., 2001; MULDER et al., 2001; VAN KEMPEN et al., 2001; FUX et al., 2002; TOH et al., 2002; DAPENA-MORA et al., 2006; GUT et al., 2006; GUSTAVSSON et al., 2008) alcançaram sucesso na inibição da oxidação do nitrito a nitrato, mantendo a temperatura do conteúdo dos reatores em valores próximos a 35°C e operando os sistemas com idades do lodo inferiores a 3 dias (Processo SHARON). Outros enaltecem o papel da limitação do fornecimento de oxigênio ($\text{OD} \sim 0,5 \text{ mg O}_2/\text{L}$) para a supressão da atividade das bactérias oxidantes de nitrito (HANAKI et al., 1990; GARRIDO et al., 1996; RHEE et al., 1997; JOO et al., 2000; GEE e KIM, 2004; LI et al., 2004; WYFFELS et al., 2004; MOSQUERA-CORRAL et al., 2005).

Como a idade do lodo era alta (próxima de 150 dias); a temperatura nem sempre esteve na faixa ($T \sim 35^\circ\text{C}$) considerada inibitória aos microrganismos oxidantes de N-NO_2^- (PHILIPS et al., 2002) e, também, não houve limitação do fornecimento de oxigênio à biomassa, o mecanismo predominante de inibição da atividade das bactérias que oxidam nitrito a nitrato, durante a presente pesquisa, foi a toxicidade conferida pela amônia livre.

Anthonisen et al., (1976) concluíram que concentrações de amônia livre entre 0,1 e 10,0 mg NH_3/L inibiram a oxidação do nitrito a nitrato. Por outro lado, esses mesmos pesquisadores apontaram que concentrações de amônia livre superiores a 10,0 mg NH_3/L inibiam todo o processo de nitrificação.

Ao longo dos 13 primeiros ciclos de remoção, o pH foi controlado pela adição automática de uma solução de NaOH (0,15 M) entre 7,9 e 8,3. Essa faixa de trabalho resultou em concentrações de amônia livre no conteúdo do reator entre 2,3 e 21,2 mg NH_3/L . Concentrações superiores a 10 mg NH_3/L não causaram efeitos deletérios sobre o processo de nitrificação. A Figura 14 mostra a distribuição das relações $\text{N-NO}_2^- / (\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$ calculadas com os valores desses parâmetros obtidos ao final da etapa aeróbia dos ciclos de tratamento e, as concentrações de amônia livre no início e no final da aeração ao longo da primeira etapa da pesquisa.

Outras pesquisas (TURK e MAVINIC, 1989; CAMPOS et al., 1999; BAE et al., 2002; AKERMAN, 2005; DANIEL, 2005; QUEIROZ, 2006; DOSTA, 2007; SILVA, 2009) apontam sucesso na remoção de N-NH_3 via nitrito mesmo com concentrações de amônia superiores ao valor limite determinado por Anthonisen et al. (1976). Porém, todos os trabalhos apontam a necessidade de adaptação dos microrganismos a essas concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal.

Figura 14 - (a) Relação entre as espécies oxidadas de nitrogênio ao final da fase aeróbia dos ciclos de tratamento durante a 1ª etapa da pesquisa. (b) Concentrações de amônia livre no início e final da fase aeróbia dos ciclos de tratamento durante a 1ª etapa da pesquisa.

Após o 13º ciclo de tratamento, a realização de uma reforma nas instalações do laboratório de saneamento da EPUSP, acarretou a paralisação das atividades de pesquisa por cerca de 30 dias. Após a retomada dos trabalhos, a remoção de nitrogênio amoniacal atingiu 100%, porém não foi possível observar o acúmulo de N-NO_2^- ao final da aeração. Mesmo com o pH na massa líquida sustentado em valor próximo a 8,3; a relação $\text{N-NO}_2^- / (\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$ atingiu apenas 17%.

Esse fato deixou os pesquisadores bastante preocupados, pois, pela primeira vez, não se registrou o acúmulo de N-NO_2^- na massa líquida do reator, o que poderia indicar uma adaptação das bactérias nitratantes à toxicidade conferida pelas concentrações de amônia livre. Entretanto, decidiu-se manter as condições e observar o comportamento ao longo dos

ciclos subseqüentes, pois o registro do predomínio do nitrato na massa líquida do reator também constituiria registro importante para o avanço das pesquisas.

Com a retomada das atividades e exposição das bactérias nitratantes às concentrações de amônia livre, consideradas tóxicas para seu metabolismo (Anthonisen et al., 1976), voltou a ocorrer uma redução gradativa da oxidação do nitrito a nitrato, o que ficou claro com a seqüência dos trabalhos, pois nos ciclos posteriores a relação $N-NO_2^- / (N-NO_2^- + N-NO_3^-)$ não foi inferior a 88%, para valores de pH superiores a 7,9 e temperatura do conteúdo do reator variando entre 17 e 34°C.

A Tabela 14 mostra os principais resultados da fase aeróbia dos ciclos de tratamento conduzidos com a água residuária sintética. Estes resultados referem-se à oxidação do nitrogênio amoniacal e ao acúmulo de $N-NO_2^-$ (nitritação) ao final da aeração. As concentrações de compostos fenólicos (substâncias que reagem com 4 – aminoantipirina) foram sempre inferiores a 0,5 mg C_6H_5OH/L ao final da aeração.

Tabela 14 – Resultados da fase **aeróbia** dos ciclos de remoção – Etapa 01 – Reator alimentado com água residuária sintética.

Ciclo	N-NH ₃ aflluente (mgN/L)	Remoção de N-NH ₃ (%)	Relação $\frac{N-NO_2^-}{N-NO_2^- + N-NO_3^-}$ (%) Final da aeração	Taxa específica de nitritação (kg N-NH ₃ / kg SSV.dia)	Taxa de nitritação volumétrica (kg N-NH ₃ / m ³ .dia)	Amônia Livre (mg NH ₃ /L) Início da aeração	Amônia Livre (mg NH ₃ /L) Final da aeração
Ciclo 01	562	97	95	0,06	0,13	11,1	0,3
Ciclo 02	608	92	99	0,06	0,13	11,6	1,0
Ciclo 03	551	97	92	0,04	0,07	8,2	0,2
Ciclo 04	Problemas com o controlador automático de pH						
Ciclo 05	584	91	96	0,03	0,05	3,2	0,3
Ciclo 06	543	100	95	0,03	0,07	3,6	0,0
Ciclo 07	Problemas com a temperatura						
Ciclo 08	463	100	91	0,06	0,11	16,9	0,0
Ciclo 09	492	100	91	0,06	0,11	15,7	0,0
Ciclo 10	503	99	98	0,06	0,12	15,6	0,1
Ciclo 11	486	96	64	0,05	0,10	18,4	0,8
Ciclo 12	461	98	95	0,06	0,11	18,9	0,4
Ciclo 13	483	98	76	0,06	0,11	16,8	0,4
PARALISAÇÃO DAS ATIVIDADES POR APROXIMADAMENTE 30 DIAS							
Ciclo 14	504	100	17	0,08	0,11	0,0	0,00
Ciclo 15	504	100	54	0,06	--	19,5	0,0
Ciclo 16	503	100	71	0,01	0,06	3,3	0,0
Ciclo 17	448	100	91	0,05	0,11	5,7	0,0

continua

Tabela 14 – (Conclusão)

Ciclo	N-NH ₃ afluente (mgN/L)	Remoção de N-NH ₃ (%)	Relação $\frac{\text{N-NO}_2^-}{\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-}$ Final da aeração	Taxa específica de nitritação (kg N-NH ₃ / kg SSV.dia)	Taxa de nitritação volumétrica (kg N-NH ₃ / m ³ .dia)	Amônia Livre (mg NH ₃ /L) Início da aeração ¹	Amônia Livre (mg NH ₃ /L) Final da aeração ¹
Ciclo 18	476	100	96	0,04	0,09	5,9	0,0
Ciclo 19	541	100	94	0,06	0,11	3,9	0,0
Ciclo 20	454	100	91	0,11	0,11	9,2	0,0
Ciclo 21	525	100	99	0,07	0,09	9,5	0,0
Ciclo 22	515	100	90	0,07	0,12	10,3	0,0
Ciclo 23	515	100	94	0,08	0,11	11,9	0,0
Ciclo 24	502	94	100	0,06	0,11	5,0	0,3
Ciclo 25	504	96	93	0,07	0,12	16,4	0,6
Ciclo 26	476	100	89	0,07	0,11	9,4	0,0
Ciclo 27	487	93	96	0,03	0,05	3,2	0,2
Ciclo 28	493	100	99	0,04	0,08	8,9	0,0

Legenda:

1 – Concentração calculada de acordo com Anthonisen et al. (1976).

5.1.3 Desnitrificação biológica aplicando fenol como fonte de carbono

A obtenção de uma biomassa bem adaptada à utilização do fenol como fonte de carbono mostrou-se fundamental para o bom desempenho da desnitrificação, mesmo no início dos trabalhos. Ao final da etapa anóxica do primeiro ciclo de tratamento, a remoção de N-NO_2^- atingiu 98%. A alimentação ocorreu ao longo de 36 horas (75% do tempo destinado à reação anóxica). A taxa específica de desnitrificação foi igual a 0,01 ($\text{kg N-NO}_2^- / \text{kg SSV} \cdot \text{dia}$) e a relação $\text{Fenol}_{\text{removido}} / (\text{N-NO}_2^-)_{\text{reduzido}}$ ao final da etapa anóxica foi de 1,8.

Com exceção daqueles ciclos que apresentaram problemas operacionais tais como: problemas de controle do pH ou da temperatura no conteúdo do reator e do ciclo 15, no qual a concentração de fenol na água residuária foi igual a 220 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH/L}$ devido a um erro de dosagem, as excelentes remoções de nitrito (Tabela 15), ao final da reação anóxica, demonstram a aplicabilidade do fenol como fonte de carbono para os microrganismos desnitrificantes.

Normalmente, quantifica-se a matéria orgânica utilizada pelos microrganismos heterotróficos durante a desnitrificação, em termos de $\text{DQO}_{\text{removida}} / (\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)_{\text{reduzido}}$, entretanto, as análises de DQO (método refluxo aberto) em alíquotas retiradas do conteúdo do reator apresentaram resultados erráticos. Esse fenômeno já havia sido reportado por Queiroz (2006) e Aun (2007) que operaram sistemas biológicos de tratamento alimentados com a água residuária sintética de composição similar à da presente pesquisa.

A DQO não é um bom parâmetro para medir a matéria orgânica presente na água residuária sintética, pois ela sofre interferência significativa da presença concomitante de altas concentrações de nitrogênio amoniacal e cloretos, Fe^{+2} e Mn^{+2} . Essa interferência é bem conhecida e documentada na literatura (SHAW, 1951; STENGER e VAN HALL, 1967; KIM, 1989; SU et al., 2001; KYLEFORS et al., 2003; AQUINO et al., 2006).

A própria característica da pesquisa, buscando o acúmulo de N-NO_2^- , durante a fase aeróbia dos ciclos de tratamento, e sua remoção adicionando, durante a etapa anóxica, uma água residuária sintética constituída predominantemente por fenol e NH_4Cl , possivelmente, contribuiu para a obtenção de valores discrepantes nas análises de DQO, já que a dissociação do NH_4Cl em meio aquoso libera altas concentrações de Cl^- e NH_4^+ .

Entretanto, como o fenol era a única fonte de carbono presente na água residuária sintética, pode-se avaliar o consumo de matéria orgânica durante a desnitrificação através da relação $\text{Fenol}_{\text{removido}} / (\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)_{\text{removido}}$, utilizando $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ para representar a composição celular dos organismos heterotróficos desnitrificantes (reação 17).

Comparando a média dos valores obtidos (1,3 mg Fenol_{removido} / mg (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻)_{reduzido}) com aquele preconizado na reação 17 (1,0 g N-NO₂⁻ requer 1,58 g Fenol), constata-se que o valor obtido durante a presente pesquisa aproxima-se do valor teórico.

A Tabela 15 mostra os principais resultados obtidos durante a fase anóxica dos ciclos de tratamento, ao longo da etapa da pesquisa conduzida com água residuária sintética. Devido à predominância do nitrito ao final da fase aeróbia, as taxas de remoção de nitrogênio oxidado estão expressas como taxas de desnitrificação.

Tabela 15 – Resultados da fase **anóxica** dos ciclos de remoção – Etapa 01 – Reator alimentado com água residuária sintética.

Ciclo	Fenol afluente (mg/L)	Remoção de Fenol Final da reação (%)	Remoção de (N-NO ₂ ⁻ + N-NO ₃ ⁻) Final da reação (%)	Taxa específica de desnitrificação (kg N-NO ₂ ⁻ / kg SSV.dia)	Taxa de desnitrificação volumétrica (kg N-NO ₂ ⁻ / m ³ .dia)	Relação <u>mg Fenol</u> ¹ mg (N-NO ₂ ⁻ + N-NO ₃ ⁻)	Relação A/M kg Fenol/kg SSV.dia
Partida	990	80	93	0,01	0,02	1,1	0,03
Ciclo 01	1024	37	63	0,01	0,01	1,6	0,04
Ciclo 02	983	61	100	0,01	0,02	1,3	0,06
Ciclo 03	996	63	100	0,01	0,02	1,3	0,03
Ciclo 04	Problemas com o controlador automático de pH						
Ciclo 05	922	58	95	0,01	0,01	1,8	0,03
Ciclo 06	1014	45	70	0,01	0,01	1,4	0,03
Ciclo 07	Problemas com a temperatura						
Ciclo 08	946	51	99	0,01	0,01	1,7	0,06
Ciclo 09	962	65	100	0,01	0,02	1,5	0,24
Ciclo 10	941	33	100	0,01	0,02	0,9	0,12
Ciclo 11	913	32	100	0,01	0,01	1,5	0,08
Ciclo 12	933	39	100	0,01	0,02	1,2	0,23
Ciclo 13	917	46	100	0,01	0,01	1,7	0,11
PARALISAÇÃO DAS ATIVIDADES POR APROXIMADAMENTE 30 DIAS							
Ciclo 14	953	100	98	0,01	0,01	3,1	0,09
Ciclo 15	219	97	54	0,01	0,01	2,8	0,03
Ciclo 16	1003	47	86	0,02	0,02	1,3	0,09
Ciclo 17	1098	55	99	0,01	0,03	1,5	0,07

continua

Tabela 15 – (Conclusão)

Ciclo	Fenol afluente (mg/L)	Remoção Fenol Final da reação (%)	Remoção de (N-NO ₂ ⁻ + N-NO ₃ ⁻) Final da reação (%)	Taxa específica de desnitritação (kg N-NO ₂ ⁻ / kg SSV.dia)	Taxa de desnitritação volumétrica (kg N-NO ₂ ⁻ / m ³ .dia)	Relação <u>mg Fenol</u> ¹ mg (N-NO ₂ ⁻ + N-NO ₃ ⁻)	Relação A/M kg Fenol/kg SSV.dia
Ciclo 18	830	56	100	0,03	0,04	1,0	0,06
Ciclo 19	1163	45	100	0,06*	0,05*	1,0	0,18*
Ciclo 20	1216	48	100	0,04	0,04	1,4	0,13
Ciclo 21	922	54	99	0,04	0,10	1,0	0,09
Ciclo 22	986	54	100	0,03	0,03	1,1	0,12
Ciclo 23	910	50	100	0,03	0,05	1,1	0,09
Ciclo 24	1022	56	100	0,04	0,05	1,2	0,09
Ciclo 25	1001	56	100	0,04	0,05	1,2	0,12
Ciclo 26	1015	52	100	0,04	0,06	1,3	0,10
Ciclo 27	963	51	100	0,04	0,06	1,1	0,07
Ciclo 28	975	46	100	0,04	0,06	1,1	0,08

Legenda:

1 – Calculada ao final da reação anóxica, expressa a quantidade de matéria orgânica (Fenol) consumida durante a desnitritação;

* - Concentração de Sólidos em suspensão voláteis no conteúdo do reator igual a 830 mg SSV/L (provavelmente causada por algum erro analítico)

Os resultados obtidos, durante a investigação, apontam que para o processo de desnitrificação utilizando fenol como fonte de carbono mostrar-se estável e aplicável sob a ótica da engenharia, algumas condições precisam ser respeitadas. Taxas de aplicação volumétricas superiores a 0,02 kg Fenol/m³.hora (durante a reação anóxica) resultaram em tempos de reação anóxica maiores que 80 horas, na maioria dos ciclos de tratamento operados com essa condição, o que dificulta a aplicação prática do processo para águas residuárias com altas concentrações de fenol e nitrogênio amoniacal.

Entretanto, observou-se que taxas de aplicação volumétricas mais conservadoras estavam relacionadas a um menor tempo de reação anóxica, ou seja, a aplicação do afluente ao longo de maior parte do tempo destinado a reação, favorece o alcance de taxas específicas de desnitrificação (kg N-NO₂⁻/kg SSV.dia) mais elevadas (Figura 15). Portanto, a operação do sistema como uma batelada alimentada mostrou-se uma estratégia primordial para o alcance de elevadas eficiências de remoção do fenol e nitrogênio oxidado em um intervalo de tempo (< 24 horas) mais condizente com a finalidade prática.

Figura 15 – Relação entre as taxas de aplicação volumétricas de fenol e taxas específicas de desnitrificação ao longo da etapa anóxica dos ciclos de tratamento (20°C < T < 34°C).

Realizando o cálculo do coeficiente de correlação de Spearman, chega-se a um $|r_{sc}| = 0,4134$. Esse valor é maior que $r_{\text{crítico}} = 0,336$ (valor tabelado) para N= 25 observações e nível de significância de 5%. A partir do teste estatístico, conclui-se que existe correlação significativa entre as taxas de aplicação volumétricas (kg fenol/m³.hora) e as taxas específicas de desnitrificação.

A influência da taxa de aplicação volumétrica ($\text{kg Fenol/m}^3\text{hora}$) sobre o desempenho da desnitrificação, também pode ser confirmada através dos cálculos das constantes da velocidade de desnitrificação.

Para o modo de operação como batelada alimentada, a cinética do processo de biodegradação é controlada pelas concentrações dos poluentes ao final da fase de enchimento, além de sofrer a influência das taxas de aplicação volumétricas e da razão de troca volumétrica (relação entre o volume de afluente e o volume do conteúdo do reator).

A Figura 16 mostra os valores das concentrações de nitrito em função do tempo, para alíquotas retiradas da massa líquida do reator durante a desnitrificação nos ciclos de tratamento ao longo da primeira etapa da presente pesquisa para a realização dos cálculos das velocidades de reação.

Figura 16 - Variação das concentrações temporais de nitrito ao longo das fases anóxicas dos ciclos de tratamento durante a primeira etapa da investigação. a); b) e c) – Ciclos conduzidos antes da reforma do Laboratório de Saneamento da EPUSP – d); e) e f) Ciclos conduzidos após a reforma do Laboratório de Saneamento da EPUSP.

Observando os perfis temporais das concentrações de nitrito, partiu-se para o ajuste do modelo cinético para a batelada alimentada. Os cálculos permitiram concluir que, durante a alimentação, a desnitrificação aplicando fenol como fonte de carbono ajusta-se a um modelo cinético de ordem zero e, após a alimentação, a reação de desnitrificação ajusta-se ao modelo cinético de primeira ordem.

As exceções foram os ciclos 09 e 12 nos quais, as concentrações de nitrofenóis foram próximas de 20 mg/L e, pôde-se observar que o ajuste dos perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ajustaram-se ao modelo cinético de primeira ordem. A Tabela 16 mostra as constantes das velocidades das reações.

Tabela 16 – Constantes da velocidade das reações de consumo do fenol em ambiente anóxico e da desnitrificação.

Ciclo	Temp (°C)	Constate da velocidade de desnitrificação durante a alimentação		Constate da velocidade de desnitrificação após a alimentação		2 – NF (mg/L)	4 – NF (mg/L)	Taxa de aplicação volumétrica (g Fenol.L ⁻¹ .h ⁻¹)
		K ₁ (hora ⁻¹)	R ²	K ₂ (hora ⁻¹)	R ²			
ALIMENTAÇÃO DURANTE – 24 HORAS								
02	29	0,0217	0,9814	0,0613	0,9996	4,0	4,2	0,0049
10	29	0,0097	0,9643	0,0370	0,9727	14,1	10,7	0,0094
13	31	0,0104	0,9565	0,0325	0,9936	10,7	11,7	0,0092
ALIMENTAÇÃO DURANTE 48 HORAS								
03	28	0,0357	0,9167	0,0024	0,9941	1,1	1,4	0,0025
04	Problemas com o controlador automático de pH							
05	15	0,0279	0,9760	0,0158	0,9899	1,2	1,3	0,0023
06	15	0,0782	0,9510	--	--	0,5	0,4	0,0025
07	Problemas com a temperatura							
08	29	0,0243	0,9894	0,0584	0,9906	5,5	4,0	0,0048
11	28	0,0332	0,9713	0,0163	0,9847	0,8	1,0	0,0025
ALIMENTAÇÃO DURANTE 12 HORAS								
09	27	--	--	0,0353	0,9269	21,6	27,8	0,0192
12	30	--	--	0,0191	0,9435	19,3	20,1	0,0186
continua								

continua

Tabela 16 – (Conclusão)

Ciclo	Temp (°C)	Constate da velocidade de desnitrificação durante a alimentação		Constate da velocidade de desnitrificação após a alimentação		2 – NF (mg/L)	4 – NF (mg/L)	Taxa de aplicação volumétrica (g Fenol.L ⁻¹ .h ⁻¹)
		K ₁	R ²	K ₂ (hora ⁻¹)	R ²			
REFORMA DO LABORATÓRIO								
Alimentação durante 33% do tempo de reação (12 horas de alimentação e 36 horas de reação anóxica)								
14				Predominância de Nitrato ao final do período aeróbio				
15				Predominância de Nitrato ao final do período aeróbio				
16	26	0,0674	0,9786	--	--	0,6	0,4	0,0089
17	26	0,0978	0,9944	0,0892	0,9086	--	--	0,0100
22	34	0,0355	0,9862	0,0644	0,9575	0,3	0,7	0,0099
Alimentação durante 50% do tempo de reação (12 horas de alimentação e 24 horas de reação anóxica)								
18	26	0,0664	0,9249	--	--	--	--	0,0071
19	33	0,0817	0,9961	--	--	0,4	0,6	0,0103
20	34	0,0877	0,9720	--	--	--	--	0,0108
23	33	0,1246	0,9862	--	--	0,5	0,5	0,0091
24	31	0,1253	0,9941	--	--	0,3	0,3	0,0097
25	30	0,0954	0,9827	--	--	0,4	0,4	0,0103
Alimentação durante 100% do tempo de reação (18 horas de alimentação e 18 horas de reação anóxica)								
26	27	0,1194	0,9827	--	--	n.d.	n.d.	0,0109
27	31	0,1006	0,9574	--	--	n.d.	n.d.	0,0089
28	30	0,0914	0,9503	--	--	n.d.	n.d.	0,0097

obs: Concentrações de 2 e 4 – NF ao final da alimentação

Antes da paralisação das atividades (aproximadamente 30 dias) para realização de uma reforma nas instalações do laboratório de saneamento da EPUSP, foram realizados 13 ciclos de tratamento, nos quais as condições de operação variaram bastante, pois se buscava, prioritariamente, avaliar as condições de formação dos nitrofenóis.

Os perfis temporais das concentrações de nitrito foram, inicialmente, ajustados ao modelo cinético de ordem zero, pois as elevadas concentrações de N-NO₂⁻ no conteúdo do reator, no início da desnitrificação, provavelmente, resultariam em taxa de desnitrificação independentes das concentrações de N-NO₂⁻ no meio líquido. Entretanto, o ajuste dos perfis temporais das

concentrações, ao modelo cinético de ordem zero de um reator operado como batelada alimentada, resultou em valores das constantes de reação elevados ($\sim 3,0$) e bastante discrepantes dos valores usualmente encontrados em sistemas biológicos desnitrificantes.

A explicação para a ocorrência dessa discrepância, pode ser a própria reação química de formação dos nitrofenóis, pois essa reação é quase instantânea para as condições de operação utilizadas na presente pesquisa (pH elevado) e, dessa maneira, a taxa de desnitrificação calculada, na verdade, corresponderia à taxa de reação química entre o fenol e o nitrito. Porém, a confirmação dessa hipótese necessitaria de coleta de alíquotas do conteúdo do reator, em intervalos de tempo muito curtos (da ordem de minutos) o que, para os propósitos da presente pesquisa, era inviável.

Observando os dados da Tabela 16, comparando as constantes de velocidade de desnitrificação, durante a alimentação (K_1), dos ciclos realizados antes da reforma do laboratório, pode-se constatar que, maiores concentrações de 2 e 4 – NF no conteúdo do reator estão associadas à menores velocidades de desnitrificação, por exemplo, no ciclo 10, as concentrações de 2 e 4 – NF, ao final da alimentação foram iguais a 14,1 e 10,7 mg/L, respectivamente, enquanto K_1 , para esse ciclo, foi igual a $0,0097 \text{ hora}^{-1}$; por outro lado, no ciclo 03, as concentrações de 2 e 4 – NF foram inferiores a 1,5 mg/L e K_1 foi igual a $0,0357 \text{ hora}^{-1}$.

Os perfis temporais das concentrações de nitrito ao longo dos ciclos 09 e 12 (Figura 16), nos quais as concentrações de 2 e 4 – NF foram da ordem de 20 mg/L, revela que durante a alimentação não houve redução da concentração de N-NO_2^- . Esse fato permite inferir que, para aqueles ciclos, nos quais houve formação de 2 – NF e 4 – NF, parte da quantidade de nitrito encontra-se quimicamente ligada ao anel aromático e os microrganismos heterotróficos precisam quebrar as ligações químicas, liberando o nitrito no meio líquido, para que, então, ocorra a desnitrificação. Esse “desvio” da rota metabólica tradicional, certamente, contribui para que na presença de 2 e 4 – NF a desnitrificação seja mais lenta.

Por outro lado, para os ciclos de tratamento realizados após a reforma do laboratório, as taxas de aplicação volumétricas foram inferiores a $0,02 \text{ kg Fenol/m}^3.\text{hora}$ e merece destaque a estabilidade operacional alcançada. Entre os ciclos 18 e 28, foi possível remover 90% da massa de N-NO_2^- presente no conteúdo do reator, durante a etapa de alimentação com reação. Por isso, a Tabela 16 não mostra os valores de K_2 para esses ciclos.

Comparando os valores de K_1 dos ciclos realizados após a reforma do laboratório com àqueles obtidos com taxas de aplicação volumétricas superiores a $0,02 \text{ kg Fenol/m}^3.\text{hora}$, constata-se que para concentrações de 2 – NF e 4 – NF inferiores a 0,5 mg/L no conteúdo do reator, a desnitrificação ocorre à uma taxa, aproximadamente, duas vezes superior. Provavelmente, esse

fato está associado com a disponibilidade do aceptor de elétrons (N-NO_2^-) no meio líquido nesses ciclos, sem a necessidade de quebra da ligação química no anel aromático para liberação do nitrito, como ocorria naqueles ciclos com concentrações de nitrofenóis superiores a 1,0 mg/L.

