LUCIANO MATOS QUEIROZ

**ESTUDO DA REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO VIA
NITRITO UTILIZANDO FENOL COMO FONTE DE CARBONO
OPERANDO UM REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS
(SBR) EM ESCALA PILOTO**

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

Área de Concentração:
Engenharia Hidráulica e Sanitária

Orientador:
Prof. Dr. Pedro Alem Sobrinho

**São Paulo
2006**

A meu pai, Francisco Pataro, por tudo que faz por nós, a meu pequeno sobrinho Bernardo, certeza de que tudo se renova e à minha avó Maninha, exemplo de perseverança e tenacidade até hoje.

Luciano Matos Queiroz

AGRADECIMENTOS

Ao Prof^o Dr. Pedro Alem Sobrinho, por quem tenho especial deferência profissional e pessoal, pela confiança, ensinamentos, conselhos e orientação segura ao longo da realização deste trabalho.

À Prof^a Dr^a Dione Mari Morita, pelas preciosas contribuições, generosidade e ensinamentos decisivos para qualidade deste projeto.

Aos Prof^{os} Drs. Roque Piveli e Sidney Ferreira Filho pelos ensinamentos, apoio e contribuições a este trabalho.

À colega Mariana Aun, pela sugestão do tema, paciência no ensino das técnicas de análises, confiança, apoio, conselhos, grande incentivo e amizade dispensada ao longo do curso.

Aos especiais colegas da turma de mestrados de 2.004, Lúcia, Aline, Ruy, Érika, Godoy, Manuel, Hilton, Ari, Carlos e Max, pela amizade, companheirismo e incentivo ao longo desse período.

Aos demais colegas na convivência cotidiana do laboratório, Alexandre, Ricardo, Danielle, Nádia, Adriana, Simone, Adalberto, Sérgio, Mariane pelo apoio, amizade e convivência prazerosa.

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

Aos funcionários Ângela Mizuta, Iara Raposo, Odorico Borges e Ricardo Souza pela presteza com que sempre atenderam minhas solicitações.

À bibliotecária Elaine Gravva pela paciência e ajuda na procura dos artigos técnicos que contribuíram para realização deste projeto.

À CAPES pelo fornecimento da bolsa de auxílio.

A meu irmão Gustavo e minha cunhada Viviane pelo incentivo e apoio.

A meus padrinhos Tio Zé e Tia Tânia pela generosidade, abrigo, carinho, incentivo, conselhos e apoio; meus pais não podiam ter escolhido melhor.

Àos primos Juliana, Maurício, Roberta, Edvan, Daniela e Clarissa pelos momentos de descontração e apoio sejam no Rio ou em São Paulo.

À Tia Leila e Armando pelo carinho, apoio, conselhos e doação do acervo em Saneamento.

À toda minha família, em especial Tia Bity e Tia Vanda, pelo carinho e incentivo para conclusão dessa etapa da minha carreira.

Aos amigos de infância da diretoria, Rafa, Gugu, Guto, Binho, Fábio, Serginho, Zé e Lú Guerra, prova de que amigos de infância não têm defeitos.

Aos amigos baianos em saga paulistana, Saul, Raquel, Marcos César, Alessandra, Marco Antônio, Karina, Bruno, Marcela e em especial ao meu amigo de infância Marcus Mesquita, pelos momentos de prazerosa convivência e amizade.

Às grandes amigas Renata Soraya e Karina Silveira pelo incentivo, apoio e amizade.

Ao Dr. Adonai Guimarães e sua família pelo incentivo à minha carreira, respeito e amizade dispensada ao longo da nossa convivência.

A todos que torcem por mim e ajudaram de alguma forma para conclusão dessa importante etapa da minha formação profissional, porque a gente veio a terra para fazer amizade.

RESUMO

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. 198 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

A presente pesquisa propôs avaliar a remoção biológica do nitrogênio pela via simplificada (nitritação) utilizando fenol como fonte de carbono na etapa anóxica (desnitritação) em um sistema de lodos ativados com biomassa em suspensão. Para tanto operou-se um reator piloto (volume útil de 20 litros) em bateladas sequenciais alimentado com 5 (cinco) litros de água residuária sintética. A investigação foi caracterizada pela utilização do fenol (1.000 mg C_6H_5OH/L) e pelo aumento gradual da concentração de nitrogênio amoniacal no despejo líquido sintético (200; 300 e 500 mg N/L) buscando as condições que permitissem a predominância do $N-NO_2^-$ ao final da fase aeróbia dos ciclos de tratamento e utilização do fenol pelos microrganismos heterotróficos para redução do nitrogênio oxidado durante a fase anóxica.

Para a presente pesquisa as condições para predominância do $N-NO_2^-$ na massa líquida do reator ao final da etapa aeróbia foram: $pH \cong 8,3$ associado à extensão do período aeróbio do ciclo de tratamento que garantisse uma concentração mínima de amônia livre ($> 0,3$ mg NH_3/L) no conteúdo do reator piloto. Com estas condições, a relação $N-NO_2^- / (N-NO_2^- + N-NO_3^-)$ variou entre 89 e 99%. Mantendo uma concentração de 1,0 mg O_2/L no conteúdo do reator durante a fase aeróbia e tempo de residência hidráulico de três dias, as eficiências de remoção de $N-NH_3$ variaram entre