Ao final da reação anóxica dos ciclos de tratamento, havia uma quantidade de fenol, na massa líquida do reator, que não havia sido utilizada pelos microrganismos desnitrificantes. Considerando a sequência cronológica dos ciclos de tratamento, após o período anóxico, acionava-se a aeração para promoção da nitrificação. As análises de compostos fenólicos, ao final da fase aeróbia, apontaram concentrações inferiores a 0,5 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH/L}$. Portanto, esses resultados evidenciam uma remoção do fenol excedente, ao longo da fase aeróbia, sem detrimento da oxidação do nitrogênio amoniacal.

Kim et al (2007), operando um reator de lodo ativado em bateladas sequenciais alimentado com despejo de coqueria, concluíram que concentrações de fenol próximas de 200 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH/L}$ no conteúdo do reator inibiram completamente a nitrificação em todas as faixas de temperatura (20 a 35°C.). Durante a presente investigação, concentrações de fenol até 160 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH/L}$ na massa líquida do reator não causaram inibição da atividade das bactérias oxidantes de amônia para temperaturas no conteúdo do reator entre 17 e 34°C.

Porém, a comparação de concentrações consideradas inibidoras, deve ser realizada com cuidado, pois pode ocorrer uma adaptação da biomassa e remoção dos efeitos inibidores do processo (MORITA, 1993).

A Tabela 17 mostra os resultados da remoção do fenol ao longo das diferentes fases dos ciclos de tratamento.

Tabela 17 – Remoção de fenol ao longo dos ciclos de tratamento – Etapa 01 - Reator alimentado com água residuária sintética.

Ciclo	Concentração de fenol afluente (mg/L)	Remoção de Fenol (%) Fase anóxica	Remoção de Fenol (%) Fase aeróbia	Remoção de Fenol (%) Ciclo	Taxa específica de remoção de Fenol Fase anóxica ¹	Taxa específica de remoção de Fenol Fase aeróbia ¹	Taxa volumétrica de remoção de Fenol Fase anóxica ²	Taxa volumétrica de remoção de Fenol Fase aeróbia ²
Partida	990	80	20	100	0,008	0,018	0,025	0,058
Ciclo 01	1024	37	63	100	0,010	0,069	0,024	0,161
Ciclo 02	983	61	39	100	0,014	0,022	0,030	0,048
Ciclo 03	996	63	37	100	0,012	0,012	0,022	0,023
Ciclo 04	Problemas com o controlador automático de pH							
Ciclo 05	922	58	42	100	0,010	0,026	0,019	0,048
Ciclo 06	1014	45	55	100	0,009	0,032	0,019	--
Ciclo 07	Problemas com a temperatura							
Ciclo 08	946	51	49	100	0,013	0,063	0,024	0,116
Ciclo 09	962	65	35	100	0,016	0,043	0,031	0,085
Ciclo 10	941	33	67	100	0,008	0,079	0,015	0,158
Ciclo 11	913	32	68	100	0,008	0,081	0,015	0,156
Ciclo 12	933	39	61	100	0,009	0,072	0,018	0,143
Ciclo 13	917	46	54	100	0,010	--	0,021	--
PARALISAÇÃO DAS ATIVIDADES POR APROXIMADAMENTE 30 DIAS								
Ciclo 14	953	100	--	100	0,031	--	0,042	--
Ciclo 15	219	97	--	100	0,026	--	0,032	--
Ciclo 16	1003	47	53	100	0,026	0,084	0,035	0,120

continua

Tabela 17 – (Conclusão)

Ciclo	Concentração de fenol afluente (mg/L)	Remoção de Fenol (%) Fase anóxica	Remoção de Fenol (%) Fase aeróbia	Remoção de Fenol (%) Ciclo	Taxa específica de remoção de Fenol Fase anóxica ¹	Taxa específica de remoção de Fenol Fase aeróbia ¹	Taxa volumétrica de remoção de Fenol Fase anóxica ²	Taxa volumétrica de remoção de Fenol Fase aeróbia ²
Ciclo 17	1098	55	45	100	0,023	0,043	0,046	0,116
Ciclo 18	830	56	44	100	0,033	0,089	0,050	0,076
Ciclo 19	1163	45	55	100	0,071	0,172	0,059	0,142
Ciclo 20	1216	48	52	100	0,055	0,081	0,065	0,143
Ciclo 21	921	54	46	100	0,086	0,079	0,121	0,104
Ciclo 22	986	54	46	100	0,038	0,098	0,044	0,114
Ciclo 23	910	50	50	100	0,037	0,073	0,057	0,115
Ciclo 24	1022	56	44	100	0,045	0,070	0,068	0,105
Ciclo 25	1001	56	44	100	0,057	0,050	0,072	0,057
Ciclo 26	1015	52	48	100	0,058	0,052	0,094	0,087
Ciclo 27	963	51	49	100	0,038	0,041	0,077	0,074
Ciclo 28	975	46	54	100	0,043	--	0,074	--

Legenda:

1 – kg C₆H₅OH / kg SSV.dia2 - kg C₆H₅OH / m³.dia

Aun (2001), realizando testes em bateladas para observar a utilização do fenol como fonte de carbono durante a desnitrificação via nitrato, havia relacionado a inibição do processo com a relação alimento/microrganismo (A/M) empregada. Ao final daquela investigação, os resultados indicavam que relações A/M superiores a 0,10 kg Fenol/ kg SSV. dia eram responsáveis pela inibição da desnitrificação. Por outro lado, ao longo da primeira fase da presente pesquisa, mesmo com relações A/M da ordem de 0,03 kg Fenol/ kg SSV. dia eram necessárias 120 horas anóxicas para redução da massa de nitrito. Portanto, é provável que outros fatores, além das taxas de aplicação volumétricas e da razão alimento microrganismo exerçam influência sobre o processo.

Os resultados das análises de CG-MS em alíquotas retiradas do conteúdo do reator, ao longo da etapa anóxica, acusaram a presença de 2 e 4 – nitrofenol. A existência desses compostos ou de algum subproduto da sua biodegradação ou da própria degradação do fenol poderia, de alguma maneira, conferir toxicidade aos microrganismos heterotróficos desnitrificantes. Portanto, fazia-se necessária uma investigação mais detalhada sobre a formação e impacto da presença desses nitrofenóis sobre a desnitrificação biológica; bem como sobre a possibilidade de remoção biológica desses compostos em ambiente anóxico.

5.1.4 Formação e impacto da presença de nitrofenóis (NF) sobre a desnitrificação.

As coletas de amostras para análises de CG-MS, visando quantificar nitrofenóis, iniciaram no segundo ciclo de tratamento. O sistema havia sido alimentado durante 24 horas e, a primeira observação relevante, foi a identificação de 4,0 mg/L de 2 – NF e 4,2 mg /L de 4 –NF ao final de 12 horas anóxicas com alimentação.

Para a mesma etapa do terceiro ciclo, a vazão de alimentação do reator foi reduzida à metade e houve uma diminuição da concentração dos nitrofenóis (1,1 mg/L de 2 - NF e 1,2 mg/L de 4 - NF). Esses resultados, embora preliminares, apontavam que a taxa de formação desses compostos no sistema de tratamento, provavelmente, estava relacionada com a concentração de nitrito e fenol presente no meio.

Outra constatação interessante era que ao final de 12 horas anóxicas, as eficiências de remoção de fenol e nitrito, ao longo do segundo ciclo, eram 12% e 16% respectivamente. Para o mesmo intervalo de tempo, durante o ciclo 03, essas eficiências eram iguais a 57% para N-NO₂ e 68% para o fenol (considerando a massa de fenol aplicada até aquele instante).

Embora a corroboração desses resultados necessitasse de uma maior quantidade de dados, aparentemente, 2 e 4 nitrofenóis em concentrações próximas a 4,0 mg/L já apresentavam impacto negativo sobre a biomassa heterotrófica. Porém, ao final do tempo de reação anóxica (ciclo 02 = 60 horas e ciclo 03 = 84 horas) as eficiências de remoção de N-NO_2^- foram próximas de 100%, indicando que a presença desses compostos não implicava na inibição irreversível da desnitrificação.

O quarto ciclo de tratamento foi marcado pela elevação excessiva do pH no conteúdo do reator, o que causou volatilização da maior parte do nitrogênio amoniacal. Os ciclos 05 e 06 foram operados com a mesma taxa de aplicação volumétrica ($\text{kg fenol/m}^3\cdot\text{hora}$) do ciclo 03 e, as concentrações de 2 e 4 – NF, ao longo da etapa anóxica, também, apresentaram valores muito parecidos com aqueles encontrados nas amostras do terceiro ciclo (1,2 mg/L de 2 – NF e 1,2 mg/L de 4 – NF durante o ciclo 05 e 0,5 mg de 2 – NF/L e 0,4 de mg 4 – NF /L ao longo do ciclo 06).

A partir do sétimo ciclo de tratamento, aumentou-se a carga de amônia e fenol afluente ao sistema de tratamento. Essa alteração visou, sobretudo, buscar uma relação entre a formação dos nitrofenóis e as concentrações de N-NO_2^- e fenol no meio líquido, além de avaliar o impacto da presença dos nitrocompostos sobre a desnitrificação. Foram operados 13 ciclos de remoção até a paralisação (aproximadamente 30 dias) das atividades devido à reforma do laboratório de saneamento da EPUSP.

Após a paralisação, optou-se por operar o sistema sob condições mais conservadoras. Durante os quinze ciclos subseqüentes, as taxas de aplicação volumétrica foram sempre menores ou iguais a $0,01 \text{ kg C}_6\text{H}_5\text{OH/m}^3\cdot\text{h}$. O tempo destinado à alimentação foi igual a 12 horas anóxicas (alimentação com reação) ao longo de doze ciclos. Ao longo dos três últimos ciclos, a alimentação do sistema ocorreu durante dezoito horas anóxicas (batelada alimentada).

A Tabela 18 mostra os resultados das análises de nitrofenóis em alíquotas retiradas do conteúdo do reator.

Tabela 18 – Resultados das análises de 2 e 4 – NF ao longo da etapa anóxica dos ciclos de tratamento

Ciclo	Tx de aplic. volumétrica (Kg fenol/m ³ .h)	Tempo de Alim. (horas)	N-NO ₂ Início do anóxico (mg)	2 – NF (mg/L)				4 – NF (mg/L)			
				Horas anóxicas				Horas anóxicas			
				12	24	36	48	12	24	36	48
02	0,041	24	2319	--	4,0	3,3	1,7		4,2	1,9	1,8
03	0,021	48	2474	1,0	1,1	--	--	1,2	1,4	--	--
05	0,019	48	1600	0,9	1,2	0,5	--	1,3	1,2	0,7	--
06	0,021	48	2385	--	0,5	0,1	--	--	0,4	0,1	--
08	0,020	48	3114	3,3	5,5	5,0	0,1	2,4	4,0	2,6	n.d.
09	0,080	12	3346	21,6	11,6	6,6	3,8	27,8	11,8	4,9	4,1
10	0,039	24	3515	8,42	14,1	8,9	8,0	6,41	10,7	4,9	5,0
11	0,025	36	3038	4,82	6,34	4,3	2,0	4,58	4,87	5,2	2,1
12	0,080	12	3115	19,3	16,4	6,9	7,0	20,1	15,8	5,3	5,7
13	0,039	24	3093	10,7	8,93	6,1	5,4	11,7	5,4	8,8	5,9
23*	0,010	12	1831	0,5	--	--	--	0,5	--	--	--
24*	0,010	12	1982	0,3	--	--	--	0,3	--	--	--
25*	0,011	12	1829	0,4	--	--	--	0,4	--	--	--
26**	0,008	18	1670	--	n.d.	--	--	--	n.d.	--	--
27**	0,006	18	1992	--	n.d.	--	--	--	n.d.	--	--
28**	0,007	18	1749	--	n.d.	--	--	--	n.d.	--	--

Legenda:

* alimentação ao longo de 50% do tempo de reação

** alimentação ao longo de 100% do tempo de reação (18 horas), ao final das quais, não foram detectados 2 e 4 – NF na massa líquida do reator.

n. d. – Não detectável

A melhor estratégia operacional foi aquela aplicada ao longo dos ciclos 26; 27 e 28. Ao final de 18 horas anóxicas além da redução de toda massa de nitrogênio oxidado, não foram detectados 2 e 4 – NF no conteúdo do reator.

Por outro lado, analisando a influência da presença dos nitrofenóis sobre a redução biológica do nitrito, utilizando os valores das taxas específicas de desnitrificação (Tabela 15), constata-se que ao longo dos ciclos 23; 24 e 25 essas taxas apresentaram valores similares aos dos ciclos 26; 27 e 28 (~ 0,04 kg N-NO₂/kg SSV.dia) embora houvessem 2 – NF e 4 – NF em amostras retiradas do conteúdo do reator. Esses resultados confirmam os indícios, registrados durante o cálculo das constantes cinéticas, de que concentrações de 2 – NF e 4 – NF menores que 0,5

mg/L não causaram impacto sobre o processo de desnitrificação utilizando fenol como fonte de carbono.

Vale ressaltar que, ao longo do ciclo 06, as concentrações de 2 – nitrofenol e 4 – nitrofenol também foram inferiores a 0,5 mg/L e o valor da taxa de desnitrificação específica foi consideravelmente menor (0,01 kg N-NO₂/kg SSV.dia), porém a temperatura na massa líquida do reator esteve próxima a 15°C., portanto, é provável que a diminuição do metabolismo dos microrganismos envolvidos na desnitrificação, durante aquele ciclo, estivesse associada à temperatura mais baixa no conteúdo do reator e não à inibição causada pelos nitrofenóis.

Observando os dados da Tabela 18, é possível concluir que a introdução rápida do fenol na massa líquida do reator (maior taxa de aplicação volumétrica) favorece a reação química de nitrificação dos fenóis em detrimento da reação biológica de desnitrificação. Essa constatação pode ser corroborada pela relação encontrada entre as taxas de aplicação volumétrica (kg fenol/m³.hora) e as concentrações de 2 – NF e 4 – NF identificadas ao longo dos ciclos de tratamento e mostradas pela Figura 17.

Figura 17 - Concentrações de 2 – nitrofenol e 4 – nitrofenol em função da taxa de aplicação volumétrica (kg fenol/m³.hora) identificadas em amostras retiradas do conteúdo do reator biológico ao longo das etapas anóxicas dos ciclos de tratamento.

Entretanto, a formação dos nitrofenóis, no conteúdo do reator, só ocorre devido à presença abundante do nucleófilo (espécie química contendo um par de elétrons desemparelhados), nesse caso o NO₂⁻. Portanto, é preciso buscar uma relação entre a concentração de N-NO₂⁻ no meio líquido; a taxa de aplicação volumétrica de fenol e as concentrações de 2 e 4 – NF.

Realizando uma análise de regressão múltipla utilizando o programa MiniTab 15, considerando a taxa de aplicação volumétrica e a massa de nitrito no conteúdo do reator como variáveis independentes, e 2 – NF e 4 – NF variáveis dependentes, foi possível obter uma relação entre 4 – nitrofenol, nitrito e taxa de aplicação volumétrica expressa por:

$$4\text{-NF} = -24,5 - 257 \cdot \text{Taxa} + 1,16 \text{ N-NO}_2^- \quad (10)$$

A aderência ao modelo foi avaliada pelo método dos mínimos quadrados, resultando em $R^2 = 0,957$.

Por outro lado, aplicando a mesma metodologia para o 2 – Nitrofenol obteve-se a expressão:

$$2\text{ – NF} = 2128 - 7158 \text{ Taxa} + 2,25 \text{ N-NO}_2^- \quad (11)$$

mas, R^2 foi igual a 0,344, o que não confere significado ao ajuste aplicado.

Quanto ao mecanismo de formação dos nitrofenóis, a constatação que a condição abiótica primordial para o alcance sustentado de nitrito na massa líquida do reator, ao longo da etapa aeróbia dos ciclos, era a manutenção de valores de pH próximos a 8,3 (mesmo durante a etapa anóxica, o pH nunca apresentava valores inferiores a 7,8) permite concluir que a condição alcalina do meio líquido, associada às baixíssimas concentrações de ácido nitroso¹ (HNO_2) no conteúdo do reator ($< 5,46 \times 10^{-3} \text{ mg HNO}_2/\text{L}$) não forneciam as condições para a geração do íon nitrônio e, portanto, durante a presente investigação, certamente, outros mecanismos foram responsáveis pela nitração do fenol.

Alguns trabalhos apontam que reações de fotólise do NO_2^- pela incidência da radiação UV, em uma reação controlada apenas pela taxa de difusão, formam o radical dióxido de nitrogênio ($\bullet\text{NO}_2$), que por sua vez promove a nitração de uma variedade de compostos orgânicos, incluindo o fenol (VIONE et al., 2002; MINERO et al., 2007). Durante a realização da presente pesquisa, os ciclos de tratamento foram conduzidos nas dependências do laboratório de saneamento da Escola Politécnica da USP, portanto, livres da incidência direta da luz solar e sem a influência significativa de nenhuma fonte artificial de radiação UV, o que permite concluir que não ocorreu a geração de dióxido de nitrogênio através da fotólise do nitrito, e que esse não foi o mecanismo de nitração do fenol presente na massa líquida do reator.

Os resultados obtidos durante a presente pesquisa indicaram que o NO_2^- foi a espécie ativa da reação de nitração dos fenóis. Essa conclusão é a mesma obtida por Patnaik e Khoury (2004) e, embora esses pesquisadores não tenham postulado um mecanismo de nitração, foi possível conceber um ataque do nitrito ao anel fenólico na posição *orto* e, provavelmente, ao mesmo

¹ Calculada de acordo com Anthonisen et al., (1976)

tempo, uma substituição na posição *para* em um meio com excesso de nitrito, o que levou a formação de 2 – NF e 4 – NF.

Patnaik e Khoury (2004) calcularam a ordem da reação de nitratação para as condições aplicadas ao longo dos seus experimentos, e, com relação ao fenol, o valor obtido foi próximo a 0,4. Esse resultado indicaria a existência de um período de indução da reação, no qual o fenol seria convertido a íon fenóxido que por sua vez é suscetível ao ataque do NO_2^- . Porém para as condições de operação utilizadas durante a presente pesquisa (pH no conteúdo do reator superior a 8,0) e lançamento gradual da água residuária fenólica ao longo da etapa anóxica dos ciclos (alimentação com reação), a maior parte do fenol, aplicado na massa líquida do reator, permanece não dissociado e o grupo hidroxila é *orto-para-* dirigente, o que aumentava a densidade eletrônica do anel e facilitava o ataque eletrofílico, levando à formação, prioritariamente, de 2 e 4 – nitrofenol.

Essa propriedade do grupo hidroxila também condiciona a formação de 4 – nitrofenol à existência prévia de 2 – nitrofenol na massa líquida do reator. Portanto, realizando uma análise de regressão múltipla considerando a taxa de aplicação volumétrica de fenol; a massa de nitrito no conteúdo do reator e a massa de 2 – NF como variáveis independentes, foi possível obter a expressão:

$$4 - \text{NF} = 54,5 - 523 \text{ Taxa} + 1,25 \text{ N-NO}_2^- - 0,0371 \cdot (2\text{-Nitrofenol}) \quad (12)$$

$$R^2 = 0,957$$

Mesmo comprometendo o desempenho da etapa de desnitrificação ao longo dos ciclos, os resultados revelam a possibilidade de remoção biológica dos nitrofenóis, concomitante à utilização do fenol como principal substrato para os microrganismos heterotróficos. Esse fato era esperado, uma vez que o mecanismo e as enzimas utilizadas pelas bactérias degradadoras de fenol para a cisão do anel aromático, devem ser similares àqueles utilizados na biodegradação dos nitrofenóis. Como as reações químicas e biológicas eram paralelas, para o cálculo das taxas específicas de remoção desses compostos, considerou-se o decaimento das concentrações após a finalização da alimentação do sistema de tratamento, ou seja, que não havia mais formação de nitrofenóis com a finalização da etapa de alimentação do reator.

A Figura 18 mostra o decaimento das concentrações de 2 – NF e 4 – NF ao longo da etapa anóxica dos ciclos de tratamento. Analisando os gráficos obtidos, percebe-se que a remoção de 2 – nitrofenol e 4 – nitrofenol em ambiente anóxico (N-NO_2^- como principal aceptor de elétrons) e com o fenol como substrato principal para biomassa desnitrificante, aproxima-se de uma cinética de primeira ordem.

Figura 18 – (a) Decaimento das concentrações de 2 – NF (b) e 4 – NF ao longo da etapa anóxica dos ciclos – $17^{\circ}\text{C} < T < 25^{\circ}\text{C}$.

Para qualquer reação de primeira ordem existe uma relação linear entre o $\text{Ln} [\text{composto}]$ e o tempo. Realizando os cálculos com a média dos valores obtidos (Figura 19), foi possível obter as constantes de velocidade de degradação de 2 – NF ($0,04 \text{ hora}^{-1}$) e 4 – NF ($0,04 \text{ hora}^{-1}$) para a cultura mista, presente no conteúdo do reator. Vale ressaltar que o principal substrato utilizado pelas bactérias heterotróficas presentes na massa líquida do sistema de tratamento era o fenol e que a temperatura variou entre 17 e 25°C , ao longo da realização dos ciclos.

Figura 19 – Gráfico para obtenção das constantes de velocidade de degradação de 2 – NF e 4 – NF para a cultura mista, presente no conteúdo do reator – $17^\circ\text{C} < T < 25^\circ\text{C}$.

Ye et al. (2004) realizando uma pesquisa com culturas puras de microrganismos e sob condições de laboratório, sugerem que a rota metabólica de biodegradação do 2 – NF é a mais simples dos mono-nitrofenóis, ocorrendo via liberação de nitrito e formação de catecol, que por sua vez sofre uma clivagem na posição *orto* do anel aromático. A realização das análises de CG – MS aplicadas às amostras retiradas do conteúdo do reator ao longo dos ciclos de tratamento, não acusaram a presença de catecol. Tal fato está, provavelmente, associado à foto-reatividade desse composto, o que dificulta sua extração e identificação.

As análises de CG – MS com amostras coletadas ao longo da etapa anóxica dos ciclos detectaram *p*-benzoquinona; hidroquinona e 4 – nitrocatecol. Apesar da incompleta elucidação das rotas metabólicas de biodegradação desses compostos, outros trabalhos os identificaram como metabólitos principais da remoção biológica do 4 – nitrofenol.

Uma rota metabólica apresentando 4 – nitrocatecol como intermediário principal foi proposta para cepas de *Bacillus sphaericus* JS905 (KADIYALA et al., 1998), porém, para culturas de *Ralstonia* sp SJ98; *Arthrobacter protophormiae* RKJ100 e *Burkholderia cepacia* RKJ200 benzoquinona e hidroquinona inibiram a degradação de 4 – NF (BHUSHAN et al., 2000). Por outro lado, a principal rota de degradação de 4 – NF em culturas puras de *Moraxella* sp. é via hidroquinona, provavelmente através da formação parcial de 4 – nitrocatecol (YE et al., 2004).

5.2 Segunda Etapa – Reator alimentado com a água residuária da coqueria

5.2.1 Adaptação da biomassa

Não houve descarte da biomassa ou reinoculação do sistema entre o final da etapa da pesquisa conduzida com água residuária sintética e o início dos trabalhos com a água residuária da coqueria.

A principal preocupação era com uma possível inibição da desnitrificação, causada pela presença de algum composto refratário na água residuária da coqueria. Durante esta fase, ainda não eram realizadas análises de CG-MS para caracterização dos compostos orgânicos presentes no despejo. Por esse motivo, durante os primeiros ciclos de tratamento, criava-se um ambiente anóxico, rico em nitrito, no conteúdo do reator, com a adição de uma solução de NaNO_2 e a seguir alimentava-se o sistema como uma batelada alimentada (alimentação durante 100% do tempo de reação). Ao término de 24 horas de reação, coletavam-se alíquotas para realização de análises de DQO; DBO; N-NO_2^- e sólidos em suspensão voláteis.

A fase de transição durou, aproximadamente, 60 dias e apesar da mudança da fonte de carbono para os microrganismos heterotróficos desnitrificantes, o processo de desnitrificação mostrou-se bastante estável. A partir do terceiro ciclo, as eficiências de remoção de DBO foram sempre superiores a 90%, demonstrando que a obtenção de uma biomassa adaptada é fundamental para partidas dos sistemas de tratamento de águas residuárias industriais.

A concentração de sólidos em suspensão voláteis também não sofreu variação significativa durante a transição, e como só havia retirada de lodo como alíquotas para realização de análises físico-químicas, a perda de biomassa foi considerada desprezível.

A Figura 20 mostra as eficiências de remoção de N-NO_2^- e os resultados das concentrações de SSV ao longo do período de adaptação da biomassa.

Figura 20 – **(a)** Eficiências de remoção de N-NO_2^- ao longo do período de adaptação da biomassa à água residuária de coqueria. **(b)** Concentração de sólidos em suspensão voláteis ao longo do período de adaptação da biomassa.

Durante a fase de transição, não houve adição de N-NH_3 ao despejo oriundo da indústria. As concentrações de N-NH_3 no afluente variaram entre 38 e 53 mg N/L. Embora não tenham sido realizados cálculos de balanço de massa, observou-se, ao final do curto período de aeração, acúmulo de nitrito no conteúdo do reator. Esse fato merece registro, pois existiam duas preocupações: com a possibilidade de inibição da biomassa nitrificante pela presença de algum composto tóxico na água da coqueria e com a ocorrência da nitratação.

5.2.2 Condições para o acúmulo de nitrito ao final da fase aeróbia dos ciclos de remoção alimentados com água residuária da coqueria.

A estratégia operacional ao longo da segunda etapa da presente investigação foi a mesma aplicada ao longo da etapa conduzida com a água residuária sintética, ou seja, promover o acúmulo de nitrito durante a fase aeróbia dos ciclos e a posterior desnitrificação utilizando a própria matéria orgânica do despejo, como fonte de carbono para a biomassa heterotrófica em ambiente anóxico.

A fase aeróbia dos ciclos foi conduzida com concentrações de OD, no conteúdo do reator, próximas de 3,0 mg O₂/L; o pH controlado entre 7,8 e 8,1 e temperaturas da massa líquida do sistema de tratamento variando entre 25°C e 33°C. Também não houve retirada de lodo biológico, a não ser aquela para realização de análises físico-químicas.

Com as condições aplicadas, a relação $N-NO_2^- / (N-NO_2^- + N-NO_3^-)$ não foi inferior a 88% em nenhum dos ciclos de remoção. Observando as condições operacionais e os resultados encontrados, pode-se concluir que, a exemplo do ocorrido durante a primeira etapa da investigação, o principal mecanismo de inibição da atividade das bactérias oxidantes de nitrito foi a toxicidade conferida pelas concentrações de amônia livre (3,7 a 15,7 mg NH₃/L) no conteúdo do reator.

Uma constatação importante é que mesmo operando o sistema com idades do lodo próximas de 150 dias, na maioria dos ciclos, o que poderia favorecer uma adaptação das bactérias oxidantes de N-NO₂- às condições aplicadas, não houve recuperação da atividade metabólica desses microrganismos. Também não foi registrada inibição da nitrificação, ainda que, durante alguns ciclos, a concentração de amônia livre tenha sido superior ao limite (10,0 mg NH₃/L) sugerido por Anthonisen et al., (1976) como inibitório a todo processo de nitrificação.

A Figura 21 mostra as concentrações de amônia livre no início e final da reação aeróbia no conteúdo do reator e as relações $N-NO_2^- / (N-NO_2^- + N-NO_3^-)$ ao longo da segunda etapa da investigação.

Figura 21 – (a) Relação entre as espécies oxidadas de nitrogênio ao final da fase aeróbia dos ciclos de tratamento durante a 2ª etapa da pesquisa. (b) Concentrações de amônia livre no início e final da fase aeróbia dos ciclos de tratamento durante a 2ª etapa da pesquisa.

Ao longo da segunda etapa da presente investigação, na maioria dos ciclos realizados, não foram detectadas concentrações de amônia livre na massa líquida do reator ao final do período aeróbio. Esse fato gerou uma dúvida quanto a capacidade de recuperação da atividade das bactérias oxidantes de nitrito (BON), ao final de um longo período de exposição a concentrações inibitórias de amônia livre.

Procedeu-se, então, a coleta de amostras do conteúdo do reator para detecção e quantificação dos microrganismos nitrificantes (APHA; AWWA; WEF, 2005) em intervalos regulares de 10 dias, ao longo de 120 dias de investigação. Os primeiros resultados mostravam uma inibição da atividade das bactérias oxidantes de nitrito (Figura 22) e um predomínio da população de

bactérias oxidantes de amônia ($\sim 10^7$ NMP/mL). Entretanto, a ocorrência de resultados falso negativos para BON, em virtude da diluição aplicada durante as primeiras inoculações, era uma possibilidade bastante aceitável. Dessa maneira, passou-se a inocular as amostras para detecção de BON sem a etapa de diluição em água ultrapura esterilizada. Contudo, mesmo sem diluição, não foi detectada atividade das bactérias oxidantes de nitrito.

Figura 22 – Resultados das análises de quantificação de bactérias nitrificantes (APHA; AWWA; WEF, 2005) em alíquotas retiradas do reator ao longo da segunda etapa – Limite de detecção do método – 10 NMP / 100 mL.

Esses resultados não podem ser entendidos como uma ausência de BON no conteúdo do reator, apenas como uma inibição da atividade desses microrganismos ao longo do tempo de realização da presente pesquisa. Ressalta-se que não havia descarte periódico do lodo biológico durante a operação do reator, apenas aquela quantidade retirada para realização de análises físico-químicas e a idade do lodo era superior a 94 dias.

Portanto, considerando desde o início da operação do reator (alimentação com despejo sintético), é possível afirmar que ocorreu uma progressiva inibição da atividade dos microrganismos oxidantes de nitrito; e que não ocorre uma recuperação imediata da atividade desses microrganismos, mesmo quando as concentrações inibitórias de amônia livre são nulas no conteúdo do reator e há abundância de substrato.

Durante a etapa que o sistema foi alimentado com a água residuária sintética, observou-se um aumento na taxa específica de nitrificação com o acréscimo da temperatura ($17^{\circ}\text{C} < T < 34^{\circ}\text{C}$) na massa líquida do reator. Ao longo da segunda etapa, a temperatura variou entre 25°C e 33°C porém as taxas específicas de nitrificação não oscilaram muito ($0,03$ e $0,05$ kg N-NH₃/kg SSV.dia) Essa faixa de valores coincide com a encontrada por Zurchin et al. (1986) e é similar à encontrada por Yibo et al. (1991) ($0,04$ kgN-NH₃/kgSSV.dia) que operaram dois sistemas de lodo ativado, projetados para nitrificação, alimentados com despejo de coqueria.

Assim como os resultados obtidos na presente pesquisa, a maioria dos trabalhos que teve como objetivo a nitrificação dos despejos de coqueria, reportou eficiências de remoção de nitrogênio total inferiores às de N-NH_3 (OSANTOWSKI et al., 1981; ZURCHIN et al., 1986; LEE e PARK, 1998; SUTTON et al., 1999; TOH et al., 2002; JEONG e CHUNG, 2006; MARAÑÓN et al., 2008), mas apenas referem-se, de maneira vaga, à presença de compostos orgânicos nitrogenados de difícil degradação no despejo.

A Figura 23 mostra um gráfico relacionando as taxas de nitrificação específicas e a temperatura no conteúdo do reator, bem como as eficiências de remoção de nitrogênio total e nitrogênio amoniacal, ao longo dos ciclos da segunda etapa e a Tabela 19 mostra os principais resultados relativos à remoção de nitrogênio durante a fase aeróbia dos ciclos de tratamento conduzidos com a água residuária da coqueria.

Figura 23 – (a) Taxas específicas de remoção de N-NH_3 em função da temperatura no conteúdo do reator durante a 2ª etapa da pesquisa. (b) Eficiências de remoção de NTK e N-NH_3 ao longo dos ciclos de tratamento durante a 2ª etapa da pesquisa.

Tabela 19 – Resultados da remoção de nitrogênio – Etapa 02 – Reator alimentado com despejo da coqueria.

Ciclos	N _{Total} afluente (mg/L)	N-NH ₃ afluente (mg/L)	Remoção N _{TOTAL} (%)	Remoção N-NH ₃ (%)	Relação* $\frac{N-NO_2^-}{N-NO_x}$	Taxa específica de nitritação kg N _{Total} / kg SSV .dia	Taxa de nitritação volumétrica kg N _{Total} / m ³ .dia	Amônia Livre mg NH ₃ /L início da aeração	Amônia Livre mg NH ₃ /L final da aeração
Ciclo 01	567	491	59	88	82	0,04	0,07	3,7	0,0
Ciclo 02	567	469	63	100	88	0,03	0,11	4,7	0,0
Ciclo 03	512	530	68	100	98	0,05	0,08	6,3	0,0
Ciclo 04	613	449	63	100	97	0,04	0,08	6,2	0,0
Ciclo 05	473	589	84	100	100	0,05	0,06	10,4	0,0
Ciclo 06	610	499	85	100	96	0,04	0,07	8,3	0,0
Ciclo 07	609	474	72	100	96	0,04	0,07	8,2	0,0
Ciclo 08	651	530	81	100	94	0,04	0,07	13,7	0,0
Ciclo 09	659	514	80	100	97	0,04	0,09	7,6	0,0
Ciclo 10	551	450	69	100	98	0,03	0,07	5,9	0,0
Ciclo 11	643	466	79	100	96	0,04	0,04	6,0	0,0
Ciclo 12	599	260	77	100	89	0,04	0,04	4,7	0,0
Ciclo 13	358	307	95	99	99	0,04	0,09	6,6	0,1
Ciclo 14	322	350	92	100	97	0,04	0,10	7,2	0,0
Ciclo 15	406	325	77	100	91	0,05	0,10	7,8	0,0
Ciclo 16	426	351	86	100	99	0,05	0,09	8,0	0,0
Ciclo 17	410	305	80	100	100	0,04	0,09	10,5	0,0
Ciclo 18	380	275	76	100	93	0,04	0,10	7,6	0,0
Ciclo 19	361	320	76	100	91	0,04	0,09	9,4	0,0
Ciclo 20	440	290	74	100	99	0,04	0,08	7,6	0,0

continua

Tabela 19 - Conclusão

Ciclos	N _{Total} afluente (mg/L)	N-NH ₃ afluente (mg/L)	Remoção N _{TOTAL} (%)	Remoção N-NH ₃ (%)	Relação* $\frac{N-NO_2^-}{N-NO_x}$	Taxa específica de nitritação kg N _{Total} / kg SSV .dia	Taxa de nitritação volumétrica kg N _{Total} / m ³ .dia	Amônia Livre mg NH ₃ /L início da aeração	Amônia Livre mg NH ₃ /L final da aeração
Ciclo 21	460	365	54	31	44	0,01	0,10	6,3	5,1
Ciclo 22	575	395	68	100	99	0,04	0,09	6,1	0,0
Ciclo 23	580	375	62	100	97	0,04	0,10	8,9	0,0
Ciclo 24	610	420	73	100	90	0,04	0,09	7,3	0,0
Ciclo 25	620	458	73	100	88	0,04	0,07	11,6	0,0
Ciclo 26	520	340	67	100	88	0,04	0,05	9,1	0,0
Ciclo 27	395	347	75	82	93	0,03	0,06	8,1	1,7
Ciclo 28	400	368	90	99	98	0,04	0,06	9,0	0,1
Ciclo 29	439	379	90	100	95	0,04	0,06	12,3	0,0
Ciclo 30	367	294	83	100	89	0,03	0,05	8,8	0,0
Ciclo 31	360	292	74	100	99	0,03	0,08	7,9	0,0
Ciclo 32	485	378	79	100	87	0,04	0,11	14,0	0,0
Ciclo 33	584	510	86	98	100	0,04	0,09	13,1	0,3
Ciclo 34	490	458	90	95	92	0,04	0,09	11,7	0,6
Ciclo 35	598	550	86	92	89	0,03	0,06	10,2	0,9
Ciclo 36	500	480	85	94	97	0,03	0,07	10,0	0,8
Ciclo 37	592	537	84	90	95	0,04	0,04	15,7	1,8

Legenda:

* Calculada com as concentrações de N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻ ao final da reação aeróbia.N-NO_x = (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻)

5.2.3 Desnitritação aplicando a matéria orgânica do efluente de coqueria como fonte de carbono.

A etapa conduzida com a água residuária sintética havia definido algumas condições para o alcance do sucesso da desnitritação, a exemplo do modo da operação como uma batelada alimentada e da aplicação de razões de troca volumétricas da ordem de 12,5%, para concentrações de nitrogênio amoniacal próximas a 500 mg N/L no afluente sintético.

Para a redução biológica do nitrito, acumulado ao longo da fase aeróbia dos ciclos de tratamento da segunda etapa, aplicava-se, gradativamente, o despejo de coqueria no conteúdo do reator (batelada alimentada) e utilizava-se a própria matéria orgânica, presente na água residuária, como fonte de carbono para a biomassa desnitritante. Ao final de um determinado tempo de reação anóxica, esperavam-se eficiências de remoção do N-NO_2^- superiores a 90% e, também, a remoção da maior parte da matéria orgânica biodegradável.

Portanto, inicialmente, adicionou-se ao despejo da coqueria, cloreto de amônia em dosagens que resultassem em concentrações de nitrogênio amoniacal afluentes próximas a 500 mg N/L e adotaram-se condições operacionais similares àqueles ciclos da primeira etapa, nos quais as eficiências de remoção de nitrito, ao final da reação anóxica, foram próximas de 100%.

Diferentemente da primeira fase, a quantificação da matéria orgânica consumida ao longo da desnitritação, foi feita com base nas análises de DQO, DBO e COT de alíquotas retiradas do conteúdo do reator e dos valores desses parâmetros na água residuária da coqueria.

Foram realizados **onze** ciclos de tratamento com concentrações de N-NH_3 no despejo da coqueria entre **450 e 530 mg N/L**. Porém, ao final de 48 horas de reação anóxica, as eficiências de remoção de nitrito ficaram aquém do esperado. Provavelmente, o despejo da coqueria não apresentava quantidade de matéria orgânica biodegradável compatível com a demanda para desnitritação.

Para os **nove** ciclos subsequentes, a dosagem de NH_4Cl foi reduzida e as concentrações de nitrogênio amoniacal no afluente ficaram entre **260 e 350 mg N/L**. Ao longo desses ciclos foi possível alcançar a remoção de **toda massa de nitrito ao final de 24 horas** anóxicas. Desse ponto, realizaram-se mais **doze** ciclos com concentrações de N-NH_3 no despejo entre **290 e 460 mg N/L** e as eficiências de remoção de N-NO_2^- variaram entre **37 e 100%**, ao final de 36 horas anóxicas.

Ressalta-se que a alimentação ocorria durante as seis primeiras horas anóxicas em todos os ciclos. ou seja, com relação ao modo de operação (batelada alimentada), foram aplicadas três

condições distintas: onze ciclos com a alimentação ao longo de 12,5% do tempo destinado a reação; nove ciclos com a alimentação ao longo de 25% do tempo destinado a reação e doze ciclos com a aplicação do afluente ao longo de 17% da fase anóxica. Outros cinco ciclos foram realizados com concentrações de N-NH_3 no afluente variando entre 450 de 550 mg N/L e alimentação ao longo de 25% do tempo destinado à reação anóxica; porém, ao final de 48 horas anóxicas, as eficiências de remoção de nitrogênio oxidado ficaram limitadas a valores entre 25 e 50%.

A Tabela 20 mostra os principais resultados obtidos durante a fase anóxica dos ciclos de tratamento, ao longo da etapa da pesquisa conduzida com água residuária da coqueria.

Tabela 20 – Resultados da fase anóxica dos ciclos de remoção – Etapa 02 – Reator alimentado com água residuária da coqueria.

Ciclos	Carga de DQO*	Carga de COT**	Carga de DBO**	Remoção de DQO ¹ (%)	Remoção de COT ¹ (%)	Remoção de DBO ¹ (%)	Remoção de N-NOx ¹ (%)	Taxa específica de desnitrificação	Taxa de desnitrificação volumétrica ³	Relação A/M 1	Relação A/M 2	Relação A/M 3
Ciclo 01	0,20	0,05	0,04	8	13	97	15	0,002	0,003	0,03	0,02	0,03
Ciclo 02	0,24	0,05	0,11	24	37	96	15	0,006	0,010	0,08	0,03	0,07
Ciclo 03	0,26	0,12	0,19	47	51	99	54	0,011	0,017	0,15	0,07	0,14
Ciclo 04	0,32	0,14	0,29	65	53	98	100	0,015	0,025	0,21	0,08	0,18
Ciclo 05	0,26	0,10	0,22	60	45	99	53	0,010	0,019	0,16	0,06	0,15
Ciclo 06	0,29	0,11	0,16	53	36	97	49	0,009	0,015	0,12	0,04	0,11
Ciclo 07	0,41	0,18	0,33	54	54	99	100	0,018	0,030	0,26	0,09	0,23
Ciclo 08	0,18	0,05	0,12	39	40	98	36	0,006	0,011	0,09	0,03	0,07
Ciclo 09	0,27	0,12	0,20	35	37	96	59	0,009	0,016	0,13	0,05	0,11
Ciclo 10	0,30	0,14	0,21	36	36	98	62	0,009	0,017	0,13	0,04	0,11
Ciclo 11	0,34	0,15	0,30	63	57	99	100	0,015	0,029	0,23	0,07	0,18
Ciclo 12	0,22	0,13	0,20	47	32	89	99	0,017	0,031	0,13	0,04	0,10
Ciclo 13	0,32	0,13	0,26	35	46	84	100	0,016	0,035	0,11	0,04	0,09
Ciclo 14	0,34	0,14	0,31	58	60	84	100	0,018	0,041	0,13	0,05	0,11
Ciclo 15	0,29	0,13	0,25	52	55	87	100	0,021	0,037	0,15	0,06	0,13
Ciclo 16	0,32	0,12	0,26	61	67	97	100	0,024	0,043	0,17	0,07	0,14
Ciclo 17	0,30	0,13	0,21	67	47	86	100	0,018	0,037	0,13	0,05	0,10
Ciclo 18	0,35	0,17	0,28	56	36	72	100	0,017	0,032	0,13	0,05	0,10
Ciclo 19	0,37	0,13	0,26	69	33	90	100	0,018	0,039	0,13	0,03	0,12

continua

Tabela 20 – (Conclusão)

Ciclos	Carga de DQO*	Carga de COT**	Carga de DBO**	Remoção de DQO ¹ (%)	Remoção de COT ¹ (%)	Remoção de DBO ¹ (%)	Remoção de N-NOx ¹ (%)	Taxa específica de desnitrificação ²	Taxa de desnitrificação volumétrica ³	Relação A/M 1	Relação A/M 2	Relação A/M 3
Ciclo 20	0,29	0,12	0,20	62	30	84	100	0,015	0,033	0,10	0,03	0,09
Ciclo 21	0,30	0,12	0,22	21	18	36	100	0,005	0,010	0,05	0,02	0,04
Ciclo 22	0,17	0,06	0,12	34	34	84	37	0,007	0,015	0,07	0,03	0,06
Ciclo 23	0,31	0,14	0,26	64	52	94	100	0,016	0,030	0,16	0,06	0,13
Ciclo 24	0,26	0,12	0,19	58	25	83	49	0,010	0,018	0,10	0,03	0,08
Ciclo 25	0,28	0,11	0,19	47	35	83	52	0,010	0,019	0,09	0,04	0,08
Ciclo 26	0,31	0,15	0,26	62	41	97	99	0,015	0,030	0,15	0,06	0,14
Ciclo 27	0,24	0,07	0,11	36	30	95	50	0,007	0,014	0,06	0,03	0,06
Ciclo 28	0,32	0,15	0,25	68	43	98	99	0,018	0,032	0,17	0,06	0,13
Ciclo 29	0,28	0,12	0,21	58	35	89	67	0,011	0,022	0,11	0,04	0,10
Ciclo 30	0,27	0,16	0,21	75	41	97	100	0,012	0,026	0,12	0,05	0,09
Ciclo 31	0,35	0,14	0,20	58	37	91	95	0,013	0,029	0,12	0,05	0,10
Ciclo 32	0,34	0,15	0,24	71	47	96	100	0,018	0,037	0,17	0,07	0,14
Ciclo 33	0,22	0,13	0,15	54	31	96	38	0,006	0,014	0,09	0,03	0,08
Ciclo 34	0,19	0,10	0,09	36	21	93	25	0,003	0,006	0,05	0,02	0,05
Ciclo 35	0,26	0,14	0,17	49	37	96	45	0,006	0,013	0,08	0,04	0,08
Ciclo 36	0,24	0,13	0,15	45	24	91	40	0,005	0,010	0,08	0,02	0,08
Ciclo 37	0,28	0,15	0,21	53	45	96	50	0,007	0,015	0,11	0,06	0,11

Legenda:

* kg DQO/ m³.dia** kg DBO/ m³.dia*** kg COT/ m³.dia

1 – calculada ao final da reação anóxica

2 – kg N-NO₂⁻ / kg SSV.dia3 - kg N-NO₂⁻ / m³.dia

Relação A/M 1 – kg DQO/ kg SSV.dia

Relação A/M 2 – kg COT/ kg SSV.dia

Relação A/M 3 – kg DBO/ kg SSV.dia

Um fator importante para o alcance de elevadas eficiências de remoção biológica de nitrogênio oxidado é a relação entre as quantidades de matéria orgânica, usualmente medida como DQO filtrada, e nitrogênio total presentes na água residuária. A Figura 24 mostra a relação entre a razão DQO/N_{afluente} e as eficiências de remoção de nitrito, ao final da fase anóxica dos ciclos. Ao longo da presente pesquisa, o valor dessa relação foi obtido com as concentrações de DQO não filtrada, e nitrogênio total (quantificado pelo método Macro-Kjeldhal).

Figura 24 – Relação entre a razão DQO não filtrada e Nitrogênio total do despejo da coqueria e as eficiências de remoção de nitrito, ao final da fase anóxica dos ciclos de tratamento.

Para águas residuárias de coqueria, Brønd e Sund (1994) apontaram que uma relação $DQO/N_{\text{afluente}} > 8,0$ seria essencial para a ocorrência da desnitrificação completa (remoção via nitrato). Observando a Figura 24, é possível apontar uma vantagem do processo de desnitrificação, uma vez que ao longo da presente pesquisa, foi possível remover quase toda massa de nitrito para valores da razão DQO/N_{afluente} entre 3,5 e 6,5 na maioria dos ciclos de tratamento. Esse resultado é bastante relevante para avaliação da aplicação do processo nitrificação/desnitrificação a despejos de coqueria, pois, outras pesquisas indicaram valores da razão $DQO/N-NH_3$ afluente $< 6,5$ (SUTTON et al., 1990; YIBO et al., 1991; ZHANG et al., 1998; LEE e PARK, 1998; GHOSE, 2002).

Aplicando o cálculo do coeficiente de correlação de Spearman, aos dados obtidos durante a presente investigação, chega-se a um $|r_{sc}| = 0,6220$. Esse valor é maior que $r_{\text{crítico}} = 0,323$ (valor tabelado) para $N = 30$ observações e nível de significância de 5% e, ainda é superior a $r_{\text{crítico}} = 0,454$ (valor tabelado) para $N = 30$ observações e nível de significância de 1%. A partir do resultado do teste estatístico, conclui-se que existe uma correlação altamente

significante entre a relação $\text{DQO}/\text{N}_{\text{afluente}}$ e as eficiências de remoção de N-NO_2^- ao final da reação anóxica.

Entretanto, as análises de DQO em alíquotas coletadas da massa líquida do reator ao final do período aeróbio, podem ter sofrido interferência das altas concentrações de nitrito. Portanto, se avaliou a influência da relação $\text{DBO}/\text{N}_{\text{afluente}}$ sobre a remoção biológica do nitrito (Figura 25) e concluiu-se que para o alcance de eficiências de remoção de N-NO_2^- próximas de 100% de maneira estável, a relação $\text{DBO}/\text{N}_{\text{afluente}}$ precisa ser superior a 3,0.

Por outro lado, a composição de águas residuárias, geradas em unidades de coquearias, depende diretamente da qualidade do carvão (vegetal ou mineral); temperatura de coqueificação e dos métodos aplicados para recuperação de subprodutos. Portanto, a biodegradabilidade desses despejos, também, está relacionada com essas características. A Figura 25 mostra um gráfico relacionando a razão $\text{DBO}/\text{DQO}_{\text{afluente}}$ e as eficiências de remoção de N-NO_2^- .

Figura 25 – Relação entre a razão DBO/DQO do despejo da coqueria e as eficiências de remoção de nitrito, ao final da fase anóxica dos ciclos de tratamento - $22^\circ\text{C} < T < 33^\circ\text{C}$.

Baseado nos resultados da Figura 25, para a obtenção de eficiências de remoção de nitrito próximas de 100%, a razão $\text{DBO}/\text{DQO}_{\text{af luente}}$ precisava ser superior a 80%. Entretanto, plotando a razão $\text{DBO}/\text{DQO}_{\text{af luente}}$ versus a taxa específica de desnitrificação (Figura 26) não se observa uma relação direta entre essas duas variáveis. Esse resultado indica que, em termos de matéria orgânica biodegradável, não houve uma variação significativa da composição do despejo ao longo da presente investigação.

O coeficiente de correlação de Spearman, calculado com os dados da razão $\text{DBO}/\text{DQO}_{\text{af luente}}$ e as eficiências de remoção de N-NO_2^- ao final da reação anóxica, foi igual a $|r_{\text{sc}}| = 0,3071$.

Esse valor é maior que $r_{\text{crítico}} = 0,2713$ (valor tabelado) para $N = 35$ observações e nível de significância de 5%. A partir do resultado do teste estatístico, conclui-se que existe uma correlação significativa entre as variáveis $\text{DBO}/\text{DQO}_{\text{afluente}}$ e as eficiências de remoção de N-NO_2^- .

Entretanto, o coeficiente de correlação de Spearman calculado com os dados da razão $\text{DBO}/\text{DQO}_{\text{afluente}}$ e as taxas específicas de desnitrificação ($|r_{\text{sc}}| = 0,1028$) foi menor que o $r_{\text{crítico}} = 0,2713$ (valor tabelado) para $N = 35$ observações e nível de significância de 5%, o que não expressa correlação significativa entre as duas variáveis.

Figura 26 - Relação entre a razão DBO/DQO do despejo da coqueria e as taxas de desnitrificação específicas ($\text{kg N-NO}_2^-/\text{kg SSV.dia}$) ao final da fase anóxica dos ciclos de tratamento – $22^\circ\text{C} < T < 33^\circ\text{C}$.

Analisando os valores apresentados na Tabela 20, constata-se que a remoção de DBO ao longo da reação anóxica foi superior a 80%, na maioria dos ciclos. Isso demonstra que a estratégia operacional adotada durante a presente pesquisa foi bem sucedida, pois a maior parte da matéria orgânica biodegradável foi removida durante a desnitrificação. Para o caso específico dos despejos de coqueria, a relação $\text{DBO}/\text{DQO}_{\text{afluente}}$ é, de fato, limitante para a ocorrência da redução biológica do nitrogênio oxidado.

A discussão dos resultados de consumo da matéria orgânica durante a desnitrificação, ao longo da presente investigação, baseou-se nos cálculos de balanço de massa realizados com os dados da DQO. Essa opção justifica-se pela necessidade de comparação com outros trabalhos da literatura especializada que se referem ao consumo de substrato para a redução do nitrogênio oxidado com base na relação $\text{DQO}_{\text{consumida}} / \text{N-NO}_x \text{ reduzido}$.

A relação $\text{DQO}_{\text{removida}} / \text{N-NO}_2^- \text{ reduzido}$ variou entre 6,7 e 7,8; esses valores são superiores ao valor teórico da demanda química de oxigênio para a desnitrificação ($5,2 \text{ mg DQO}_{\text{consumida}} / \text{mg}$

N-NO_2^- reduzido), porém, quando comparados ao valor teórico da quantidade de matéria orgânica requerida para a desnitrificação via nitrato ($8,6 \text{ mg DQO}_{\text{consumida}} / \text{mg N-NO}_3^-$ reduzido) representam uma economia entre 22 e 9%.

A Tabela 21 mostra a demanda de matéria orgânica (DQO) para a redução da quantidade de nitrogênio oxidado de alguns trabalhos que aplicaram o processo de nitritação/desnitrificação a diferentes águas residuárias.

Tabela 21 – Relação $\text{g DQO}_{\text{consumida}} / \text{g N-NO}_2^-$ reduzido durante a desnitrificação.

Sistema	Água Residuária	Fonte de carbono	Relação $\frac{\text{g DQO}_{\text{consumida}}}{\text{g N-NO}_2^- \text{ reduzido}}$	Referência
Lodo ativado operado em bateladas	sobrenadante da digestão anaeróbia do lodo biológico	ácido acético	5,3	Abeling e Seyfried, (1992)
Lodo ativado operado em bateladas	sobrenadante da digestão anaeróbia do lodo biológico	ácido láctico	9,6	Akunna et al. (1993)
Lodo ativado operado em bateladas	água residuária da criação extensiva de suínos	metanol	7,2	Ho e Choi (2000)
Lodo ativado operado em bateladas	sobrenadante da operação de desaguamento do lodo biológico	etanol	7,5	Fux et al. (2006)
Lodo ativado operado em bateladas	água residuária da coqueria da indústria siderúrgica	próprio despejo	6,7 a 7,8	Presente Pesquisa

Entretanto como as análises de DQO podem sofrer interferência das altas concentrações de nitrito, ressalta-se que a razão em massa de $\text{DBO}_{\text{consumida}} / \text{N-NO}_2^-$ reduzido variou entre 5,0 e 7,7 e a relação $\text{COT}_{\text{consumida}} / \text{N-NO}_2^-$ reduzido oscilou entre 2,0 e 3,8 $\text{mg COT}_{\text{consumido}} / \text{mg N-NO}_2^-$ reduzido. Essas duas razões podem subsidiar a avaliação do consumo de matéria orgânica durante a desnitrificação, ao longo do presente experimento.

Para a obtenção da constante da velocidade da desnitrificação aplicando o despejo de coqueria como fonte de carbono, utilizaram-se os valores das concentrações de nitrito obtidas ao longo do tempo de reação anóxica de oito ciclos conduzidos com concentrações de nitrogênio afluente entre **260 e 350 mg N/L** (Figura 27). A “escolha” desses ciclos justifica-se, pois, ao

final de 24 horas de reação anóxica, foi possível alcançar a remoção de toda massa de nitrito presente no conteúdo do reator.

Figura 27 – Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ao longo da fase anóxica dos ciclos 13 a 20 – Etapa 02 – Reator alimentado com água residuária da coqueria – Alimentação ao longo de 25% do tempo de reação anóxica.

A Tabela 22 mostra os resultados dos cálculos aplicando o modelo cinético para a batelada alimentada.

Tabela 22 – Constantes da velocidade de desnitrificação aplicando despejo de coqueria como fonte de carbono.

Ciclo	Temperatura (°C)	Constante da velocidade de remoção do N-NO_2^-	
		K_1 (hora ⁻¹) 0 – 6 horas anóxicas durante a alimentação	K_2 (hora ⁻¹) 6 – 24 horas anóxicas Final da alimentação ao final da reação
Ciclo 13	28	0,11	0,18
Ciclo 14	28	0,12	0,17
Ciclo 15	26	0,12	0,21
Ciclo 16	28	0,07	0,23
Ciclo 17	31	0,10	0,19
Ciclo 18	30	0,10	0,18
Ciclo 19	29	0,10	0,19
Ciclo 20	26	0,11	0,20

Analisando os dados apresentados na Tabela 22, constata-se que o comportamento da desnitrificação é similar aquele encontrado durante a primeira etapa da pesquisa. A velocidade de remoção do nitrito é maior, a partir do momento que toda quantidade de matéria orgânica está disponível para os microrganismos heterotróficos. Esse fato, provavelmente, está associado à disponibilidade de matéria orgânica biodegradável no despejo da coqueria. Por

outro lado, a operação como uma batelada típica, que, em tese, poderia acelerar a desnitrificação, torna-se arriscada pela presença de compostos recalcitrantes no despejo.

5.2.4 Avaliação global da aplicação do processo de nitrificação/desnitrificação ao despejo da coqueria

A maioria das estações de tratamento de águas residuárias de coquerias existentes aplica o processo de lodo ativado alimentado continuamente como alternativa tecnológica para a remoção de parte dos poluentes presentes no despejo. A operação do sistema em bateladas sequenciais e a aplicação da nitrificação/desnitrificação compõem uma alternativa ao tratamento tradicional. Portanto, faz-se necessária uma avaliação dos resultados obtidos durante a presente investigação considerando a seqüência cronológica e a alternância das condições de oxi-redução entre os ambientes anóxicos e aeróbios ao longo dos ciclos de tratamento.

Considerando a seqüência cronológica (alimentação com reação anóxica – fase anóxica – fase aeróbia – decantação e descarte) alcançaram-se eficiências de remoções de DBO e nitrogênio total superiores a 95% e 60%, respectivamente, ao final da fase aeróbia na maioria dos ciclos. Quanto à remoção de nitrogênio amoniacal, com exceção dos ciclos que apresentaram algum problema operacional, as eficiências de remoção foram sempre superiores a 90%, para valores de pH na massa líquida do reator entre 7,8 e 8,5 e, temperatura entre 23 e 31°C.

Durante a fase anóxica, para a redução biológica do nitrito, os microrganismos heterotróficos utilizaram, basicamente, a matéria orgânica biodegradável presente no despejo. Essa conclusão pode ser inferida a partir da pouca variação entre os valores das relações $\text{DBO}_{\text{consumida}} / \text{N-NO}_2^- \text{ reduzido}$ (5,5 e 7,7) e $\text{DQO}_{\text{removida}} / \text{N-NO}_2^- \text{ reduzido}$ (6,7 e 7,8). Por outro lado, quando se observam as eficiências de DBO (acima de 84%) no processo de desnitrificação, conclui-se que o despejo traz uma grande quantidade de compostos recalcitrantes e que se faz obrigatória a adoção de um pós-tratamento à jusante do tratamento biológico.

A estabilidade do processo de nitrificação/desnitrificação reflete-se na pequena oscilação da concentração de sólidos em suspensão voláteis no conteúdo do reator ao longo da investigação. A Figura 28 mostra as concentrações de sólidos em suspensão voláteis ao final das fases aeróbia e anóxica dos ciclos de tratamento conduzidos com a água residuária da coqueria.

Figura 28 – Concentração de sólidos em suspensão voláteis no conteúdo do reator principal ao longo da etapa da pesquisa conduzida com despejo da coqueria.

Durante a operação de um sistema de lodo ativado projetado para nitrificação/desnitrificação, um dos pontos relevantes é o balanço de alcalinidade durante o processo. Esse cálculo é importante, não somente pela questão dos custos envolvidos, mas também para garantia da estabilidade do processo, pois um consumo excessivo de alcalinizante pode causar um decréscimo significativo do pH do meio líquido e, consequentemente, inibir a atividade dos microrganismos envolvidos.

Baseado nos cálculos estequiométricos, metade da alcalinidade consumida durante a nitrificação ($7,14 \text{ mg CaCO}_3 / \text{mg N-NH}_3$ convertido a nitrato) pode ser recuperada durante a desnitrificação biológica.

A Figura 29 mostra o consumo líquido de alcalinidade durante a nitrificação/desnitrificação, ao longo da segunda etapa da presente pesquisa. Embora, a água residuária da coqueria apresentasse uma alcalinidade elevada ($984 \pm 174 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$), foi necessário adicionar alcalinizante durante a fase aeróbia dos ciclos de remoção. Por outro lado, pode-se constatar que o consumo de álcali durante o processo foi inferior aquele de sistemas projetados exclusivamente para nitrificação, evidenciando uma recuperação de alcalinidade durante a desnitrificação, o que não deixa de ser uma vantagem do processo.

Figura 29 – Consumo de alcalinizante durante a nitrificação/desnitrificação – Sistema alimentado com água residuária de coqueria.

Outro importante poluente presente em efluentes de coquerias é o íon tiocianato. Durante a presente pesquisa, as concentrações de tiocianato no afluente variaram entre 97 e 213 mg SCN⁻/L e as eficiências de remoção, ao final dos ciclos de tratamento, estiveram próximas de 100%. Staib e Lant (2007) reportam a escassez de trabalhos avaliando a remoção tiocianato em sistemas de tratamento de águas residuárias de coquerias em escala real. Esses pesquisadores avaliaram a remoção concomitante de fenóis e SCN⁻ em um despejo de coqueria e concluíram que a remoção de tiocianato é mais lenta e susceptível a inibição, embora, a presença de fenol não tenha causado nenhum impacto sobre a remoção do SCN⁻. A Figura 30 mostra as eficiências de remoção de SCN⁻ ao final das fases anóxicas e aeróbia dos ciclos de remoção.

Figura 30 – Eficiências de remoção de tiocianato durante a segunda etapa da pesquisa. (Concentração afluente entre 97 e 213 mg SCN⁻/L)

Durante a operação do sistema foram coletadas amostras do conteúdo do reator para realização de análises de cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas (CG-MS). Essas técnicas analíticas são complexas e apresentam elevados custos operacionais e, usualmente, não são aplicadas nas operações de controle diário das estações de tratamento de efluentes.

Por outro lado, interpretar os resultados de CG-MS associando com as condições de oxirredução do conteúdo do reator, pode tornar-se uma ferramenta muito útil na avaliação de alguns fenômenos (inclusive inibição biológica) ao longo do processo de tratamento.

As Figuras 31; 32 e 33 mostram os cromatogramas obtidos ao longo de três ciclos (15, 16, 17) sucessivos. As amostras foram retiradas do conteúdo do reator **ao final da reação anóxica e final da reação aeróbia**, também, houve coleta de uma alíquota da água residuária.

Entretanto as análises não objetivavam **quantificar** os diferentes compostos orgânicos presentes no despejo de coqueria, apenas avaliar de modo **qualitativo** (análise dos picos do cromatograma e espectrograma de massa) a presença ou ausência das espécies químicas na fase líquida.

Figura 31 – Cromatogramas relativos à amostras do ciclo 15 – Etapa da pesquisa conduzida com água residuária da coqueria. **(a1)** água residuária; **(b1)** final da fase anóxica; **(c1)** final da fase aeróbia.

Figura 32 – Cromatogramas relativos à amostras do ciclo 16 – Etapa da pesquisa conduzida com água residuária da coqueria. **(a2)** água residuária; **(b2)** final da fase anóxica; **(c2)** final da fase aeróbia.

Figura 33 – Cromatogramas relativos à amostras do ciclo 17 – Etapa da pesquisa conduzida com água residuária da coqueria. **(a3)** água residuária; **(b3)** final da fase anóxica; **(c3)** final da fase aeróbia.

Para a interpretação das Figuras 31; 32 e 33 levam-se em consideração a sequência cronológica de operação dos ciclos de tratamento (alimentação com reação anóxica → fase anóxica → fase aeróbia → decantação → descarte do sobrenadante) e, ainda, o fato de que ao final do ciclo descartavam-se 5,0 litros do sobrenadante (razão de troca volumétrica próxima de 15%).

Considerando os cromatogramas apresentados, pode-se concluir que a fonte de carbono utilizada pelos microrganismos durante a desnitrificação é, principalmente, formada pela classe de compostos presente entre os tempos 0 e 4 minutos (abscissas dos gráficos). Esses compostos são basicamente, fenóis e cresóis (2 – metilfenol; 3-metilfenol e 2,3 – dimetilfenol) que podem ser considerados facilmente biodegradáveis, levando em conta o longo período de exposição da biomassa, utilizada na presente pesquisa, aos poluentes.

Por outro lado, os compostos presentes na água residuária, identificados na coluna cromatográfica entre os tempos de 6 a 8 minutos, são, na maioria, voláteis, a exemplo do tolueno e do 1-naftol.

Entretanto, um aspecto importante observado a partir da análise dos cromatogramas, é a formação de ftalatos (isobutilftalato; di-butilftalato; di-isobutilftalato; decilftalato) durante a fase aeróbia dos ciclos. Provavelmente, a formação desses compostos se dá através da reação entre ácidos orgânicos e álcoois oriundos da água residuária e da própria biodegradação de outros compostos orgânicos, o que, certamente, contribui para a toxicidade do efluente final e chama atenção para a necessidade de pós-tratamento do efluente.

Constata-se, ainda, que esses ftalatos vão acumulando no sistema de tratamento. Esse fato ajuda a explicar a baixa eficiência de remoção de COT (entre 18 e 50%) ao longo dos ciclos de remoção, ou seja, embora haja uma remoção da matéria orgânica biodegradável, outros compostos sofrem uma transformação ao longo das fases de tratamento e não são completamente estabilizados.

Embora a aplicação do processo de nitrificação/desnitrificação à despejos da coqueria tenha apresentado vantagens, sobretudo na economia da fonte de carbono durante a desnitrificação, a estratégia operacional adotada com o descarte do sobrenadante ao final da reação aeróbia, gera um efluente final com elevadas concentrações de nitrito.

Portanto, visando a redução dessa elevada concentração de N-NO_2^- do efluente final, foi conduzido um tratamento complementar em um outro reator (**denominado reator de polimento**), também operado em bateladas sequenciais e alimentado com o efluente final do primeiro sistema (**reator principal**) e etanol como fonte de carbono para os microrganismos desnitrificantes. Os resultados da operação desse sistema serão apresentados no item 5.4.

5.3 Tratamento complementar adicionando etanol como fonte de carbono para a desnitrificação – Reator de Polimento.

A partida do reator de polimento só ocorreu a partir da décima semana de condução dos trabalhos com o despejo da coqueria, tal fato, deveu-se ao atraso na aquisição de alguns componentes para a montagem do experimento.

As condições de operação do reator de polimento diferiram daquelas aplicadas ao reator principal. Inicialmente, aplicava-se o efluente do reator principal (aproximadamente 5 Litros) e, imediatamente, adicionava-se à massa líquida do sistema de polimento, a fonte de carbono para a desnitrificação (etanol). O reator permanecia sob agitação em reação anóxica até a extinção do nitrito. Após essa fase, acionava-se a aeração para promover a oxidação da matéria orgânica que, eventualmente, não fosse consumida durante a desnitrificação.

O tratamento complementar, adicionando o etanol como fonte de carbono para os microrganismos heterotróficos, ocorreu sem desequilíbrios. Embora Van Haandel e Marais (1999), a partir de dados coletados na literatura, tenham reportado uma significativa diminuição da atividade dos microrganismos desnitrificantes em valores de pH do meio superiores a 8,5; durante a presente investigação, foi possível reduzir toda massa de nitrito introduzida no sistema, mesmo para valores de pH entre 8,5 e 8,8, na massa líquida do reator. Ao longo da operação, a temperatura no conteúdo do reator variou entre 25 e 31°C.

A Figura 34 mostra as taxas de desnitrificação específicas encontradas durante a redução biológica do nitrito aplicando a água residuária da coqueria como fonte de carbono e os valores encontrados fornecendo etanol como doador de elétrons.

Figura 34 – Taxas de desnitrificação específicas (kg N-NO₂⁻/kg SSV. dia) aplicando etanol e despejo de coqueria como fonte de carbono.

Observando os resultados plotados no gráfico da Figura 34, conclui-se que as taxas específicas de desnitrificação, aplicando o etanol como substrato, foram bastante superiores às daquelas da desnitrificação com água residuária da coqueria. Tal fato está associado à rápida biodegradação do etanol, tanto em ambientes aeróbios, quanto anóxicos.

Como o sobrenadante, gerado após a fase aeróbia dos ciclos de remoção conduzidos no reator de polimento era, de fato, o efluente final do processo de tratamento do despejo da coqueria (Reator Principal → Reator de Polimento → Descarte), se fazia necessária a realização de análises de alguns parâmetros como DQO e nitrito.

A Tabela 23 mostra os resultados encontrados ao longo dos ciclos de remoção conduzidos no reator alimentado com o despejo da coqueria pré-tratado e adicionando etanol como fonte de carbono para a desnitrificação.

Tabela 23 - Resultados dos ciclos de remoção – Reator de polimento alimentado com água residuária da coqueria pré-tratada e etanol.

Ciclos	N-NO ₂ ⁻ afluente (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	DBO afluente (mgO ₂ /L)	DQO afluente (mgO ₂ /L)	COT afluente (mgO ₂ /L)	Taxa de desnitrificação g N-NO ₂ ⁻ /m ³ .dia	Relação $\frac{DQO_{adicionada}^1}{N-NO_2^- \text{ afluente}}$	Relação $\frac{DQO_{removida}^2}{N-NO_2^- \text{ reduzido}}$	Relação $\frac{COT_{removido}^2}{N-NO_2^- \text{ reduzido}}$	Remoção DQO ³ (%)	Remoção COT ³ (%)	Remoção N-NO ₂ ⁻³ (%)
1	38	11	336	117	77	6,4	7,7	2,3	50	49	100
2	46	12	542	70	90	6,1	7,7	2,3	43	71	100
3	48	11	250	74	96	6,7	7,4	2,6	62	84	100
4	41	12	280	80	81	6,9	7,8	2,8	57	82	100
5	50	20	234	76	100	6,3	7,4	2,1	68	66	100
6	43	13	139	85	86	6,4	7,1	2,4	74	63	100
7	37	14	119	105	78	6,6	7,3	2,6	75	55	100
8	45	19	69	115	92	6,7	7,1	2,5	86	57	100
9	39	11	89	148	78	6,3	6,9	2,7	80	46	100
10	16	15	221	120	125	6,2	7,7	2,9	38	30	100
11	61	9	264	115	121	6,5	7,6	2,2	70	68	100
12	55	12	236	128	107	6,4	7,5	2,1	70	55	100
13	58	5	64	106	113	6,3	6,6	1,8	89	55	100
14	58	7	136	131	115	6,4	7,0	1,9	80	52	100
15	45	7	168	124	90	6,6	7,6	2,6	73	58	100
16	43	3	132	126	88	6,4	7,1	2,4	75	54	100
17	50	15	191	131	102	6,3	7,2	2,5	72	62	100
18	50	8	118	121	99	6,5	7,0	2,4	79	57	100

Tabela 23 – (Conclusão)

Ciclos	N-NO ₂ ⁻ afluente* (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	DBO afluente* (mgO ₂ /L)	DQO afluente* (mgO ₂ /L)	COT afluente* (mgO ₂ /L)	Taxa de desnitrificação g N-NO ₂ ⁻ /m ³ .dia	Relação $\frac{DQO_{adicionada}}{N-NO_2^- \text{ afluente}}$ ¹	Relação $\frac{DQO_{removida}}{N-NO_2^- \text{ reduzido}}$ ²	Relação $\frac{COT_{removido}}{N-NO_2^- \text{ reduzido}}$ ²	Remoção DQO ³ (%)	Remoção COT ³ (%)	Remoção N-NO ₂ ⁻³ (%)
19	40	13	89	105	78	6,3	6,8	2,5	80	58	100
20	40	12	67	145	78	6,8	7,2	2,6	85	47	100
21	54	13	105	147	105	6,7	7,2	2,6	83	57	100
22	82	13	114	83	110	6,4	6,7	2,4	86	89	100
23	68	17	124	92	93	6,3	6,7	2,5	83	88	100
24	66	21	143	104	87	6,5	7,0	2,6	81	83	100
25	61	12	152	96	82	6,5	7,1	2,7	79	88	100
26	68	13	181	116	93	6,6	7,2	2,6	78	79	100

Legenda:

* - Valores dos parâmetros no efluente do reator principal

1 – Razão entre a massa de DQO adicionada com a solução de etanol e a massa de N-NO₂⁻ no efluente do reator principal;

2 – Razões calculadas através do balanço de massa ao final da reação anóxica;

3 – Remoções calculadas através do balanço de massa ao final da reação aeróbia.

Observando os dados da Tabela 24 e comparando os valores das razões de (DQO adicionada como etanol / N-NO_2^- afluyente) e (DQO removida / N-NO_2^- reduzido) constata-se uma remoção de matéria orgânica durante a desnitrificação maior que a quantidade adicionada como fonte de carbono para o processo. Pode-se inferir que, além de consumir todo o etanol, os microrganismos desnitrificantes, utilizaram, também, uma parcela da matéria orgânica oriunda do reator principal.

Portanto, a presença do etanol na massa líquida do reator pode ter viabilizado a degradação de outros compostos orgânicos que não foram degradados no reator principal, através do mecanismo de co-metabolização.

Entretanto, o sucesso da aplicação de etanol como co-substrato para biodegradação de compostos recalcitrantes parece estar relacionado à proporção entre a concentração desse álcool e dos compostos orgânicos de difícil degradação no meio.

Aun (2008) operando um reator de lodo ativado, em escala piloto, alimentado continuamente com despejo fenólico, projetado de tal maneira que as bactérias heterotróficas desnitrificantes consumissem a matéria orgânica presente no afluyente (fenol) no reator pré-Desnitrificante; a amônia fosse oxidada a nitrato no reator aeróbio e, por fim, a adição de etanol no reator pós-desnitrificante fornecesse matéria orgânica para redução da quantidade de nitrato no efluente final a 10 mg $\text{N-NO}_3/\text{L}$, observou que, mesmo a aplicação da quantidade de etanol calculada estequiometricamente no reator anóxico pós-D, causou severo desequilíbrio ao processo, gerando anaerobiose nos reatores anóxicos, odor desagradável, aspecto escuro e com espuma espessa do lodo.

Porém, Aslan (2005) aplicou etanol como co-substrato para biodegradação de pesticidas e nitrato presentes em uma água subterrânea contaminada e, observou a remoção desses dois poluentes. Mas, como as rotas metabólicas de biodegradação dos pesticidas e do nitrato não são relacionadas, o pesquisador só reportou os efeitos das dosagens de etanol sobre a biodegradação.

Durante a presente investigação, como a dosagem de etanol era função da concentração de nitrogênio oxidado do sobrenadante do reator principal, não foi possível consagrar um valor para a razão entre a DQO adicionada como etanol e a DQO afluyente ao reator de polimento (variação entre 0,5 e 5,7) para a qual se pudesse afirmar que o etanol agiu como co-substrato. Porém, pode-se afirmar que a adição de etanol teve um efeito positivo sobre a remoção de matéria orgânica da água residuária da coqueria, considerando a configuração (dois lodos) utilizada.

6. CONCLUSÕES

A operação de um sistema de lodo ativado em bateladas seqüências (volume igual a 50 Litros) alimentado com a água residuária da coqueria de uma indústria siderúrgica, permitiu concluir que o processo biológico de nitrificação/desnitrificação apresenta-se como uma alternativa viável aos onerosos processos de *stripping* de amônia, uma vez que:

- As concentrações de N-NH_3 ao término da aeração (nitrificação), foram inferiores a 20 mg N/L em 21 dos 28 ciclos realizados (concentrações afluentes entre 260 e 530 mg N/L).
- Ao final da etapa anóxica dos ciclos de remoção (desnitrificação), foi possível alcançar eficiências de remoção de N-NO_2^- superiores a 95% sem necessidade de adição de fonte externa de carbono, desde que a relação $\text{DBO/N}_{\text{afluente}}$ fosse superior a 3,0.

A presente investigação permitiu, ainda, obter as seguintes conclusões:

Para uma água residuária sintética contendo dois dos principais poluentes presentes em efluentes de coquerias (500 mg $\text{N-NH}_3/\text{L}$ e 1.000 mg Fenol/L):

- Foi possível obter eficiências de remoção de N-NH_3 superiores a 90% com predominância do N-NO_2^- na massa líquida do reator, ao final da fase aeróbia dos ciclos de remoção. As condições para o acúmulo de N-NO_2^- no conteúdo do reator foram: oxigênio dissolvido $\sim 2,5$ mg O_2/L ; temperatura entre 15 e 34°C e pH controlado entre 7,9 e 8,3. O principal mecanismo de inibição da atividade das bactérias oxidantes de nitrito foram concentrações de amônia livre entre 3,2 e 19,5 mg NH_3/L , no início da fase aeróbia. As taxas específicas de nitrificação variaram entre 0,03 e 0,11 kg $\text{N-NH}_3/\text{kg SSV.dia}$ e as taxas volumétricas entre 0,05 e 0,13 kg $\text{N-NH}_3/\text{m}^3.\text{dia}$.
- A obtenção de uma biomassa bem adaptada à utilização do fenol e a utilização de taxas de aplicação volumétricas inferiores a 0,02 kg fenol/ $\text{m}^3.\text{hora}$ mostrou-se fundamental para o desempenho estável da desnitrificação. Respeitando essa condição, foi possível obter eficiências de remoção superiores a 95%, para concentrações de N-NO_2^- , no conteúdo do reator, no início da reação anóxica entre 40 e 60 mg $\text{N-NO}_2^-/\text{L}$. As taxas específicas de desnitrificação variaram entre 0,03 e 0,06 kg $\text{N-NO}_2^-/\text{kg SSV.dia}$.

kg SSV.dia e as taxas volumétricas entre 0,03 e 0,06 kg N-NO₂⁻/ m³.dia para temperaturas no conteúdo do reator entre 15 e 34°C.

- O fenol mostrou-se adequado como fonte de carbono para desnitrificação. Para concentrações afluentes entre 830 e 1.220 mg C₆H₅OH/L, alcançaram-se remoções de fenol entre 45 e 60% ao final da fase anóxica. A quantidade desse composto que não foi utilizado pelos microrganismos durante a desnitrificação, foi completamente removida durante a fase aeróbia dos ciclos de tratamento sem detrimento da oxidação do N-NH₃. Concentrações de fenol até 160 mg C₆H₅OH/L na massa líquida do reator, não causaram inibição da atividade das bactérias oxidantes de amônia para temperaturas no conteúdo do reator entre 17 e 34°C. As taxas específicas de remoção do fenol em meio anóxico variaram entre 0,038 e 0,086 kg fenol/ kg SSV. dia e durante a fase aeróbia, entre 0,041 e 0,172 kg fenol/ kg SSV. dia.
- A coleta de amostras e realização de análises de CG-MS, ao longo da fase anóxica dos ciclos indicaram a presença de 2 – nitrofenol e 4 – nitrofenol em concentrações (0,3 a 21,3 mg/L) proporcionais à taxa de aplicação volumétrica do fenol na massa líquida do reator e, ainda, que o NO₂⁻ foi a espécie ativa da reação de nitrificação dos fenóis. A presença desses compostos em concentrações inferiores a 0,5 mg/L não causou impacto sobre a desnitrificação biológica. As análises realizadas em amostras coletadas ao final da reação anóxica, não acusaram a presença de 2 e 4 – NF, demonstrando que esses compostos foram biodegradados por uma biomassa bem adaptada ao fenol. Para a cultura mista, presente no conteúdo do reator, as constantes de velocidade de degradação de 2 – NF e 4 – NF foram iguais a 0,04 hora⁻¹ para temperaturas entre 17 e 25°C.

Para o efluente gerado na unidade de coqueria da indústria siderúrgica integrada:

- Foi possível obter o acúmulo sustentado de N-NO₂⁻, ao final da fase aeróbia dos ciclos de remoção, mantendo uma concentração de OD na massa líquida do reator próxima de 3,0 mg O₂/L; pH entre 7,8 e 8,5 e temperaturas entre 22 e 32°C, mesmo para idades do lodo próximas de 150 dias. Assim como na primeira etapa, concentrações de amônia livre entre 3,5 e 14 mg NH₃/L, na massa líquida do reator,

no início da aeração, permitiram o acúmulo sustentado de N-NO_2^- ao final da fase aeróbia.. A taxa de nitrificação específica variou entre 0,03 e 0,04 kg N-NH_3 / kg SSV .dia.

- A desnitrificação, utilizando os compostos orgânicos presentes no despejo da coqueria como fonte de carbono, ficou limitada pela quantidade de matéria orgânica biodegradável do efluente. Observaram-se eficiências de remoção de N-NO_2^- superiores a 95% quando a razão $\text{DBO/DQO}_{\text{afluente}}$ foi superior a 80% e as razões $\text{DQO/N}_{\text{afluente}}$ e $\text{DBO/N}_{\text{afluente}}$ foram superiores a 3,5 e 3,0, respectivamente. Quanto ao consumo de matéria orgânica para a desnitrificação, os valores da relação $\text{DQO}_{\text{removida}} / \text{N-NO}_2^- \text{ reduzido}$ (6,7 a 7,8) foram superiores ao valor teórico (5,2 mg $\text{DQO}_{\text{consumida}} / \text{mg N-NO}_2^- \text{ reduzido}$); porém, quando comparados ao valor teórico da quantidade de matéria orgânica requerida para a desnitrificação via nitrato (8,6 mg $\text{DQO}_{\text{consumida}} / \text{mg N-NO}_3^- \text{ reduzido}$) representam uma economia entre 22 e 9%. Para temperaturas no conteúdo do reator entre 22 e 32°C, as taxas específicas de desnitrificação variaram entre 0,003 e 0,024 kg N-NO_2^- / kg SSV.dia.
- Como o sobrenadante descartado do reator, ao final da fase aeróbia dos ciclos conduzidos com água residuária da coqueria, apresentava elevadas concentrações de N-NO_2^- aplicou-se um tratamento complementar em outro reator operado em bateladas adicionando etanol como fonte de carbono. Ao final de, no máximo seis horas anóxicas, foi possível remover 100% do N-NO_2^- aplicado ao reator. Para temperaturas no conteúdo do reator de polimento entre 25 e 31°C. as taxas específicas de desnitrificação variaram entre 0,08 e 0,17 g N-NO_2^- / g SSV.dia. Além disso, ressalta-se a possibilidade de ocorrência de remoção de alguns compostos refratários, presentes no efluente do reator alimentado com despejo da coqueria, provavelmente, através de mecanismo de co-metabolização.

7. RECOMENDAÇÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

- Seria de fundamental importância, a realização de bioensaios investigando a toxicidade do efluente final do processo de lodo ativado alimentado com o despejo da coqueria. A associação dos bioensaios com testes de fracionamento do efluente pode indicar as melhores opções de pós-tratamento para o despejo.

- Um aprofundamento do papel do etanol na remoção dos compostos recalcitrantes presentes no despejo da coqueria, também seria relevante, pois existem duas possibilidades não elucidadas ao longo da presente pesquisa: a solubilização de algum subproduto da biodegradação ou a co-metabolização através da produção de enzimas específicas.

- O estudo da aplicação do processo de nitrificação/desnitrificação ao efluente de coqueria utilizando um reator com biomassa imobilizada, também constituiria uma importante contribuição ao campo da engenharia sanitária.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELING, U.; SEYFRIED, C. F. Anaerobic-aerobic treatment of high strength ammonium wastewater nitrogen removal via nitrite. **Water Science and Technology**, v. 26, p. 1007 – 1015, 1992.

AKERMAN, A. **Feasibility of nitrate-shunt (nitritation) on landfill leachate..** Tese (Mestrado) – Instituto de Tecnologia, Universidade de Lund. Lund (Suécia), 2005. Disponível em: [http:// www.sysav.se/upload/ovright](http://www.sysav.se/upload/ovright). Acesso em: 04 ago. 2008.

AKUNNA, J. C.; BIZEAU, C.; MOLETTA, R. Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid, lactic and methanol. **Water Research**, v. 27, p. 1303 – 1312, 1993.

AL-OBAIDI, U.; MOODIE, R. B. The nitrous acid-catalysed nitration of phenol. **Journal of the Chemical Society**, p. 467 – 472, 1985.

ALEMZADEH, I.; VOSSOUGH, F.; HOUSHMANDI, M. Phenol biodegradation by rotating biological contactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 11, p. 19–23, 2002.

AMARAL, M. S. **Tratamento físico-químico de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado por processo biológico aeróbio.** 2009. 103p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 25.ed., Washington, 2005.

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

AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de Demanda Química de Oxigênio (DQO) aplicado à análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, p. 295-304, 2006.

ARNZ, P.; ESTERL, S.; NERGER, C.; DELGADO, A.; WILDERER, P. A. Simultaneous loading and draining as a means to enhance efficacy of sequencing batch reactors. Technical Note. **Water Research**, v. 34. n. 5, p. 1763 – 1766, 2000.

ASLAN, Ş. Combined removal of pesticides and nitrates in drinking waters using biodenitrification and sand filter system. **Process Biochemistry**, v.40, p. 417 – 424, 2005.

AUN, M. V. **Contribuição ao estudo da desnitrificação utilizando fenol como fonte de carbono**. 2001. 171p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.

_____. **Estudo da Remoção de nitrogênio via nitrito e via nitrato em sistemas de lodo ativado alimentados por despejo com elevada concentração de fenol**. São Paulo, 2007. 223p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

AUN, M. V.; QUEIROZ, L. M.; AMARAL, M. S.; MORITA, D. M.; ALEM SOBRINHO, P. Aplicação de etanol como fonte de carbono complementar em sistemas de lodos ativados alimentados por despejo fenólico. In: XXXI CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL AIDIS. Santiago, 2008. **Anais**. Santiago, Aidis, CD-ROM.

BAE, W.; BAEK, S.; CHUNG, J.; LEE, Y. Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors. **Biodegradation**, v. 12, p. 359–366, 2002.

BALMELLE, B.; NGUYEN, K. M.; CAPDEVILLE, B.; CORNIER, J. C.; DEGUIN, A. Study of factors controlling nitrite build-up in biological processes for water nitrification. **Water Science and Technology**, Londres, v. 26, n. 5-6, p. 1017 - 1025, 1992.

BHUSHAN, B.; CHAUHAN, A.; SAMANTA, S. K.; JIAN, R. K. Kinetics of biodegradation of p-nitrophenol by different bacteria. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 274, p. 626–630, 2000.

BING, L.; YING-LAN, S.; YU-YING, L. Pre-treatment of coking wastewater using anaerobic sequencing batch reactor (ASBR). **Journal of Zhejiang University – Science B**. v. 6, p. 1115 – 1123, 2005. Disponível em: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/artid=1390660>. Acesso em 23 abr. 2009.

BORGHEI, S. M.; HOSSEINI, S. H. The treatment of phenolic wastewater using a moving bed biofilm reactor. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 1177–1181, 2004.

BRASIL. Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA). **A experiência da COSIPA e os ganhos ambientais com o tratamento e reúso das águas geradas em coquearias**. São Paulo, 2008. 30 p. Disponível em: <http://www.fiesp.com.br/sbsnetv2/big/ambiente>. Acesso em 10 out. 2008.

_____. Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS). **Anuário Estatístico**. Rio de Janeiro: 2008.

_____. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 18 mar. 2005.

_____. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 397 de 03 de abril de 2008. Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.. **Diário Oficial da União**, 07 abr. 2008.

BRØND, S.; SUND, C. Biological removal of nitrogen in toxic industrial effluents, high in ammonia. **Water Science and Technology**, v. 29, n. 9, p. 231 – 240, 1994.

CAFFAZ, S.; LUBELLO, C.; CANZIANI, R.; SANTIANNI, D. Autotrophic nitrogen removal from anaerobic supernatant of Florence's WWTP digesters. **Water Science and Technology**, v. 53, n. 12, p. 129 – 137, 2006.

CAMPOS, J. L.; GARRIDO-FERNANDEZ, J. M.; MENDEZ, R.; LEMA, J. M. Nitrification at high ammonia loading rates in a activated sludge unit. **Bioresource Technology**, n. 68, p. 141 – 148, 1999.

CARDOSO, S. P.; CARNEIRO, J. W. M. Nitração aromática: Substituição eletrofílica ou reação com transferência de elétrons? **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 381 – 389, 2001.

CARRERA, J.; BAEZA, J. A.; VICENT, T. LAFUENTE, J. Biological nitrogen removal of high-strength ammonium industrial wastewater with two-sludge system. **Water Research**, v. 37, p. 4211 – 4221, 2003.

CHAKRABORTY, S.; VEERAMANI, H. Effect of HRT and recycle ratio on removal of cyanide, phenol, thiocyanate and ammonia in an anaerobic–anoxic–aerobic continuous system. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 96–105, 2006.

CHANG, E.-E.; HSING, H.-J.; CHIANG, P.-C.; CHEN, M.-Y.; SHYNG, J.-Y. The chemical and biological characteristics of coke-oven wastewater by ozonation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 560 – 567, 2008.

COLLINS, G.; FOY, C. McHUGH, S.; MAHONY, T.; O'FLAHERTY, V. Anaerobic biological treatment of phenolic wastewater at 15–18 °C. **Water Research**, v. 39, p. 1614 – 1620, 2005.

CONSIDINE, T. J.; JABLONOWSKI, C.; CONSIDINE, D. M. M. **The Environment and new technology adoption in US steel industry**. Pennsylvania: National Science Foundation and Lucent Technologies, 2001. 120 p.

DA COSTA, A. J. M. **Estudo da tratabilidade de água residuária sintética simulando despejo líquido de coquearias**. São Paulo, 1999. 207p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

DANIEL, L. M. C. **Remoção de Nitrogênio via nitrito em reator operado em bateladas sequenciais contendo biomassa imobilizada e aeração intermitente**. 2005. 102p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

DAPENA-MORA, A.; CAMPOS, J. L.; MOSQUERA-CORRAL, A.; MÉNDEZ, R. Anammox process for nitrogen removal from anaerobically digested fish canning effluents. **Water Science and Technology**, v. 53, n. 12, p. 265 – 274, 2006.

DOMBROSKI, S.A.G. **Nitrificação e desnitrificação de água residuária de coquearia utilizando fonte interna de carbono**. São Paulo, 2003. 409p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

DOSTA, J.; GALÍ, A.; BENABDALLAH EL-HADJ, T.; MACÉ, S.; MATA-ALVARÉZ, J. Operation and model description of a sequencing batch reactor treating reject water for biological nitrogen removal via nitrite. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2065–2075, 2007.

ECKENFELDER, W. W. **Developing industrial water pollution control programs**. Lancaster, Technomic Publishing Company, 1997.

EIROA, M.; VILAR, A.; AMOR, L.; KENNES, C.; VEIGA, M. C. Biodegradation and effect of formaldehyde and phenol on the denitrification process. **Water Research**, Oxford, v. 39, p. 449-455, 2005.

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. **Profile of the Iron and Steel Industry**. EPA/310-R-95-005. Washington DC: Office of Enforcement and Compliance Assurance, 1995. 116 p. Disponível em: <http://www.epa.gov>

_____. Environment Protect Agency. **Development Document for Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Iron and Steel Manufacturing Point Source Category**. Washington, D.C: Office of Enforcement and Compliance Assurance. 2002. 1045p. Disponível em: <http://www.usepa.gov/iris>

_____. Environment Protect Agency. **Process design manual for nitrogen control**. Washington, D.C: Office of Research and Development. 1993.

_____. Environment Protect Agency. **Toxicological review of phenol**. Washington, D.C: Office of Enforcement and Compliance Assurance. 2005. 114p. Disponível em: <http://www.usepa.gov/iris>.

FANG, H. Y.; CHOU, M. S.; HUANG, C.W. Nitrification of ammonia–nitrogen in refinery wastewater. **Water Research**, v. 27, p. 1761–1765, 1993.

FANG, H. H. P.; LIU, Y; KE, S. Z.; ZHANG, T. Anaerobic degradation of phenol in wastewater at ambient temperature. **Water Science and Technology**, Londres, v. 49, n. 1, p. 95 - 102, 2004.

FANG, H. H. P.; YEONG, C. L. Y. Biological wastewater treatment in reactors with fibrous packing. **Journal of Environmental Engineering**, v.119, n.5, p.946-957, Sep./Oct. 1993.

FITTIPALDO, J.J.; MILLS, W.M.; WONG-CHONG, G.M. Mercury compliance at the LTV Warren coke plant. **Iron and Steel Engineer**, Oct 1997.

FRANÇA. International Agency for Research on Cancer. **Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**. 2004. Disponível em: <http://www.iarc.fr>.

FUX, C.; BOEHLER, M.; HUBER, P.; BRUNNER, I.; SIEGRIST, H. Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitritation and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant. **Journal of Biotechnology**, v. 99, n. 3, p. 295 – 306, 2002.

FUX, C.; SIEGRIST, H. Nitrogen removal from sludge digester liquids by nitrification/denitrification or partial nitritation/anammox: environmental and economical considerations. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 10, p. 19-26, 2004.

FUX, C.; VELTEN, S.; CAROZZI, V.; SOLLEY, D.; KELLER, J. Efficient and stable nitritation and denitritation of ammonium-rich sludge dewatering liquor using an SBR with continuous loading. **Water Research**, v. 40, p. 2765 – 2775, 2006.

GALLAGHER, J. R.; SHOCKEY, R. E.; TURNER, C. D.; MAYER, G. G. PDU scale nitrification/denitrification of pretreated coal gasification wastewater. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 41, West Lafayette, 1986. **Proceedings**. Lafayette: Lewis Publishers, p. 567 – 576, 1986.

GANCZARCZYK, J. J. Second-stage activated sludge treatment of coke-plant effluents. **Water Research**, Oxford, v. 13, p. 337 - 342, 1979.

GARRIDO, J. M.; VAN BENTHUM, W. A. J.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J. Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 53, p. 168 – 178, 1996.

GAVAZZA DOS SANTOS, S.; VARESCHE, M. B. A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Comparison of Methanol, Ethanol, and Methane as Electron Donors for Denitrification. **Environmental Engineering Science**, v. 21, p. 313 – 320, 2004.

GEE, C. S.; KIM J. S. Nitrite accumulation followed by denitrification using sequencing batch reactor. **Water Science and Technology**, Londres, v. 49, n. 5 – 6, p. 47 – 55, 2004.

GHOSE, M. K. Complete physico-chemical treatment for coke plant effluents. **Water Research**, v. 36, p.1127 – 1134, 2002.

_____. Physico-chemical treatment as a suitable option for treatment of coke-plant effluent. **IE (I) Journal-CH**, v. 84, p.50-54, Mar.2004.

GÓRSKA, S. J.; CICHON, A.; MIKSCH, C. Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration vi shorter nitrification and denitrification. **Water Science and Technology**, Londres, v. 36, n. 10, p. 73 – 78, 1997.

GREENFIELD, J. H.; NEUFELD, R. D. Quantification of the influence of steel industry trace organic substances on biological nitrification. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 36., Lafayette, 1981. **Proceedings**. Lafayette: Ann Arbor Science, p. 772 – 783, 1982.

GRUNDITZ, C.; DALHAMMAR, G. Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of *Nitrossomonas* and *Nitrobacter*. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 2, p. 433 - 440, 2001.

GUSTAVSSON, D. J. I.; NYBERG, U.; LA COUR JANSEN, J. Operation for nitrification of sludge liquor in a full-scale SBR. In: 4TH SEQUENCING BATCH REACTOR

CONFERENCE. Roma, 2008. **Conference Proceedings**. Roma, International Water Association, 2008, v. 1, p. 19 – 28.

GUT, L.; PLAZA, E.; TRELA, J.; HULTMAN, B.; BOSANDER, J. Combined partial nitrification/anammox system for treatment of digester supernatant. **Water Science and Technology**, v. 53, n. 12, p. 149 – 159, 2006.

HANAKI, K.; WANTAIN, C.; OHGAKI, S. Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor. **Water Research**, v. 24, n. 3, p. 297 - 302, 1990.

HANNER, N.; ASPEGREN, H.; NYBERG, U.; ANDERSSON, B. Upgrading the Sjölanda WWTP according to a novel process concept. **Water Science and Technology**, v. 47, n. 12, p. 1 - 7, 2003.

HASSELBLAD, S.; HALLIN, S. Intermittent addition of external carbon to enhance denitrification in activated sludge. **Water Science and Technology**, v. 37, p. 227 – 233, 1998.

HELMER, C.; TROMM, C.; HIPPEN, A.; ROSENWINKEL K.-H.; SEYFRIED C.-F.; KUNST, Single stage biological nitrogen removal by nitrification and anaerobic ammonium oxidation in biofilm systems. **Water Science and Technology**, v. 43, n. 1, p. 311 – 320, 2001.

HENZE, M. Capabilities of biological nitrogen removal processes from wastewater. **Water Science and Technology**, v. 23, p. 669 – 679, 1991.

HO, J. H.; CHOI, E. Nitrogen removal from piggery waste by nitrite nitrification. In: 73rd annual conference and exposition on water quality and wastewater treatment. New York, 2000. **Conference Proceedings**. USA, Water Environment Federation, 2000, v. 1, p. 225 – 231.

HOWARTH, R., W., Human acceleration of the nitrogen cycle: drivers, consequences, and steps toward solutions. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 5-6, p. 7 – 13, 2004.

JENICEK, P.; SVEHIA, P.; ZABRANSKA, J.; DOHANYOS, M. Factors affecting nitrogen removal by nitrification/denitrification. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 5-6, p. 73 – 79, 2004.

JEONG, Y.-S.; CHUNG, J. S. Simultaneous removal of COD, thiocyanate, cyanide and nitrogen from coal process wastewater using fluidized biofilm process. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 1141–1147, 2006.

JONES, D. D.; SPEAKE, J. L.; WHITE, J.; GAUTHIER, J. J. Biological treatment of high-strength coke-plant wastewater. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 38., West Lafayette, 1983. **Proceedings**. West Lafayette, Boston: Butterworth Publishers, p. 561 – 570, 1983.

JOO S-H, KIM D-J, YOO I-K, PARK K & CHA G-C. Partial nitrification in an upflow biological aerated filter by O₂ limitation. **Biotechnology Letters**. v. 22, p. 937–940, 2000.

KADIYALA, V.; SMETS, B.F.; CHANDRAN, K.; SPAIN, J.C. High affinity p-nitrophenol oxidation by *Bacillus sphaericus* JS905. **FEMS Microbiology Letters**, v. 166, p. 115–120, 1998.

KIM J. D.; CHANG, D. I.; LEE D. W.; HAN I. K.; YOO, G. C. CHA. Nitrification of high strength ammonia wastewater and nitrite accumulation characteristics. **Water Science and Technology**, Londres, v. 47, n. 11, p. 45 – 51, 2003.

KIM, R. B. Effect of ammonia on COD analysis. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v.61, n. 5, p – 614-617, Mai. 1989.

KIM, Y. M.; PARK, D.; LEE, D. S.; PARK, J. M. Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 915 – 921, 2008.

KORNAROS, M.; DOKIANAKIS, S. N.; LYBERATOS, G. Performance of nitrite oxidizers (NOB) during anoxic to aerobic transitions. In: 4TH SEQUENCING BATCH REACTOR CONFERENCE. Roma, 2008. **Conference Proceedings**. Roma, International Water Association, 2008, v. 1, p. 275 – 282.

KOSTENBADER, P.D.; FLECKSTEINER, J.W. Biological oxidation of coke plant weak ammonia liquor. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v.41, n.2, p.199-207, Feb. 1969.

KRISHNAN, R. **Polution Prevention Handbook**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995. 486p.

KUMAR, M. S.; VAIDYA, A. N.; SHIVARAMAM, N.; BAL, A. S. Biotreatment of Oil-Bearing Coke-Oven Wastewater in Fixed-Film Reactor: A Viable Alternative to Activated Sludge Process. **Environmental Engineering Science**, v. 17, n. 4, p. 221 – 226, 2000.

KYLEFORS, K.; ECKE, H.; LAGERKVIST, A. Accuracy of COD test for landfill leachates. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 146, p. 153-69, 2003.

LAI, E.; SENKPIEL S.; SOLLEY D.; KELLER J. Nitrogen removal of high strength wastewater via nitrification/denitrification using a sequencing batch reactor. **Water Science and Technology**, Londres, v. 50, n. 10, p. 27-33, 2004.

LAI, P.; ZHAO, H.-z.; WANG, C.; NI, J.-r. Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 232–239, 2007.

LARSON, R. A.; WEBER, E. J. **Reactions mechanisms in environmental organic chemistry**. Boca Raton – Florida. Lewis Publishers. 1994. 433 p.

LEE, M. W.; PARK, J. M. Biological nitrogen removal from coke plant wastewater with external carbon addition. **Water Environment Research**, v.70, n.5, p.1090-1095, July/Aug. 1998.

LEE, M. W.; PARK, Y. J. PARK, J. M.; CHUN, H. D. Control of external carbon addition in biological nitrogen removal process for the treatment of coke-plant wastewater. **Water Environment Research**, v.73, n.4, p. 415 – 425, Jul/Aug. 2001.

LI, B.; SUN, Y.; LI, Y. Pretreatment of coking wastewater using anaerobic sequencing batch reactor (ASBR). **Journal of Zhejiang University Science**, v.6, n.11, p.1115-1123, Nov. 2005.

LI, Y. Z.; PENG, C. Y.; PENG, Y. Z.; WANG, P. Nitrogen removal from pharmaceutical manufacturing wastewater via nitrite and the process optimization with on-line control. **Water Science and technology**, Londres, v. 50, n. 06, p. 25-30, 2004.

LIMA et al. **Redução de dependência de coque importado na COSIPA**. In: XXXVI SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS PRIMAS e VII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO. Ouro Preto, 2006. **Anais**. São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006, v. 1, p. 378 – 388.

MARAIS, G. v. R.; EKAMA, G. A. The activated sludge process. Part I. Steady state behavior. **Water S. A.**, v. 2, n. 4, p. 164 – 200, 1976.

MARAÑÓN, E.; VÁZQUEZ, I.; RODRÍGUEZ, J.; CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ, Y.; LÓPEZ, H. Treatment of coke wastewater in a sequential batch reactor (SBR) at pilot plant scale. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4192–4198, 2008.

_____. Coke wastewater treatment by a three-step activated sludge system. **Water Air Soil Pollution**, v. 192, p. 155–164, 2008.

MEHROTRA, I.; KUMAR, P.; GALI, V. **Treatment of phenolic wastewater using UASB reactor**. Trabalho apresentado a *National Conference on Biological Treatment of Wastewater and Waste Air*, 2003, Trinvadrum, India, Não Publicado.

MINERO, C.; CHIRON, S.; FALLETTI, G.; MAURINO, V.; PELIZZETTI, E.; AJASSA, R.; CARLOTTI, M. E.; VIONE, D. Photochemical processes involving nitrite in surface water samples. **Aquatic Sciences**, v. 69, p. 71 – 85, 2007.

MINHALMA, M.; de PINHO, M. N. Integration of nanofiltration/steam stripping for the treatment of coke plant ammoniacal wastewaters. **Journal of Membrane Science**, v. 242, p. 87–95, 2004.

MORITA, D.M. **Tratabilidade de águas residuárias contendo poluentes perigosos: estudo de caso**. São Paulo, 1993. 4v. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Organic Chemistry**. Sixth edition. New Jersey. Prentice-Hall International editors, 1992.

MOSQUERA-CORRAL, A.; BARZ, T.; DAPENA, A.; CAMPOS, J.L.; MENDEZ, R. Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3109 – 3118, 2005.

MOURÃO, M. B. (Org.) **Siderurgia para não siderurgistas**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001. 299 p.

MULDER, A.; VAN DE GRAAF, A. A.; ROBERTSON, L. A.; KUENEN, J. G. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. **FEMS Microbiology and Ecology**, v. 16, p. 177 – 184, 1995.

MULDER, J. W.; VAN LOOSDRECHT, M. CHEIJNEN, J. J. Full-scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. **Water Science and Technology**, v. 43, n. 11, p. 127 – 134, 2001.

NING, P.; BART, H. J.; JIANG, Y.; HANN, A.; TIEN, C. Treatment of organic pollutants in coke wastewater by method of ultrasonic irradiation, catalytic oxidation and activated sludge. **Separation Purification Technology**, v. 41, p. 133–139, 2005.

NOOPHAN, P.; FIGUEROA, L. A.; MUNAKATA-MARR, J. Nitrite oxidation inhibition by hydroxylamine: experimental and model evaluation. **Water Science and Technology**, Londres, v. 50, n. 6, p. 295 – 304, 2004.

NOVAES, L. F. **Estudo da influência da agitação e da estratégia de alimentação sobre o desempenho de um ASBR em escala piloto aplicado ao tratamento de esgoto sanitário**. São Carlos, 2008. 143p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

NYBERG, U.; ANDERSSON, B.; ASPERGREN, H. Long-term experiences with external carbon sources for nitrogen removal. **Water Science and Technology**, v. 33, p. 109 – 116, 1996.

OLIVEIRA, V. **Relatório Setorial Final – Setor: Siderurgia**. Brasília: Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, 2007. 64 p. Disponível em: <http://www.finep.gov.br/PortalDPP>.

OSANTOWSKI, R.; HENDRIKS, R. V. Physical/chemical and biological treatment of coke-plant wastewater. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE. Chicago, 1981. **Proceedings**. Lafayette: Ann Arbor Science, 1981, v. 1, p. 168 – 176.

PAPADIMITRIOU, C. A.; DABOU, X.; SAMARAS, P.; SAKELLAROPOULOS, G. P. Coke oven wastewater treatment by two activated sludge systems. **Global NEST Journal**, v. 8, n. 1, p. 16-22, 2006.

PATNAIK, P.; KHOURY, J. N. Reaction of phenol with nitrite ion: pathways of formation of nitrophenols in environmental waters. **Water Research**, v. 38, p. 206 – 210, 2004.

PHILIPS, S.; LAANBROEK, H. J.; VERSTRAETE, W. Origin, cause and effects of increased nitrite concentrations in aquatic environments. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, n. 01, p. 115 – 141, 2002.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. 1ª edição. São Paulo. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES). 2006. 285p.

PRAKASAM, T. B. S.; LOEHR, R. C. Microbial nitrification and denitrification in concentrated wastes. **Water Research**, v. 6, p. 859 – 869, 1972.

PUIG, S.; COMA, M.; van LOOSDRECHT, M. C. M.; COLPRIM, J.; BALAGUER, M. D. Ethanol as a carbon source for biological nutrient removal from wastewater. In: 4TH SEQUENCING BATCH REACTOR CONFERENCE. Roma, 2008. **Conference Proceedings**. Roma, International Water Association, 2008, v. 1, p. 95 – 103.

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

QUEIROZ, L. M. **Estudo da remoção biológica de nitrogênio via nitrito utilizando fenol como fonte de carbono operando um reator em bateladas sequenciais (SBR) em escala piloto**. 2006. 179p. Dissertação (Mestrado)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

QUEIROZ, L. M.; AUN, M. V.; MORITA, D. M.; ALEM SOBRINHO, P. The use of a sequencing batch reactor (SBR) for ammonia and phenol removal using nitrite as electron acceptor. In: 4TH SEQUENCING BATCH REACTOR CONFERENCE. Roma, 2008. **Conference Proceedings**. Roma, International Water Association, 2008, v. 1, p. 441 – 448.

RANDALL, C. W.; BARNARD, J. L.; STENSEL H. D. **Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal**. Lancaster, Technomic Publishing Company, 1995.

RHEE, S.; LEE, J.J.; LEE, S. Nitrite accumulation in a sequencing batch reactor during the aerobic phase of biological nitrogen removal. **Biotechnology Letters**, v. 19, n. 2, p. 195–198, 1997.

RUBACALBA, A.; SUÁREZ-OJEDA, M. E.; STÜBER, F.; FORTUNY, A.; BENGUA, C.; MERTCALFE, I.; FONT, J.; CARRERA, J.; FABREGAT, A. Phenol wastewater remediation: advanced oxidation processes coupled to a biological treatment. **Water Science and Technology**, v. 55, n. 12, p. 221 – 228, 2007.

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

SAINSBURRY, M. **Aromatic Chemistry**. 1st. ed. New York. Oxford University Press, 1992.

SÃO PAULO (Estado) Decreto nº 8.468 de 08 de setembro de 1976. Aprova o regulamento da Lei nº 997 de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. **Legislação estadual: controle de poluição ambiental**, São Paulo, CETESB, 1991.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry**. 2 ed., New Jersey. John Wiley & Sons inc., 2003.

SHAW, J. A. Estimation of oxygen consuming value of coke plant aqueous wastes. **Analytical Chemistry**, v. 23, n. 12, 1951.

SHI, M.; CUI, S-C. A new method for nitration of phenolic compounds. **Advances in Synthesis and Catalysis**, n. 345, p. 1197 – 1202, 2003.

SILVA, D. D. **Remoção de nitrogênio pela via curta de lixiviado de aterro sanitário operando um reator em bateladas sequenciais (SBR)**. 2009. 163p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

SINGH, G.; PRASAD, B. Removal of ammonia from coke-plant wastewater by using synthetic zeolite. **Water Environment Research**, v. 69, n. 2, p. 157 – 161, 1997.

STAIB, C.; LANT, P. Thiocyanate degradation during activated sludge treatment of coke-oven wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 34, p. 122 – 130, 2007.

STENGER, V. A.; VAN HALL, C. E. Rapid method for determination of Chemical Oxygen Demand. **Analytical Chemistry**, v. 39, n. 2, 1967.

STOVER, L. E.; KINCANNON D. F. Biological treatability of specific organic compounds found in chemical industry wastewaters. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 55, n. 1, p. 97-109, Jan. 1983.

SU, J.-J.; LIU, B.-Y.; CHANG, Y.-C. Identifying an interfering factor on chemical oxygen demand (COD) determination in piggy wastewater and eliminating the factor by an

indigenous *Pseudomonas stutzeri* strain. **Letters in Applied Microbiology**, n. 33, p. 440 – 444, 2001.

SUIDAN, M. T.; NAJM, J. N.; PFEFFER, J.; VANG, Y.T. Anaerobic biodegradation of Phenol: inhibition kinetics and system stability. **Journal of Environmental Engineering**, Nova York, v. 114, n. 6, p. 1359 – 1376, 1988.

SUTTON, P. M.; HURVID, J.; HOEKSEMA, M. Biological fluidized bed treatment of wastewater from byproduct coking operations full-case history. **Water Environment Research**, v. 71, n. 1, p. 5 – 9, 1999.

SUTTON, P. M.; MARVAN, I. J., CRAIG, F. Biological treatment of wastewater from byproduct coking operations: an innovative approach. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE 45. West Lafayette, 1990. **Conference Proceedings**. West Lafayette, Lewis Publishers, 1990, p. 751 – 758.

TABAK, H. H.; QUAVE, S. A.; MASHNI, C.I.; BARTH, E. F. Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 53, n. 10, p. 1503-1518, Oct. 1981.

THIRD, K.A.; PAXMAN, J.; SCHMID, M.; STROUS, M.; JETTEN, M. S. M.; CORD-RUWISCH, R. Treatment of nitrogen-rich wastewater using partial nitrification and Anammox in the CANON process. **Water Science and Technology**, v. 52, n. 4, p. 47 – 54, 2005.

TOH, S. K.; ASHBOLT, N. J. Adaptation of anaerobic ammonium-oxidising consortium to synthetic coke-ovens wastewater. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 59, p. 344 – 352, 2002.

TOKUTOMI, T.; KIYOKAWA, T.; SHIBAYAMA, C.; HARADA, H.; OHASHI, A. Effect of inorganic carbon on nitrite accumulation in an aerobic granular reactor. **Water Science and Technology**, v. 53, n. 12, p. 285 – 294, 2006.

TURK, O.; MAVINIC, D.S. Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia. **Water Research**, Oxford, v. 23, n. 11, p. 1383 - 1388, 1989.

TZU-YANG, H.; YEN-HUI, L. Biodegradation of phenolic wastewater in a fixed biofilm reactor. **Biochemical Engineering Journal** v. 27, p. 95–103, 2005.

VAN BENTHUM, W. **Integrated nitrification and denitrification in biofilm airlift reactors: biofilm development, process design and hydrodynamics**. Delft, 1998. Tese (Doutorado) – Universidade Técnica de Delft, Holanda.

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

VAN KEMPEN, R.; MULDER, J. W.; UIJTERLINDE, C. A.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Overview: full-scale experience of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 1, p. 145 – 152, 2001.

VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; JETTEN, M. S. M. Microbiological conversions in nitrogen removal. **Water Science and Technology**, v. 38, n. 1, p. 1 – 7, 1998.

VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; SALEM, S. Biological treatment of sludge digester liquids. **Water Science and Technology**, v. 53, n. 12, p. 11 – 20, 2006.

VARGAS, M.; GUISASOLA, A.; CASAS, C.; BAEZA, J. A. Simultaneous nitrite and phosphorus removal in an enriched nitrite-DPAO SBR monitored with titrimetry. In: 4TH SEQUENCING BATCH REACTOR CONFERENCE. Roma, 2008. **Conference Proceedings**. Roma, International Water Association, 2008, v. 1, p. 113 – 120.

VÁZQUEZ, I.; RODRÍGUEZ, J.; MARAÑÓN, E.; CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ, Y. Simultaneous removal of phenol, ammonium and thiocyanate from coke wastewater by aerobic biodegradation. **Journal of Hazardous Materials (B)**, v. 137, p. 1773–1780, 2006.

VEERESH, G. S.; KUMAR, P.; MEHROTRA, I. Treatment of phenol and cresols in upflowanaerobic sludge blanket (UASB) process: a review. **Water Research**, v. 39, p. 154 – 170, 2005.

VERSTRAETE, W.; PHILIPS, S. Nitrification/denitrification processes and technologies in new contexts. **Environmental Pollution**. v. 102, p. 717–726, 1998.

VILLAYERDE, S.; GARCÍA-ENCINA, P. A.; LACALLE, M. L.; FDZ-POLANCO, F. New operational strategy or SBR technology for total nitrogen removal from industrial wastewaters highly loaded with nitrogen. **Water Science and Technology**, v. 41, n. 12, p. 85 – 93, 2000.

VIONE, D.; BELMONDO, S.; CARNINO, L. A kinetic study of phenol nitration and nitrosation with nitrous acid in the dark. **Environtal Chemical Letters**, v.2, p. 135–139, 2004.

VIONE, D.; MAURINO, V.; MINERO, C.; PELIZZETI, E. New processes in the environmental chemistry of nitrite: nitration of phenol upon nitrite photoinduced oxidation. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 4, p. 669 – 676, 2002.

WALL, F. J. **Statistical Data Analysis Handbook**. Washington D.C.. McGraw-Hill, Inc. 1986.

WYFFELS, S.; BOECKX, P.; PYNAERT, K.; ZHANG, D.; VAN CLEEMPUT, O.; CHEN, G.; VERSTRAETE, W. Nitrogen removal from sludge reject water by a two-stage oxygen-limited autotrophic nitrification denitrification process. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 5 – 6, p. 57 – 64, 2004.

YANG, R. D.; HUMPHREY, A. E. *Pseudomonas putida*: Dynamics and steady state of phenol biodegradation in pure and mixed cultures. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 17, n.8, p. 1211 – 1233, 1975.

YE, J.; SINGH, A.; WARD, O. P. Biodegradation of nitroaromatics and other nitrogen-containing xenobióticos. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 20, p. 117 – 135, 2004.

YI, Q.; YIBO, W.; HUIMING, Z. Efficacy of pre treatment methods in the activated sludge removal of refractory compounds in coke-plant wastewater. **Water Research**, v.28, n.3, p.701 - 707, 1994.

YIBO, W.; MIN, Z.; YI, Q. Biological treatment of coke plant wastewater for COD and NH₃ N removal. **Water Science and Technology**, v.23, n.10, p.1883 -1892, 1991.

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

YUN, Z.; JUNG, Y.-H.; LIM, B.-R.; CHOI, E.; MIN, K. S. The stability of nitrite nitrification with strong nitrogenous wastewater: effects of organic concentration and microbial diversity. **Water Science and Technology**, Londres, v. 49, n. 5 – 6, p. 89 – 96, 2004.

ZHANG, M.; TAY, J.H.; QIAN, Y.; GU, X.S. Coke plant wastewater treatment by fixed biofilm system for COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ removal. **Water Research**, v.32, n.2, p.519-527, 1998.

ZDRADEK, C. P. **Seleção de linhagens oxidadoras de amônio e remoção de nitrogênio via nitrito em reator descontínuo alimentado (SBR) sob condições de limitação de oxigênio**. Florianópolis, 2005. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

ZURCHIN, J. P.; OLTHOF, M.; SCHUBERT, J. J.; PECK, D. PENROSE, J. Pilot study of upgrading of existing coke oven waste treatment facility with trickling filter. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE. West Lafayette, 1986. **Conference Proceedings**. West Lafayette, Lewis Publishers, 1986, p. 586 – 596.

APÊNDICE – A – Relatório Fotográfico

Figura 35 – Fotografia 01 do reator operado em bateladas em escala de laboratório.

Figura 36 - Fotografia 02 do reator operado em bateladas em escala de laboratório.

Figura 37 – Parte do aparato experimental utilizado durante a investigação.

Figura 38 – Sistema de aquisição de dados utilizado durante a pesquisa.

Figura 39 – Despejo da coqueria bruto e efluente do reator principal.

Figura 40 – Vista do sistema de aquisição de dados.

APÊNDICE B - Seqüência de cálculo dos balanços de massa

CONSIDERAR A SEQUENCIA CRONOLÓGICA DE OPERAÇÃO DOS CICLOS

$$\text{Carga (kg/dia)} = \text{Concentração}_{\text{afluente}} \times Q_{\text{alimentação}}$$

Q - vazão

T – tempo

INÍCIO DA REAÇÃO ANÓXICA DO CICLO – ADMITINDO O REATOR SOB MISTURA COMPLETA

$$\text{Massa da Espécie Química no Afluente} = \text{Concentração}_{\text{afluente}} \times Q_{\text{alimentação}} \times \text{Tempo}_{\text{alimentação}}$$

$$\text{Massa da Espécie Química no Conteúdo do Reator} = (\text{Concentração}_{\text{massa líquida}} \times \text{Volume da Massa Líquida}^*) - (\text{Volume descartado} \times \text{Concentração}_{\text{massa líquida}})$$

* Descontando o volume retirado para a realização de análises

$$\text{Volume descartado} = \text{Volume do Sobrenadante}$$

FINAL DA FASE ANÓXICA E INÍCIO DA FASE AERÓBIA DO CICLO:

$$\text{Massa da Espécie Química} = \text{Concentração}_{\text{massa líquida}} \times \text{Volume da Massa Líquida}^*$$

* Descontando o volume retirado para a realização de análises

FINAL DA FASE AERÓBIA DO CICLO:

$$\text{Massa da Espécie Química} = \text{Concentração}_{\text{massa líquida}} \times (\text{Volume da Massa Líquida}^*)$$

* Descontando o volume retirado para a realização de análises

SOBRENADANTE:

$$\text{Massa da Espécie Química} = \text{Concentração}_{\text{massa líquida}} \times (\text{Volume descartado})$$

OBS.:

COMO A RAZÃO DE TROCA VOLUMÉTRICA NÃO PODE SER DESPREZADA, NOS CÁLCULOS DAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO, SE FAZ NECESSÁRIO CONSIDERAR A CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DA ESPÉCIE QUÍMICA DE UM CICLO DE REMOÇÃO PARA O OUTRO.

FASE ANÓXICA – ETAPA 01 – REATOR ALIMENTADO COM ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA

Ciclos	amônia afl (mg/L)	fenol afl (mg/L)	volume de afluente (Litros)	Início do anóxico (Litros)	Final do anóxico (Litros)	Massa de amônia afl	Massa de fenol afl	N-NO2 descartado (mg)	N-NO2 Início do anóxico	N-NO2 Final do anóxico	Fenol Final do anóxico	Remoção de Fenol no anóxico (%)	Remoção de N-Nox (%)
Ciclo de partida	470	990	5	30,0	35,0		4950		3814,4	270,4	1014,1	80	93
Ciclo 01	562	1024	5	35,0	40,0	2350	5120	267,5	1872,4	699,0	3213,2	37	63
Ciclo 02	608	983	5	35,0	40,0	2810	4915	331,3	2319,0	2,0	1901,0	61	100
Ciclo 03	551	996	5	35,0	40,0	3040	4980	338,6	2370,1	3,9	1861,5	63	100
Ciclo 04	426		5	40,0	40,0	2755	0	39,5	316,3				100
Ciclo 05	584	922	5	35,0	40,0	2130	4610	225,8	1580,6	75,7	1934,3	58	95
Ciclo 06	543	1014	5	35,0	40,0	2920	5070	340,7	2384,6	715,7	2803,4	45	70
Ciclo 07	593	0				2715							
Ciclo 08	463	946	10	30,0	40,0	4256	9460	965,2	2895,6	20,0	4632,9	51	99
Ciclo 09	492	962	10	30,0	40,0	4630	9620	1359,5	4078,5	5,6	3385,2	65	100
Ciclo 10	503	941	10	30,0	40,0	4920	9410	1171,7	3515,1	11,9	6332,6	33	100
Ciclo 11	486	913	10	30,0	40,0	5030	9130	669,9	2009,6	5,0	6227,1	32	100
Ciclo 12	461	933	10	30,0	40,0	4860	9330	1038,1	3114,4	3,2	5735,6	39	100
Ciclo 13	483	917	10	30,0	40,0	4610	9170	848,5	2545,6	1,4	4918,5	46	100
Ciclo 14	504	953,2	5	40,4	45,4	2520	4766	96,4	778,6	56,9	13,0	100	99
Ciclo 15	504	219	5	28,1	33,1	2520	1095	150,1	843,8	644,0	33,1	97	54
Ciclo 16	503	1003,2	5	40,1	45,1	2515	5016	188,4	1511,2	260,4	2650,1	47	86
Ciclo 17	448	1098,4	5	39,2	44,2	2240	5492	215,8	1691,7	16,4	2462,7	55	99
Ciclo 18	476	830,2	5	42,3	47,3	2380	4151	235,8	1995,1	0,6	1807,8	56	100
Ciclo 19	541	1163,1	5	39,8	44,8	2705	5815,5	268,6	2138,4	0,1	3177,9	45	100
Ciclo 20	453,6	1216,3	5	39,5	44,5	2268	6081,5	223,1	1762,2	0,9	3190,4	48	100
Ciclo 21	524,6	921,5	5	36,1	41,1	2623	4607,5	285,1	2058,1	15,4	2129,0	54	99
Ciclo 22	515,2	986,2	5	34,9	39,9	2576	4931	269,6	1881,5	4,3	2283,9	54	100
Ciclo 23	515,2	910,1	5	34,9	39,9	2576	4550,5	262,3	1830,6	0,2	2294,5	50	100
Ciclo 24	501,7	1022,3	5	37,4	42,4	2508,5	5111,5	265,0	1982,2	11,4	2233,4	56	100
Ciclo 25	504	1001,4	5	33,7	38,7	2520	5007	271,4	1829,1	0,9	2215,2	56	100
Ciclo 26	476	1014,7	5	32,4	37,4	2380	5073,5	257,7	1669,9	2,1	2435,3	52	100
Ciclo 27	487,2	963,3	5	35,5	42,5	2436	4816,5	280,5	1991,5	1,4	2368,0	51	100
Ciclo 28	492,8	974,7	5	35,3	40,3	2464	4873,5	247,7	1748,6	2,8	2624,1	46	100

FASE AERÓBIA – ETAPA 01 – REATOR ALIMENTADO COM ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA

Ciclos	volume de aeróbio (Litros)	N-NH ₃ Início do aeróbio	N-NH ₃ Final do aeróbio	Fenol Início do aeróbio	Fenol Final do aeróbio	N-NO ₂ Final do aeróbio	N-NO ₂ sobren. (mg)	Relação N-NO ₂ /N-NH ₃ (%)	Remoção N-NH ₃ (%)	Remoção Fenol (%)
Ciclo de partida	30,0			270,4	0	3814,4				100
Ciclo 01	35,0	2312,8	58,8	699,0	0	1872,4	267,5	94,9	97	100
Ciclo 02	40,0	2912	246,4	2,0	0	2319,0	331,3	99,4	92	100
Ciclo 03	40,0	3024	89,6	3,9	0	2370,1	338,6	92,3	97	100
Ciclo 04	40,0	2688	806,4		0	316,3	39,5	18,9	70	100
Ciclo 05	40,0	2060,8	179,2	75,7	0	1580,6	225,8	96,0	91	100
Ciclo 06	40,0	2856	0	715,7	0	2384,6	340,7	95,4	100	100
Ciclo 07	40,0	1344	268,8		0			0,0	80	100
Ciclo 08	40,0	4256	0	20,0	0	2895,6	965,2	90,7	100	100
Ciclo 09	40,0	4480	0	5,6	0	4078,5	1359,5	91,0	100	100
Ciclo 10	40,0	4816	44,8	11,9	0	3515,1	1171,7	98,2	99	100
Ciclo 11	40,0	4368	179,2	5,0	0	2009,6	669,9	64,0	96	100
Ciclo 12	40,0	4480	89,6	3,2	0	3114,4	1038,1	94,6	98	100
Ciclo 13	40,0	4592	112	1,4		2545,6	848,5	75,8	98	100
Ciclo 14	40,4	4592	0	13,0	0	778,6	96,4	18,4	100	100
Ciclo 15	45,4	1398,32	0	33,1	0	843,8	150,1	71,1	100	100
Ciclo 16	35,1	1867,32	0	2650,1	0	1511,2	188,4	91,0	100	100
Ciclo 17	44,2	1980,16	0	2462,7	0	1691,7	215,8	96,3	100	100
Ciclo 18	42,3	2368,8	0	1807,8	0	1995,1	235,8	94,2	100	100
Ciclo 19	47,3	2648,8	0	3177,9	0	2138,4	268,6	90,9	100	100
Ciclo 20	44,8	2007,04	0	3190,4	0	1762,2	223,1	98,9	100	100
Ciclo 21	44,5	2616,6	0	2129,0	0	2058,1	285,1	89,5	100	100
Ciclo 22	41,1	2301,6	0	2283,9	0	1881,5	269,6	93,5	100	100
Ciclo 23	39,9	2234,4	134,064	2294,5	0	1830,6	262,3	99,6	94	100
Ciclo 24	39,9	2502,53	89,376	2233,4	0	1982,2	265,0	93,1	96	100
Ciclo 25	42,4	2374,4	0	2215,2	0	1829,1	271,4	88,5	100	100
Ciclo 26	38,7	2167,2	151,704	2435,3	0	1669,9	257,7	95,6	93	100
Ciclo 27	37,4	2303,84	0	2368,0	0	1991,5	280,5	98,6	100	100
Ciclo 28	42,5	2142	71,4	2624,1	0	1748,6	247,7	96,4	97	100

FASE ANÓXICA – ETAPA 02 – REATOR ALIMENTADO COM ÁGUA RESIDUÁRIA DA COQUERIA

Ciclos	Início do anóxico (Litros)	Final do anóxico (Litros)	Massa afl de N-NH3 (mg)	Massa afl de NKT (mg)	Massa afl de DQO (mg)	Massa afl de COT (mg)	Massa afl de DBO (mg)	DQO Início do anóxico (mg)	DBO Início do anóxico (mg)	COT Início do anóxico (mg)	N-NO2 Início do anóxico (mg)	DQO Final do anóxico (mg)	DBO Final do anóxico (mg)	COT Final do anóxico (mg)
Partida (final de aeração)			2455	2835							1378,1			
Ciclo 01	26,6	32		2835	6440	1540	1230	10996,3	17,0	4811,9	1378,1	14461,5	37,9	4876,8
Ciclo 02	30	35,2	2345	2560	7620	1585	3555	15120,0	590,0	4665,6	1605,0	15607,5	169,7	3497,7
Ciclo 03	31,7	36,7	2650	3065	8190	3750	6070	12192,4	1032,3	4308,9	2683,2	9880,8	103,5	3641,9
Ciclo 04	31,8	35,8	2245	2365	10380	4395	9420	10386,8	810,1	5016,9	2063,3	6819,0	163,8	4106,3
Ciclo 05	29,4	33	2946,5	3051	8335	3290	7015	9378,6	157,9	4920,9	2767,7	6482,1	103,3	4045,8
Ciclo 06	30,4	35,5	2494,5	3046	9420	3495	5105	5227,7	339,4	3932,5	2495,0	6454,5	177,3	4355,9
Ciclo 07	34,9	32,4	2370	3255	13205	5615	10620	15165,0	285,2	4274,2	2261,2	12070,6	138,9	4261,7
Ciclo 08	29,4	33,5	2649	3295	5715	1445	3810	9169,5	163,2	4032,7	2483,9	8217,0	104,9	2923,4
Ciclo 09	29,1	33,9	2570,5	2755	8490	3905	6495	15300,0	29,1	3779,1	2146,2	13940,2	277,7	4424,0
Ciclo 10	28,4	33	2250	3215	9715	4485	6690	15256,8	134,4	3880,4	2173,8	14417,5	155,6	5019,3
Ciclo 11	27,9	33,1	2330	2995	10815	4695	9695	13776,7	369,3	3556,3	2261,2	8352,3	86,0	3326,6
Ciclo 12	27	32,5	1300	1790	7115	4135	6265	10937,5	355,3	3815,5	1219,9	8666,7	736,3	4971,4
Ciclo 13	32,4	35,3	1535	1610	10095	4125	8170	17562,6	395,5	2257,2	1480,1	16165,4	1354,2	3239,4
Ciclo 14	31,4	36,3	1750	2030	10800	4545	9765	9175,0	402,8	2710,9	1743,2	7802,8	1843,6	2772,1
Ciclo 15	31	34,9	1625	2130	9345	4275	8090	10177,6	418,7	2908,0	1498,4	8645,0	1146,7	3031,6
Ciclo 16	30	34,3	1755	2050	10340	3840	8330	8154,2	687,2	2664,0	1740,3	6795,3	308,5	2015,7
Ciclo 17*	28,9	33,7	1525	1900	9565	4045	6690	4712,9	457,7	2884,3	1446,5	4450,9	1170,3	3449,8
Ciclo 18*	28,5	33,4	1375	1805	11070	5410	8990	4004,0	480,9	3546,4	1263,1	6346,0	2616,6	5423,0
Ciclo 19*	27,9	32,5	1600	2200	11700	4215	8455	2287,1	615,8	3802,7	1476,6	4292,5	911,3	4993,1
Ciclo 20*	27	31,9	1450	1770	9340	3780	6465	2878,2	342,2	4768,6	1258,6	4421,8	1129,0	5468,7
Ciclo 21	29,4	34,4	1825	2300	9725	3870	7035	7588,5	497,8	4129,7	539,9	12821,8	4740,6	6031,5
Ciclo 22	26,5	29,5	1975	2875	5455	1825	3740	8251,8	271,9	3601,6	1917,4	8165,2	704,7	3182,1
Ciclo 23	30,6	34,9	1875	2900	10055	4585	8320	7232,7	353,1	3915,8	1674,1	5763,3	498,8	3742,4
Ciclo 24	29,7	34,7	2100	3050	8410	3945	5945	2241,3	164,9	3702,9	2013,0	4292,8	1004,3	5320,7
Ciclo 25	29,5	34,5	2290	3100	8970	3505	5960	4731,8	244,0	4544,5	1997,7	6837,8	1072,3	4828,9
Ciclo 26	27,1	32,1	1700	2600	10000	4755	8440	5652,3	229,8	4161,9	1499,8	5568,4	243,9	4888,8
Ciclo 27	26,9	31,9	1735	1975	7750	2155	3520	4226,4	470,9	4032,0	1370,2	7222,6	215,3	3906,7
Ciclo 28	30	34,8	1840	2000	10145	4750	7915	6685,7	288,0	4595,8	1761,8	5061,8	195,4	4956,7
Ciclo 29	29,6	33	1895	2195	9090	3940	6620	4089,1	438,6	4168,1	1715,8	5227,7	749,8	4887,3
Ciclo 30	27,5	32,3	1470	1835	8525	4985	6575	2922,8	399,2	3449,5	1319,6	2795,2	202,3	4701,8
Ciclo 31	27,5	27,1	1460	1800	11145	4495	6525	2207,7	432,2	4766,9	1299,8	5472,1	647,6	5359,5
Ciclo 32	25	27,5	1890	2425	10835	4740	7810	3205,7	389,6	4510,4	1642,1	3891,5	329,8	4482,5
Ciclo 33	25,1	29	2550	2920	7140	4055	4670	3474,3	523,4	2532,3	2481,3	4607,5	196,5	4256,2
Ciclo 34	28,8	34,8	2290	2450	6180	3320	2895	3565,7	599,6	2638,1	1970,3	5854,2	225,8	4353,5
Ciclo 35	29,5	34,5	2750	2990	8470	4555	5570	4957,1	419,1	3605,3	2272,7	6448,6	242,6	4776,0
Ciclo 36	29	34	2400	2500	7735	4255	4820	5211,4	427,9	3279,8	2070,5	6672,9	530,5	5375,4
Ciclo 37	28,8	33,5	2685	2960	8915	4865	6640	6152,4	593,3	3940,6	2301,7	6700	293,0	4514,7

FASE ANÓXICA – ETAPA 02 – REATOR ALIMENTADO COM ÁGUA RESIDUÁRIA DA COQUERIA – CONTINUAÇÃO

Ciclos	Remoção de DQO no anóxico (%)	Remoção de DBO no anóxico (%)	Remoção de COT no anóxico (%)	Remoção de N-Nox (%)	SCN- aplicado ao sistema (mg)	SCN- Final do anóxico (mg)	Remoção de SCN- no anóxico (%)	Relação A/M - Anóxico (kg DQO/ kg SSV)	Relação A/M - Anóxico (kg COT/ kg SSV)	Relação A/M - Anóxico (kg DBO/ kg SSV)
Partida (final de aeração)										
Ciclo 01	8	97	13	15	568	288,5	49	0,03	0,02	0,03
Ciclo 02	24	96	37	15	1023	588,5	42	0,08	0,03	0,06
Ciclo 03	47	99	51	54	734	485,4	43	0,15	0,07	0,12
Ciclo 04	65	98	53	100	569,5	382,1	39	0,21	0,08	0,17
Ciclo 05	60	99	45	53	1063	521,9	53	0,16	0,06	0,12
Ciclo 06	53	97	36	49	984	458,0	56	0,12	0,04	0,09
Ciclo 07	54	99	54	100	932	344,3	64	0,26	0,09	0,20
Ciclo 08	39	97	40	36	1009,5	336,9	67	0,09	0,03	0,06
Ciclo 09	35	96	37	59	834	270,5	68	0,13	0,05	0,11
Ciclo 10	36	98	36	62	736,5	327,4	56	0,13	0,04	0,10
Ciclo 11	63	99	57	100	882,5	40,4	95	0,23	0,07	0,16
Ciclo 12	47	89	32	99	523	60,0	89	0,13	0,04	0,10
Ciclo 13	35	84	46	100	517,5	129,2	75	0,11	0,04	0,09
Ciclo 14	58	82	60	100	559,5	295,7	47	0,13	0,05	0,10
Ciclo 15	52	86	55	100	514	203,5	60	0,15	0,06	0,12
Ciclo 16	61	97	67	100	517,5	238,0	54	0,17	0,07	0,14
Ciclo 17*	67	83	47	100	719,5	245,5	66	0,13	0,05	0,09
Ciclo 18*	56	72	36	100	881,5	371,7	58	0,13	0,05	0,10
Ciclo 19*	69	90	33	100	726,5	351,5	52	0,13	0,03	0,12
Ciclo 20*	62	83	30	100	587,5	184,7	69	0,10	0,03	0,08
Ciclo 21	21	36	18	100	506,5	229,9	55	0,05	0,02	0,04
Ciclo 22	34	82	34	37	493	290,8	41	0,07	0,03	0,05
Ciclo 23	64	94	52	100	517,5	294,0	43	0,16	0,06	0,13
Ciclo 24	58	83	25	49	485,5	326,4	33	0,10	0,03	0,08
Ciclo 25	47	83	35	52	650	321,5	51	0,09	0,04	0,08
Ciclo 26	62	97	41	99	482,5	340,7	30	0,15	0,06	0,14
Ciclo 27	36	95	30	50	715	306,5	57	0,06	0,03	0,06
Ciclo 28	68	98	43	99	554	339,1	42	0,17	0,06	0,13
Ciclo 29	58	89	35	67	791	391,6	51	0,11	0,04	0,10
Ciclo 30	75	97	41	100	593,5	278,3	53	0,12	0,05	0,09
Ciclo 31	58	91	37	95	604	341,2	44	0,12	0,05	0,10
Ciclo 32	71	96	47	100	587,5	282,6	52	0,17	0,07	0,14
Ciclo 33	54	96	31	38				0,09	0,03	0,08
Ciclo 34	36	93	21	25				0,05	0,02	0,05
Ciclo 35	49	96	37	45				0,08	0,04	0,08
Ciclo 36	45	90	24	40				0,08	0,02	0,07
Ciclo 37	53	96	45	50				0,11	0,06	0,10

FASE AERÓBIA – ETAPA 02 – REATOR ALIMENTADO COM ÁGUA RESIDUÁRIA DA COQUERIA

Ciclos	volume de afluente (Litros)	volume do aeróbio (Litros)	Massa afl de N-NH3 (mg)	Massa afl de NKT (mg)	N-NH3 Início do aeróbio (mg)	N-NH3 Final do aeróbio (mg)	NKT Início do aeróbio (mg)	NKT Final do aeróbio (mg)	SCN- Início do aeróbio (mg)	SCN- Final do aeróbio (mg)	Remoção de N-NH3 (%)	Remoção de NKT (%)	Remoção de SCN- no aeróbio (%)
Partida (final de aeração)	5	31,8	2455	2835	2455,0	284,9	2835,0	1157,5			88	59	
Ciclo 01	5	31,8		2835					288,5	0,0		59	
Ciclo 02	5	32,4	2345	2560	1723,7	0,0	2903,0	1088,6	588,5	0,0	100	63	51
Ciclo 03	5	34,6	2650	3065	2712,6	0,0	3985,9	1259,4	485,4	132,0	100	68	35
Ciclo 04	5	36,7	2245	2365	2209,3	0,0	3391,1	1253,7	382,1	62,6	100	63	44
Ciclo 05	5	34,5	2946,5	3051	2898,0	0,0	3284,4	521,6	521,9	68,4	100	84	43
Ciclo 06	5	33	2494,5	3046	2494,8	0,0	3040,0	443,5	458,0	56,3	100	85	36
Ciclo 07	5	35,5	2370	3255	2365,7	0,0	3240,4	894,6	344,3	15,2	100	72	41
Ciclo 08	5	33,2	2649	3295	2649,4	0,0	3253,6	613,5	336,9	0,4	100	81	36
Ciclo 09	5	30,6	2570,5	2755	2313,4	0,0	2750,3	548,4	270,5	0,0	100	80	33
Ciclo 10	5	33,5	2250	3215	2251,2	0,0	3226,7	1013,0	327,4	0,1	100	69	32
Ciclo 11	5	33	2330	2995	2328,5	0,0	2993,8	637,6	40,4	0,0	100	79	44
Ciclo 12	5	32,5	1300	1790	1283,1	0,0	1765,4	400,4	60,0	0,4	100	77	4
Ciclo 13	5	32,4	1535	1610	1524,1	18,1	1560,4	72,6	129,2	0,1	99	95	11
Ciclo 14	5	36,7	1750	2030	1623,6	0,0	1942,2	154,1	295,7	0,0	100	92	25
Ciclo 15	5	36,3	1625	2130	1626,2	0,0	2134,4	487,9	203,5	0,0	100	77	53
Ciclo 16	5	34,9	1755	2050	1759,0	0,0	2052,1	293,2	238,0	0,1	100	86	40
Ciclo 17*	5	34	1525	1900	1523,2	0,0	1808,8	361,8	245,5	0,0	100	80	46
Ciclo 18*	5	33,7	1375	1805	1321,0	0,0	1792,8	434,1	371,7	0,0	100	76	34
Ciclo 19*	5	33	1600	2200	1570,8	0,0	2125,2	508,2	351,5	0,0	100	76	42
Ciclo 20*	5	32,3	1450	1770	1356,6	0,0	1718,4	443,2	184,7	0,0	100	74	48
Ciclo 21	5	34,3	1825	2300	1824,8	1267,7	2305,0	1066,0	229,9	0,0	31	54	31
Ciclo 22	5	31,3	1975	2875	1945,6	0,0	2865,8	929,0	290,8	0,0	100	68	45
Ciclo 23	5	30,6	1875	2900	1730,7	0,0	2801,7	1071,0	294,0	0,0	100	62	59
Ciclo 24	5	34,9	2100	3050	2110,8	0,0	3068,4	820,8	326,4	-0,5	100	73	57
Ciclo 25	5	34,7	2290	3100	2215,2	0,0	3089,7	825,9	321,5	0,0	100	73	67
Ciclo 26	5	33,6	1700	2600	1702,8	0,0	2540,2	837,3	340,7	4,9	100	67	48
Ciclo 27	5	32	1735	1975	1702,4	304,6	1971,2	501,8	306,5	0,1	82	75	70
Ciclo 28	5	35,1	1840	2000	1837,8	19,7	2004,9	206,4	339,1	40,7	99	90	30
Ciclo 29	5	34,6	1895	2195	1792,3	0,0	2005,4	193,8	391,6	0,4	100	90	57
Ciclo 30	5	32,8	1470	1835	1469,4	0,0	1781,7	303,1	278,3	0,0	100	83	49
Ciclo 31	5	32,8	1460	1800	1414,3	0,0	1781,7	468,4	341,2	2,8	100	74	46
Ciclo 32	5	30,6	1890	2425	1747,9	0,0	2407,6	514,1	282,6	1,3	100	79	56
Ciclo 33	5	30,4	2550	2920	2553,6	51,1	2894,1	408,6			98	86	
Ciclo 34	5	28,8	2290	2450	2128,9	112,9	2395,0	250,0			95	90	
Ciclo 35	5	34,7	2750	2990	2730,2	213,8	2992,5	427,5			92	86	
Ciclo 36	5	34,2	2400	2500	2298,2	147,5	2499,3	363,9			94	85	
Ciclo 37	5	34	2685	2960	2656,1	262,8	2894,1	466,5			90	84	

ETAPA 02 – REATOR ALIMENTADO COM ÁGUA RESIDUÁRIA DA COQUERIA – BALANÇO DE ALCALINIDADE

Ciclos	volume de afluente (Litros)	Início do anóxico (Litros)	volume do aeróbio (Litros)	Alcalinidade adicionada com a água residuária (mg CaCO ₃)	Alcalinidade final da desnitrificação (mg CaCO ₃)	Adição de alcalinizante no aeróbio (mg CaCO ₃)	Consumo líquido de alcalinidade mg CaCO ₃ /mg Noxidado
Partida (final de aeração)	5		31,8	2400			
Ciclo 01	5	26,6	31,8	4465	29568		4,52
Ciclo 02	5	30	32,4	6400	23584		5,02
Ciclo 03	5	31,7	34,6	5190	11450,4	6800	4,97
Ciclo 04	5	31,8	36,7	5330	10310,4	12029	4,38
Ciclo 05	5	29,4	34,5	5635	10494	15260	4,52
Ciclo 06	5	30,4	33	4700	10295	12461	3,07
Ciclo 07	5	34,9	35,5	4345	11016	11927	3,66
Ciclo 08	5	29,4	33,2	4055	9380	11998	3,95
Ciclo 09	5	29,1	30,6	3910	7593,6	10028	4,06
Ciclo 10	5	28,4	33,5	4460	8712	16115	5,36
Ciclo 11	5	27,9	33	5550	9599	13063,12	3,54
Ciclo 12	5	27	32,5	4075	7735	6049,5	4,13
Ciclo 13	5	32,4	32,4	3755	7413	8908	3,20
Ciclo 14	5	31,4	36,7	3785	6243,6	15278	6,78
Ciclo 15	5	31	36,3	4562	8236,4	11802,9	4,50
Ciclo 16	5	30	34,9	4820	7271,6	7215,5	3,26
Ciclo 17*	5	28,9	34	4420	8694,6	9966,2	3,98
Ciclo 18*	5	28,5	33,7	4780	7281,2	7274,1	4,96
Ciclo 19*	5	27,9	33	4810	9672	12632	4,78
Ciclo 20*	5	27	32,3	4920	8708,7	8928,3	4,80
Ciclo 21	5	29,4	34,3	4576	9109,12	8332,7	4,30
Ciclo 22	5	26,5	31,3	5780	7056,4	7350,4	3,30
Ciclo 23	5	30,6	30,6	4730	9841,8	13941,5	4,57
Ciclo 24	5	29,7	34,9	6358	8813,8	10513,2	4,02
Ciclo 25	5	29,5	34,7	6900	7610,7	10417,77	3,78
Ciclo 26	5	27,1	33,6	4820	7318,8	8989,9	4,15
Ciclo 27	5	26,9	32	4548	8038,8	8060,1	3,18
Ciclo 28	5	30	35,1	4680	10154,64	9793,5	2,84
Ciclo 29	5	29,6	34,6	4860	6072	5039,15	3,35
Ciclo 30	5	27,5	32,8	5600	7687,4	9356,3	3,77
Ciclo 31	5	27,5	32,8	6160	8964,68	8922,3	3,76
Ciclo 32	5	25	30,6	4400	8965	10927,1	3,90
Ciclo 33	5	25,1	30,4	4970	7018	11055,2	3,96
Ciclo 34	5	28,8	28,8	6825	7398,48	11405,65	3,88
Ciclo 35	5	29,5	34,7	5115	8487	14650,3	4,31
Ciclo 36	5	29	34,2	4705	8092	10492	3,79
Ciclo 37	5	28,8	34	6215	9782	14300,9	3,99

ETAPA 02 – REATOR DE POLIMENTO – ALIMENTADO COM ETANOL – REAÇÃO ANÓXICA

Ciclo	Volume de Lodo - início da reação	Volume de afluente	N-NO ₂ afluente (mg)	DQO afluente (mg)	DQO* adicionada (mg)	COT afluente (mg)	COT* adicionado (mg)	N-NO ₂ final anox (mg)	DQO final anox (mg)	COT final anóxico (mg)
Ciclo 12	9,6	5	187,7	1682,7	1201,2	587,0	311,4	0	1445,4	459,2
Ciclo 13	10,2	5	228,4	2710,3	1393,3	348,3	378,3	0	2349,8	210,5
Ciclo 14	9,8	5	237,5	1250,0	1591,2	369,3	367,8	0	1080,0	119,7
Ciclo 15	10,3	5	206,4	1401,9	1424,1	400,6	306,0	0	1221,0	128,7
Ciclo 16	10	5	249,3	1168,2	1570,7	381,7	412,7	0	883,2	270,8
Ciclo 17*	9,9	5	212,7	693,1	1361,4	424,2	380,4	0	534,4	294,0
Ciclo 18*	9,4	5	187,4	594,1	1236,9	526,2	359,2	0	462,8	398,1
Ciclo 19*	9,6	5	223,7	346,5	1499,0	576,2	404,7	0	264,1	421,6
Ciclo 20*	9,9	5	194,8	445,5	1227,5	738,2	396,9	0	338,2	609,0
Ciclo 21	10,1	5	78,7	1106,2	488,0	602,0	152,0	0	988,9	525,7
Ciclo 22	10,2	5	306,3	1318,2	1990,9	575,3	417,7	0	984,7	319,2
Ciclo 23	10,3	5	273,5	1181,8	1750,7	639,8	407,7	0	881,6	473,1
Ciclo 24	10,3	5	288,4	321,1	1816,9	530,5	414,2	0	238,9	425,6
Ciclo 25	10	5	287,9	681,8	1842,2	654,8	403,6	0	500,5	511,5
Ciclo 26	9,8	5	223,2	841,1	1473,0	619,3	388,2	0	619,1	427,3
Ciclo 27	9,6	5	214,1	660,4	1370,2	630,0	322,6	0	499,9	438,7
Ciclo 28	9,8	5	251,0	952,4	1581,1	654,7	355,3	0	720,0	382,5
Ciclo 29	10	5	247,9	590,9	1611,7	602,3	432,9	0	457,4	440,2
Ciclo 30	10,4	5	201,2	445,5	1267,3	525,8	346,8	0	347,1	369,8
Ciclo 31	10,2	5	198,1	336,5	1347,3	726,7	376,8	0	257,8	588,3
Ciclo 32	10,3	5	268,3	523,8	1797,7	737,0	479,4	0	398,6	518,8
Ciclo 33	9,9	5	408,1	571,4	2611,9	416,5	683,0	0	430,9	120,0
Ciclo 34	9,7	5	342,1	619,0	2155,0	458,0	518,7	0	482,2	121,6
Ciclo 35	10	5	327,5	714,3	2128,6	519,5	502,2	0	551,4	170,2
Ciclo 36	9,7	5	302,7	761,9	1967,6	479,5	451,9	0	583,6	114,1
Ciclo 37	9,6	5	338,5	904,8	2234,0	579,5	528,5	0	688,5	227,9

ETAPA 02 – REATOR DE POLIMENTO – ALIMENTADO COM ETANOL – REAÇÃO AERÓBIA

Ciclo	Volume de início da reação	DQO final aerob (mg)	COT final aerob (mg)	DBO final aerob (mg/L)	Remoção DQO no aeróbio (%)	Remoção COT no aeróbio (%)
Ciclo 12	14,6	1272,0	372,0	22,3	12	19
Ciclo 13	15,2	1903,3	162,0	14,5	19	23
Ciclo 14	14,8	907,2	94,5	18,7	16	21
Ciclo 15	15,3	1172,2	118,4	16,7	4	8
Ciclo 16	15	830,2	224,7	10,9	6	17
Ciclo 17*	14,9	529,0	247,0	8,3	1	16
Ciclo 18*	14,4	374,8	290,6	4,4	19	27
Ciclo 19*	14,6	242,9	349,9	3,6	8	17
Ciclo 20*	14,9	324,6	529,8	4,8	4	13
Ciclo 21	15,1	820,8	415,3	12,4	17	21
Ciclo 22	15,2	817,3	226,6	15,3	17	29
Ciclo 23	15,3	811,1	392,6	14,8	8	17
Ciclo 24	15,3	188,7	302,2	8,9	21	29
Ciclo 25	15	425,4	409,2	6,7	15	20
Ciclo 26	14,8	513,8	303,4	9,6	17	29
Ciclo 27	14,6	444,9	333,4	11,9	11	24
Ciclo 28	14,8	662,4	313,7	16,4	8	18
Ciclo 29	15	429,9	334,5	11,7	6	24
Ciclo 30	15,4	333,2	306,9	8,5	4	17
Ciclo 31	15,2	232,0	488,3	6,8	10	17
Ciclo 32	15,3	342,8	383,9	5,6	14	26
Ciclo 33	14,9	349,0	88,8	4	19	26
Ciclo 34	14,7	414,7	97,3	3,8	14	20
Ciclo 35	15	501,8	137,9	7,7	9	19
Ciclo 36	14,7	466,9	98,1	12,6	20	14
Ciclo 37	14,6	571,5	157,3	8,7	17	31

APÊNDICE C – Testes Estatísticos

Spearman - Amônia Livre x Nitrito - Etapa 01 da Pesquisa

	Amônia livre Início do aeróbio (mg/L)	ordem (Xi)	Massa de N-NO2- Final	ordem (Yi)	di	di^2
1	11,1	16	1872	12	4	16
2	11,6	17	2319	20	-3	9
3	8,2	9	2370	21	-12	144
4	21,2	28	316	1	27	729
5	3,2	2	1581	5	-3	9
6	3,6	4	2385	22	-18	324
7	16,9	23	2896	24	-1	1
8	15,7	20	4078	28	-8	64
9	15,6	19	3515	26	-7	49
10	18,4	25	2010	17	8	64
11	18,9	26	3114	25	1	1
12	16,8	22	2546	23	-1	1
13	19,5	27	779	2	25	625
14	3,3	3	844	3	0	0
15	5,7	7	1511	4	3	9
16	5,9	8	1692	7	1	1
17	3,9	5	1995	16	-11	121
18	9,2	12	2138	19	-7	49
19	9,5	14	1762	9	5	25
20	10,3	15	2058	18	-3	9
21	11,9	18	1882	13	5	25
22	5,0	6	1831	12	-6	36
23	16,4	21	1982	14	7	49
24	9,4	13	1829	10	3	9
25	3,2	2	1670	6	-4	16
26	8,9	11	1992	15	-4	16
27	8,3	10	1749	8	2	4

Variáveis Empatadas	
X	
Grupos	1
Observações Grupo 1	2
Observações Grupo 2	0

Y	
Grupos	0
Observações Grupo 1	0

Cálculo da Correção para variáveis empatadas

Variável X	0,222222
Variável Y	0
Cálculo do coeficiente de correlação	
Numerador	871
Denominador 1	3276
Denominador 2	3276
Denominador	3276
r _{sc}	0,2658

Spearman - Taxa de aplicação de Fenol x Taxas específicas de desnitrificação

	Taxa de aplicação Volumétrica	ordem (Xi)	Taxa de desnitrificação específica	ordem (Yi)	di	di ²
1	0,028	21,5	0,007	8	13,5	182,25
2	0,028	21,5	0,006	6,5	15	225
3	0,041	25	0,011	14	11	121
4	0,021	18,5	0,009	11,5	7	49
5	0,019	16	0,006	6,5	9,5	90,25
6	0,021	18,5	0,006	6,5	12	144
7	0,020	17	0,008	9,5	7,5	56,25
8	0,080	27	0,010	13	14	196
9	0,039	24	0,009	11,5	12,5	156,25
10	0,025	20	0,005	0,5	19,5	380,25
11	0,078	26	0,008	9,5	16,5	272,25
12	0,038	23	0,006	6,5	16,5	272,25
13	0,009	7,5	0,005	0,5	7	49
14	0,003	3,5	0,006	6,5	-3	9
15	0,009	7,5	0,016	16	-8,5	72,25
16	0,010	11,5	0,014	15	-3,5	12,25
17	0,007	1,5	0,031	17,5	-16	256
18	0,011	14,5	0,065	26	-11,5	132,25
19	0,011	14,5	0,038	22,5	-8	64
20	0,009	7,5	0,080	27	-19,5	380,25
21	0,010	11,5	0,031	17,5	-6	36
22	0,010	11,5	0,034	19	-7,5	56,25
23	0,010	11,5	0,035	20	-8,5	72,25
24	0,011	14,5	0,043	25	-10,5	110,25
25	0,008	3,5	0,042	23	-19,5	380,25
26	0,006	1	0,037	21	-20	400
27	0,007	1,5	0,038	22,5	-21	441

Variáveis Empatadas	
X	
Grupos	7
Observações Grupo 1	2
Observações Grupo 2	2
Observações Grupo 3	3
Observações Grupo 4	2
Observações Grupo 5	4
Observações Grupo 6	2
Observações Grupo 7	3

Y	
Grupos	5
Observações Grupo 1	5
Observações Grupo 2	2
Observações Grupo 3	2
Observações Grupo 4	2
Observações Grupo 5	2

Cálculo da Correção para variáveis empatadas

Variável X	4,9
Variável Y	5,3
Cálculo do coeficiente de correlação	
Numerador	-1350
Denominador 1	3266
Denominador 2	3265
Denominador	3266
r _{sc}	-0,4134

Spearman - Amônia Livre x relação N/NO₂- / (N-NO₂- + N-NO₃-) - Água da Coqueria

	Amônia Livre (mg/L)	ordem (Xi)	Relação N-NO ₂ - N-NO _x	ordem (Yi)	di	di^2
1	3,7	1	0,82	2	-1	1
2	4,7	2,5	0,88	4,5	-2	4
3	6,3	7,5	0,98	23,5	-16	256
4	6,2	7	0,97	20,5	-13,5	182,25
5	10,4	26	1,00	19,5	6,5	42,25
6	8,3	20	0,96	16,5	3,5	12,25
7	8,2	18	0,96	16,5	1,5	2,25
8	13,7	30	0,94	12	18	324
9	7,6	13,5	0,97	20,5	-7	49
10	5,9	4	0,98	23,5	-19,5	380,25
11	6,0	5	0,96	16,5	-11,5	132,25
12	4,7	2,5	0,89	6,5	-4	16
13	6,6	10	0,99	27,5	-17,5	306,25
14	7,2	11	0,97	20,5	-9,5	90,25
15	7,8	16	0,91	9,5	6,5	42,25
16	8,0	17	0,99	27,5	-10,5	110,25
17	10,5	27	1,00	29,5	-2,5	6,25
18	7,6	13,5	0,93	11,5	2	4
19	9,4	25	0,91	9,5	15,5	240,25
20	7,6	13,5	0,99	27,5	-14	196
21	6,3	7,5	0,44	1	6,5	42,25
22	6,1	5	0,99	27,5	-22,5	506,25
23	8,9	22	0,97	20,5	1,5	2,25
24	7,3	12	0,90	7	5	25
25	11,6	28	0,88	4,5	23,5	552,25
26	9,1	24	0,88	4,5	19,5	380,25
27	8,1	18	0,93	11,5	6,5	42,25
28	9,0	23	0,98	23,5	-0,5	0,25
29	12,3	29	0,95	13	16	256
30	8,8	21	0,89	6,5	14,5	210,25

Variáveis Empatadas	
X	
Grupos	2
Observações Grupo 1	3
Observações Grupo 2	2

Y	
Grupos	8
Observações Grupo 1	3
Observações Grupo 2	4
Observações Grupo 3	2
Observações Grupo 4	3
Observações Grupo 5	2
Observações Grupo 6	3
Observações Grupo 7	2
Observações Grupo 8	2

Cálculo da Correção para variáveis empatadas

Variável X 1,0

Variável Y 5,8

Cálculo do coeficiente de correlação

Numerador 74

Denominador 1 4493

Denominador 2 4483

Denominador 4488

r_{sc} 0,0165

Spearman - Relação DQO/Nafluente x eficiências de desnitrificação - água da coqueria

	DQO/N	ordem (Xi)	Remoção de N-NOx	ordem (Yi)	di	di^2
1	6,2	29	100	29,5	-0,5	0,25
2	2,3	3	15	1,5	1,5	2,25
3	3,0	8,5	15	1,5	7	49
4	2,7	3,5	54	10	-6,5	42,25
5	4,4	16,5	100	29,5	-13	169
6	2,7	3,5	53	9	-5,5	30,25
7	3,1	10,5	49	5,5	5	25
8	4,1	17,5	100	29,5	-12	144
9	1,7	1	36	3	-2	4
10	3,1	10,5	59	11	-0,5	0,25
11	3,0	8,5	62	12	-3,5	12,25
12	3,6	13	100	29,5	-16,5	272,25
13	4,0	16	99	15,5	0,5	0,25
14	6,3	30	100	29,5	0,5	0,25
15	5,3	26,5	100	29,5	-3	9
16	4,4	16,5	100	29,5	-13	169
17	5,0	21,5	100	29,5	-8	64
18	5,0	21,5	100	29,5	-8	64
19	6,1	28	100	29,5	-1,5	2,25
20	5,3	26,5	100	29,5	-3	9
21	5,3	26,5	100	29,5	-3	9
22	4,2	18	100	29,5	-11,5	132,25
23	1,9	2	37	4	-2	4
24	3,5	12	100	29,5	-17,5	306,25
25	2,8	6	49	5,5	0,5	0,25
26	2,9	7	52	8	-1	1
27	3,8	14	99	15,5	-1,5	2,25
28	3,9	15	50	7	8	64
29	5,1	23	99	15,5	7,5	56,25
30	4,1	17,5	67	13	4,5	20,25

Variáveis Empatadas		
X		
Grupos	7	
Observações Grupo 1		2
Observações Grupo 2		2
Observações Grupo 3		2
Observações Grupo 4		2
Observações Grupo 5		2
Observações Grupo 6		3
Observações Grupo 7		2

Y		
Grupos	4	
Observações Grupo 1		14
Observações Grupo 2		2
Observações Grupo 3		2
Observações Grupo 4		3

Cálculo da Correção para variáveis empatadas

Variável X 2,0

Variável Y 92,2

Cálculo do coeficiente de correlação

Numerador 2737

Denominador 1 4491

Denominador 2 4311

Denominador 4400

 r_{sc} 0,6220

Spearman - Relação DBO/DQO afluente x eficiências de desnitrificação - água da coqueria

	DBO/DQO	ordem (Xi)	Remoção de N-NOx	ordem (Yi)	di	di^2
1	0,2	1,5	100	29,5	-28	784
2	0,2	1,5	15	1,5	0	0
3	0,5	4,5	15	1,5	3	9
4	0,7	14,5	54	10	4,5	20,25
5	0,9	29,5	100	29,5	0	0
6	0,8	24,5	53	9	15,5	240,25
7	0,5	4,5	49	5,5	-1	1
8	0,8	24,5	100	29,5	-5	25
9	0,7	14,5	36	3	11,5	132,25
10	0,8	24,5	59	11	13,5	182,25
11	0,7	14,5	62	12	2,5	6,25
12	0,9	29,5	100	29,5	0	0
13	0,9	29,5	99	15,5	14	196
14	0,8	24,5	100	29,5	-5	25
15	0,9	29,5	100	29,5	0	0
16	0,9	29,5	100	29,5	0	0
17	0,8	24,5	100	29,5	-5	25
18	0,7	14,5	100	29,5	-15	225
19	0,8	24,5	100	29,5	-5	25
20	0,7	14,5	100	29,5	-15	225
21	0,7	14,5	100	29,5	-15	225
22	0,7	14,5	100	29,5	-15	225
23	0,7	14,5	37	4	10,5	110,25
24	0,8	24,5	100	29,5	-5	25
25	0,7	14,5	49	5,5	9	81
26	0,7	14,5	52	8	6,5	42,25
27	0,8	24,5	99	15,5	9	81
28	0,5	4,5	50	7	-2,5	6,25
29	0,8	24,5	99	15,5	9	81
30	0,7	14,5	67	13	1,5	2,25

Variáveis Empatadas	
X	
Grupos	
Observações Grupo 1	2
Observações Grupo 2	3
Observações Grupo 3	11
Observações Grupo 4	5
Observações Grupo 5	9
Observações Grupo 6	
Observações Grupo 7	

Y	
Grupos	
Observações Grupo 1	14
Observações Grupo 2	2
Observações Grupo 3	2
Observações Grupo 4	3

Cálculo da Correção para variáveis empatadas

Variável X 73,0

Variável Y 92,2

Cálculo do coeficiente de correlação

Numerador 1330

Denominador 1 4349

Denominador 2 4311

Denominador 4330

 r_{sc} 0,3071

Spearman - Relação DBO/DQO afluente x taxas de desnitrificação - água da coqueria

	DBO/DQO	ordem (Xi)	Taxas esp de desnitrif	ordem (Yi)	di	di^2
1	0,2	1,5	0,002	1	0,5	0,25
2	0,2	1,5	0,006	3,5	-2	4
3	0,5	4,5	0,011	11,5	-7	49
4	0,7	14,5	0,015	18,5	-4	16
5	0,9	29,5	0,010	11,5	18	324
6	0,8	24,5	0,009	7,5	17	289
7	0,5	4,5	0,018	27,5	-23	529
8	0,8	24,5	0,006	3,5	21	441
9	0,7	14,5	0,009	7,5	7	49
10	0,8	24,5	0,009	7,5	17	289
11	0,7	14,5	0,015	18,5	-4	16
12	0,9	29,5	0,017	22,5	7	49
13	0,9	29,5	0,016	19,5	10	100
14	0,8	24,5	0,018	27,5	-3	9
15	0,9	29,5	0,021	29	0,5	0,25
16	0,9	29,5	0,024	30	-0,5	0,25
17	0,8	24,5	0,018	27,5	-3	9
18	0,7	14,5	0,017	22,5	-8	64
19	0,8	24,5	0,018	27,5	-3	9
20	0,7	14,5	0,015	18,5	-4	16
21	0,7	14,5	0,005	2	12,5	156,25
22	0,7	14,5	0,007	5,5	9	81
23	0,7	14,5	0,016	19,5	-5	25
24	0,8	24,5	0,010	11,5	13	169
25	0,7	14,5	0,010	11,5	3	9
26	0,7	14,5	0,015	18,5	-4	16
27	0,8	24,5	0,007	5,5	19	361
28	0,5	4,5	0,018	27,5	-23	529
29	0,8	24,5	0,011	11,5	13	169
30	0,7	14,5	0,012	1	13,5	182,25

Variáveis Empatadas	
X	
Grupos	
Observações Grupo 1	2
Observações Grupo 2	3
Observações Grupo 3	11
Observações Grupo 4	5
Observações Grupo 5	9
Observações Grupo 6	
Observações Grupo 7	

Y	
Grupos	
Observações Grupo 1	2
Observações Grupo 2	2
Observações Grupo 3	4
Observações Grupo 4	3
Observações Grupo 5	5
Observações Grupo 6	2
Observações Grupo 7	2
Observações Grupo 8	2

Cálculo da Correção para variáveis empatadas

Variável X 73,0

Variável Y 7,8

Cálculo do coeficiente de correlação

Numerador 454

Denominador 1 4349

Denominador 2 4479

Denominador 4414

 r_{sc} 0,1028

APÊNDICE – D – AJUSTE DO MODELO CINÉTICO

ETAPA 01 – ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA – Cinética da desnitrificação

CICLO 23 – Alimentação ao longo de 50% do tempo de reação

Parâmetros cinéticos:				
k _{1FB} =	0,0020 0	min ⁻¹	0,12	h ⁻¹
k _{1B} =	0,0049 4	min ⁻¹	0,30	h ⁻¹
C _{SR} =	0,1	mgN-NO2/L		
Parâmetros operacionais:				
V _{Inicial} =	34,9	L		
V _{Final} =	39,9	L		
C _{SFed} =	0,0	mgN-NO2/L		
t _{Fed-Batch} =	720,0	min		
F =	0.01	L/min		

Procedimento de ajuste de parâmetros cinéticos

Método de Newton - Ferramenta Solver/Excel

Tempo (min)	C_{S-Exp} (mgN-NO ₂ /L)	C_{S-Mod} (mgN-NO ₂ /L)	$\pi(C_{S-Exp} - C_{S-Mod})^2$ (mgN-NO ₂ /L)	$\pi(C_{S-Exp} - C_{S-Mod})/C_{S-Exp}$ (mgN-NO ₂ /L)
0,0	52,5	52,5	0,000E+00	0,0%
240,0	33,6	31,0	6,633E+00	7,7%
480,0	18,9	18,4	2,629E-01	2,7%
720,0	7,9	10,9	9,203E+00	-38,4%
1080,0	1,9	1,8	7,325E-03	4,5%
1440,0	0,1	0,4	7,252E-02	-269,3%

Coefficiente de correlação = 0,9966

Análise estatística da qualidade do ajuste:

Desvio e ajuste entre os dados experimentais e os do modelo

ETAPA 01 – ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA – Cinética da desnitrificação

CICLO 24 – Alimentação ao longo de 50% do tempo de reação

<i>Parâmetros cinéticos:</i>				
k _{1FB} =	0,0020 2	min ⁻¹	0,12	h ⁻¹
k _{1B} =	0,0061 4	min ⁻¹	0,37	h ⁻¹
C _{SR} =	0,1	mgN-NO2/L		
<i>Parâmetros operacionais:</i>				
V _{Inicial} =	37,4	L		
V _{Final} =	42,4	L		
C _{SFed} =	0,0	mgN-NO2/L		
t _{Fed-Batch} =	720,0	min		
F =	0.01	L/min		

Procedimento de ajuste de parâmetros cinéticos

Método de Newton - Ferramenta Solver/Excel

Tempo (min)	$C_{S\text{-Exp}}$ ($\text{mgN-NO}_2/\text{L}$)	$C_{S\text{-Mod}}$ ($\text{mgN-NO}_2/\text{L}$)	$\pi(C_{S\text{-Exp}} - C_{S\text{-Mod}})^2$ ($\text{mgN-NO}_2/\text{L}$)	$\pi(C_{S\text{-Exp}} - C_{S\text{-Mod}})/C_{S\text{-Exp}}$ ($\text{mgN-NO}_2/\text{L}$)
0,0	53,0	53,0	0,000E+00	0,0%
240,0	34,9	31,2	1,339E+01	10,5%
480,0	19,3	18,5	7,000E-01	4,3%
720,0	6,5	10,9	1,977E+01	-68,4%
1080,0	1,2	1,2	3,077E-04	-1,5%
1440,0	0,3	0,2	7,545E-03	29,0%

Coefficiente de correlação = 0,9931

Análise estatística da qualidade do ajuste:

Desvio e ajuste entre os dados experimentais e os do modelo

ETAPA 01 – ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA – Cinética da desnitrificação

CICLO 25 – Alimentação ao longo de 50% do tempo de reação

<i>Parâmetros cinéticos:</i>				
k _{1FB} =	0,0015 1	min ⁻¹	0,09	h ⁻¹
k _{1B} =	0,0046 1	min ⁻¹	0,28	h ⁻¹
C _{SR} =	0,1	mgN-NO2/L		
<i>Parâmetros operacionais:</i>				
V _{Inicial} =	33,7	L		
V _{Final} =	38,7	L		
C _{SFed} =	0,0	mgN-NO2/L		
t _{Fed-Batch} =	720,0	min		
F =	0.01	L/min		

Procedimento de ajuste de parâmetros cinéticos

Método de Newton - Ferramenta Solver/Excel

Tempo (min)	C_{S-Exp} (mgN-NO ₂ /L)	C_{S-Mod} (mgN-NO ₂ /L)	$8(C_{S-Exp} - C_{S-Mod})^2$ (mgN-NO ₂ /L)	$8(C_{S-Exp} - C_{S-Mod})/C_{S-Exp}$ (mgN-NO ₂ /L)
0,0	54,3	54,3	0,000E+00	0,0%
240,0	36,7	36,0	5,036E-01	1,9%
480,0	24,6	23,9	4,654E-01	2,8%
720,0	14,7	15,9	1,531E+00	-8,4%
1080,0	3,1	2,9	3,184E-02	5,8%
1440,0	0,1	0,6	2,507E-01	-500,7%

Coefficiente de correlação = 0,9994

Análise estatística da qualidade do ajuste:

Desvio e ajuste entre os dados experimentais e os do modelo

ETAPA 01 – ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA – Cinética da desnitrificação

CICLO 26 – Alimentação ao longo de 100% do tempo de reação

<i>Parâmetros cinéticos:</i>				
k _{1FB} =	0,0020 3	min ⁻¹	0,12	h ⁻¹
k _{1B} =	0,0027 9	min ⁻¹	0,12	h ⁻¹
C _{SR} =	0,1	mgN-NO2/L		
<i>Parâmetros operacionais:</i>				
V _{Inicial} =	32,4	L		
V _{Final} =	37,4	L		
C _{SFed} =	0,0	mgN-NO2/L		
t _{Fed-Batch} =	1080,0	min		
F =	0.0046	L/min		

Procedimento de ajuste de parâmetros cinéticos

Método de Newton - Ferramenta Solver/Excel

Tempo (min)	$C_{S-\text{Exp}}$ ($\text{mgN-NO}_2/\text{L}$)	$C_{S-\text{Mod}}$ ($\text{mgN-NO}_2/\text{L}$)	$\pi(C_{S-\text{Exp}} - C_{S-\text{Mod}})^2$ ($\text{mgN-NO}_2/\text{L}$)	$\pi(C_{S-\text{Exp}} - C_{S-\text{Mod}})/C_{S-\text{Exp}}$ ($\text{mgN-NO}_2/\text{L}$)
0,0	51,5	51,5	0,000E+00	0,0%
240,0	47,2	30,6	2,749E+02	35,1%
480,0	23,4	18,2	2,662E+01	22,0%
720,0	11,9	10,9	1,014E+00	8,5%
1080,0	0,1	5,1	2,460E+01	-4960,3%

Coefficiente de correlação = 0,9368

Análise estatística da qualidade do ajuste:

Desvio e ajuste entre os dados experimentais e os do modelo

ETAPA 01 – ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA – Cinética da desnitrificação

CICLO 27 – Alimentação ao longo de 100% do tempo de reação

<i>Parâmetros cinéticos:</i>				
k _{1FB} =	0,0016	min ⁻¹	0,09	h ⁻¹
k _{1B} =	0,0028	min ⁻¹	0,09	h ⁻¹
C _{SR} =	0,1	mgN-NO2/L		
<i>Parâmetros operacionais:</i>				
V _{Inicial} =	35,5	L		
V _{Final} =	40,5	L		
C _{SFed} =	0,0	mgN-NO2/L		
t _{Fed-Batch} =	1080,0	min		
F =	0,0046	L/min		

Procedimento de ajuste de parâmetros cinéticos

Método de Newton - Ferramenta Solver/Excel

Tempo (min)	C_{S-Exp} ($\text{mgN-NO}_2/\text{L}$)	C_{S-Mod} ($\text{mgN-NO}_2/\text{L}$)	$\pi(C_{S-Exp} - C_{S-Mod})^2$ ($\text{mgN-NO}_2/\text{L}$)	$\pi(C_{S-Exp} - C_{S-Mod})/C_{S-Exp}$ ($\text{mgN-NO}_2/\text{L}$)
0,0	56,1	56,1	0,000E+00	0,0%
240,0	52,3	37,5	2,197E+02	28,3%
480,0	29,6	25,1	2,052E+01	15,3%
720,0	12,1	16,8	2,204E+01	-38,8%
1080,0	0,1	9,2	8,353E+01	-9139,7%

Coefficiente de correlação = 0,9459

Análise estatística da qualidade do ajuste:

Desvio e ajuste entre os dados experimentais e os do modelo

ETAPA 01 – ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA – Cinética da desnitrificação

CICLO 28– Alimentação ao longo de 100% do tempo de reação

<i>Parâmetros cinéticos:</i>				
$k_{1FB} =$	0,00148	min^{-1}	0,09	h^{-1}
$k_{1B} =$	0,00279	min^{-1}	0,09	h^{-1}
$C_{SR} =$	0,1	$\text{mgN-NO}_2/\text{L}$		
<i>Parâmetros operacionais:</i>				
$V_{\text{Inicial}} =$	35,5	L		
$V_{\text{Final}} =$	40,5	L		
$C_{SFed} =$	0,0	$\text{mgN-NO}_2/\text{L}$		
$t_{\text{Fed-Batch}} =$	1080,0	min		
$F =$	0,0046	L/min		

Procedimento de ajuste de parâmetros cinéticos

Método de Newton - Ferramenta Solver/Excel

Tempo (min)	$C_{S\text{-Exp}}$ ($\text{mgN-NO}_2/\text{L}$)	$C_{S\text{-Mod}}$ ($\text{mgN-NO}_2/\text{L}$)	$\pi(C_{S\text{-Exp}} - C_{S\text{-Mod}})^2$ ($\text{mgN-NO}_2/\text{L}$)	$\pi(C_{S\text{-Exp}} - C_{S\text{-Mod}})/C_{S\text{-Exp}}$ ($\text{mgN-NO}_2/\text{L}$)
0,0	56,1	56,1	0,000E+00	0,0%
240,0	52,3	38,1	2,014E+02	27,1%
480,0	29,6	25,9	1,355E+01	12,4%
720,0	12,1	17,7	3,084E+01	-45,9%
1080,0	0,1	10,0	9,710E+01	-9853,7%

Coeficiente de correlação = 0,9487

Análise estatística da qualidade do ajuste:

Desvio e ajuste entre os dados experimentais e os do modelo:

ETAPA 02 – ÁGUA RESIDUÁRIA DA COQUERIA – Cinética da Desnitrificação

CICLO 13

Parâmetros cinéticos:				
$k_{1FB} =$	0,0018	min^{-1}	0,109	h^{-1}
	1			
$k_{1B} =$	0,0030	min^{-1}	0,182	h^{-1}
	3			
$C_{SR} =$	0,1	Mg N-NO2/L		
Parâmetros operacionais:				
$V_{\text{Inicial}} =$	32,4	L		
$V_{\text{Final}} =$	37,4	L		
$C_{\text{SFed}} =$	0,0	mgN-NO2/L		
$t_{\text{Fed-Batch}}$	360,0	min		
$=$				
$F =$	0.014	L/min		

Procedimento de ajuste de parâmetros cinéticos

Método de Newton - Ferramenta Solver/Excel

Tempo (min)	$C_{S\text{-Exp}}$ mgN-NO ₂ /L	$C_{S\text{-Mod}}$ mgN-NO ₂ /L	$\Delta(C_{S\text{-Exp}} - C_{S\text{-Mod}})^2$ mgN-NO ₂ /L	$\Delta(C_{S\text{-Exp}} - C_{S\text{-Mod}})/C_{S\text{-Exp}}$ mgN-NO ₂ /L
0,0	45,7	45,7	0,000E+00	0,0%
180,0	31,2	30,6	3,411E-01	1,9%
360,0	19,6	20,6	1,069E+00	-5,3%
540,0	12,8	11,2	2,407E+00	12,1%
720,0	5,9	6,2	7,565E-02	-4,7%
1080,0	0,3	1,9	2,620E+00	-539,5%
1440,0	0,0	0,6	4,181E-01	#DIV/0!

Coefficiente de correlação = 0,9983

Análise estatística da qualidade do ajuste:

Desvio e ajuste entre os dados experimentais e os do modelo:

ETAPA 02 – ÁGUA RESIDUÁRIA DA COQUERIA - Cinética da desnitrificação

CICLO 14

<i>Parâmetros cinéticos:</i>				
k _{1FB} =	0,0020 6	min ⁻¹	0,124	h ⁻¹
k _{1B} =	0,0028 0	min ⁻¹	0,168	h ⁻¹
C _{SR} =	0,1	mgN-NO2/L		
<i>Parâmetros operacionais:</i>				
V _{Inicial} =	31,4	L		
V _{Final} =	36,4	L		
C _{SFed} =	0,0	mgN-NO2/L		
t _{Fed-Batch} =	360,0	min		
F =	0.014	L/min		

Procedimento de ajuste de parâmetros cinéticos

Método de Newton - Ferramenta Solver/Excel

Tempo (min)	C_{S-Exp} $\text{mgN-NO}_2/\text{L}$	C_{S-Mod} $\text{mgN-NO}_2/\text{L}$	$(C_{S-Exp} - C_{S-Mod})^2$ $\text{mgN-NO}_2/\text{L}$	$(C_{S-Exp} - C_{S-Mod})/C_{S-Exp}$ $\text{mgN-NO}_2/\text{L}$
0,0	55,5	55,5	0,000E+00	0,0%
180,0	34,2	35,5	1,702E+00	-3,8%
360,0	23,4	22,8	3,115E-01	2,4%
540,0	13,9	12,9	9,259E-01	6,9%
720,0	7,6	7,4	5,055E-02	3,0%
1080,0	1,2	2,5	1,581E+00	-104,8%
1440,0	0,1	0,9	6,449E-01	-1215,9%

Coefficiente de correlação = 0,9990

Análise estatística da qualidade do ajuste:

Desvio e ajuste entre os dados experimentais e os do modelo:

ETAPA 02 – ÁGUA RESIDUÁRIA COQUERIA - Cinética da desnitrificação

CICLO 15

<i>Parâmetros cinéticos:</i>				
k _{1FB} =	0,00196	min ⁻¹	0,118	h ⁻¹
k _{1B} =	0,00348	min ⁻¹	0,209	h ⁻¹
C _{SR} =	0,1	mgN-NO2/L		
<i>Parâmetros operacionais:</i>				
V _{Inicial} =	31,0	L		
V _{Final} =	36,0	L		
C _{SFed} =	0,0	mgN-NO2/L		
t _{Fed-Batch} =	360,0	min		
F =	0.014	L/min		

Procedimento de ajuste de parâmetros cinéticos

Método de Newton - Ferramenta Solver/Excel

Tempo (min)	$C_{S-\text{Exp}}$ $\text{mgN-NO}_2/\text{L}$	$C_{S-\text{Mod}}$ $\text{mgN-NO}_2/\text{L}$	$\Delta(C_{S-\text{Exp}} - C_{S-\text{Mod}})^2$ $\text{mgN-NO}_2/\text{L}$	$\Delta(C_{S-\text{Exp}} - C_{S-\text{Mod}})/C_{S-\text{Exp}}$ $\text{mgN-NO}_2/\text{L}$
0,0	48,3	48,3	0,000E+00	0,0%
180,0	29,9	31,4	2,365E+00	-5,1%
360,0	21,6	20,6	1,057E+00	4,8%
540,0	10,7	10,3	1,537E-01	3,7%
720,0	5,2	5,2	8,931E-05	-0,2%
1080,0	0,8	1,4	3,482E-01	-73,8%
1440,0	0,0	0,4	1,812E-01	#DIV/0!

Coefficiente de correlação = 0,9990

Análise estatística da qualidade do ajuste:

Desvio e ajuste entre os dados experimentais e os do modelo:

ETAPA 02 – ÁGUA RESIDUÁRIA COQUERIA - Cinética da desnitrificação

CICLO 16

Parâmetros cinéticos:				
k _{1FB} =	0,0012 5	min ⁻¹	0,075	h ⁻¹
k _{1B} =	0,0038 9	min ⁻¹	0,234	h ⁻¹
C _{SR} =	0,1	mgN-NO2/L		
Parâmetros operacionais:				
V _{Inicial} =	30,0	L		
V _{Final} =	35,0	L		
C _{SFed} =	0,0	mgN-NO2/L		
t _{Fed-Batch} =	360,0	min		
F =	0,014	L/min		

Procedimento de ajuste de parâmetros cinéticos

Método de Newton - Ferramenta Solver/Excel

Tempo (min)	C_{S-Exp} mgN-NO ₂ /L	C_{S-Mod} mgN-NO ₂ /L	$\square(C_{S-Exp} - C_{S-Mod})^2$ mgN-NO ₂ /L	$\square(C_{S-Exp} - C_{S-Mod})/C_{S-Exp}$ mgN-NO ₂ /L
0,0	58,0	58,0	0,000E+00	0,0%
180,0	43,0	42,8	4,275E-02	0,5%
360,0	31,9	31,8	1,916E-02	0,4%
540,0	13,4	14,7	1,784E+00	-10,0%
720,0	8,6	6,9	2,912E+00	19,8%
1080,0	1,1	1,6	2,269E-01	-43,3%
1440,0	0,0	0,4	1,771E-01	#DIV/0!

Coefficiente de correlação = 0,9991

Análise estatística da qualidade do ajuste:

Desvio e ajuste entre os dados experimentais e os do modelo:

ETAPA 02 – ÁGUA RESIDUÁRIA COQUERIA - Cinética da desnitrificação

CICLO 17

Parâmetros cinéticos:				
k _{IFB} =	0,0017 0	min ⁻¹	0,102	h ⁻¹
k _{IB} =	0,0031 3	min ⁻¹	0,188	h ⁻¹
C _{SR} =	0,1	mgN-NO2/L		
Parâmetros operacionais:				
V _{Inicial} =	28,7	L		
V _{Final} =	33,7	L		
C _{SFed} =	0,0	mgN-NO2/L		
t _{Fed-Batch} =	360,0	min		
F =	0.014	L/min		

Procedimento de ajuste de parâmetros cinéticos

Método de Newton - Ferramenta Solver/Excel

Tempo (min)	$C_{\text{S-Exp}}$ mgN-NO ₂ /L	$C_{\text{S-Mod}}$ mgN-NO ₂ /L	$\square(C_{\text{S-Exp}} - C_{\text{S-Mod}})^2$ mgN-NO ₂ /L	$\square(C_{\text{S-Exp}} - C_{\text{S-Mod}})/C_{\text{S-Exp}}$ mgN-NO ₂ /L
0,0	50,1	50,1	0,000E+00	0,0%
180,0	32,6	33,9	1,661E+00	-4,0%
360,0	23,9	23,1	6,378E-01	3,3%
540,0	12,4	12,3	1,688E-02	1,0%
720,0	7,2	6,6	3,994E-01	8,8%
1080,0	0,9	1,9	1,092E+00	-116,1%
1440,0	0,0	0,6	3,959E-01	#DIV/0!

Coefficiente de correlação = 0,9990

Análise estatística da qualidade do ajuste:

Desvio e ajuste entre os dados experimentais e os do modelo:

ETAPA 02 – ÁGUA RESIDUÁRIA COQUERIA - Cinética da desnitrificação

CICLO 18

Parâmetros cinéticos:				
k _{1FB} =	0,0016 1	min ⁻¹	0,096	h ⁻¹
k _{1B} =	0,0029 2	min ⁻¹	0,175	h ⁻¹
C _{SR} =	0,1	mgN-NO2/L		
Parâmetros operacionais:				
V _{Inicial} =	28,5	L		
V _{Final} =	33,5	L		
C _{SFed} =	0,0	mgN-NO2/L		
t _{Fed-Batch} =	360,0	min		
F =	0.014	L/min		

Procedimento de ajuste de parâmetros cinéticos
Método de Newton - Ferramenta Solver/Excel

Tempo (min)	C_{S-Exp} $\text{mgN-NO}_2/\text{L}$	C_{S-Mod} $\text{mgN-NO}_2/\text{L}$	$\xi (C_{S-Exp} - C_{S-Mod})^2$ $\text{mgN-NO}_2/\text{L}$	$\xi (C_{S-Exp} - C_{S-Mod})/C_{S-Exp}$ $\text{mgN-NO}_2/\text{L}$
0,0	44,3	44,3	0,000E+00	0,0%
180,0	28,7	30,5	3,346E+00	-6,4%
360,0	22,3	21,2	1,266E+00	5,0%
540,0	11,6	11,7	5,220E-03	-0,6%
720,0	7,9	6,5	2,008E+00	17,9%
1080,0	0,2	2,1	3,467E+00	-931,0%
1440,0	0,0	0,7	4,998E-01	#DIV/0!

Coeficiente de correlação = 0,9968

Análise estatística da qualidade do ajuste:

Desvio e ajuste entre os dados experimentais e os do modelo:

ETAPA 02 – ÁGUA RESIDUÁRIA COQUERIA - Cinética da desnitrificação

CICLO 19

Parâmetros cinéticos:				
k _{1FB} =	0,0017 1	min ⁻¹	0,103	h ⁻¹
k _{1B} =	0,0032 3	min ⁻¹	0,194	h ⁻¹
C _{SR} =	0,1	mgN-NO2/L		
Parâmetros operacionais:				
V _{Inicial} =	27,9	L		
V _{Final} =	32,9	L		
C _{SFed} =	0,0	mgN-NO2/L		
t _{Fed-Batch} =	360,0	min		
F =	0,014	L/min		

Procedimento de ajuste de parâmetros cinéticos
Método de Newton - Ferramenta Solver/Excel

Tempo (min)	C_{S-Exp} mgN-NO ₂ /L	C_{S-Mod} mgN-NO ₂ /L	$\xi (C_{S-Exp} - C_{S-Mod})^2$ mgN-NO ₂ /L	$\xi (C_{S-Exp} - C_{S-Mod})/C_{S-Exp}$ mgN-NO ₂ /L
0,0	52,9	52,9	0,000E+00	0,0%
180,0	37,0	35,7	1,628E+00	3,4%
360,0	23,0	24,3	1,654E+00	-5,6%
540,0	13,6	12,6	9,157E-01	7,0%
720,0	6,4	6,6	5,544E-02	-3,7%
1080,0	0,9	1,9	9,853E-01	-110,3%
1440,0	0,0	0,6	3,531E-01	#DIV/0!

Coeficiente de correlação = 0,9990
Análise estatística da qualidade do ajuste:

Desvio e ajuste entre os dados experimentais e os do modelo:

ETAPA 02 – ÁGUA RESIDUÁRIA COQUERIA - Cinética da desnitrificação

CICLO 20

Parâmetros cinéticos:				
k _{1FB} =	0,0019 0	min ⁻¹	0,114	h ⁻¹
k _{1B} =	0,0033 9	min ⁻¹	0,204	h ⁻¹
C _{SR} =	0,1	mgN-NO2/L		
Parâmetros operacionais:				
V _{Inicial} =	27,0	L		
V _{Final} =	32,0	L		
C _{SFed} =	0,0	mgN-NO2/L		
t _{Fed-Batch} =	360,0	min		
F =	0.014	L/min		

Procedimento de ajuste de parâmetros cinéticos

Método de Newton - Ferramenta Solver/Excel

Tempo (min)	C_{S-Exp} mgN-NO ₂ /L	C_{S-Mod} mgN-NO ₂ /L	$\xi (C_{S-Exp} - C_{S-Mod})^2$ mgN-NO ₂ /L	$\xi (C_{S-Exp} - C_{S-Mod})/C_{S-Exp}$ mgN-NO ₂ /L
0,0	46,6	46,6	0,000E+00	0,0%
180,0	31,1	30,3	5,692E-01	2,4%
360,0	19,0	19,9	8,221E-01	-4,8%
540,0	11,0	10,1	8,921E-01	8,6%
720,0	4,9	5,1	5,204E-02	-4,7%
1080,0	0,2	1,4	1,429E+00	-597,7%
1440,0	0,0	0,4	1,885E-01	#DIV/0!

Coefficiente de correlação = 0,9991

Análise estatística da qualidade do ajuste:

Desvio e ajuste entre os dados experimentais e os do modelo: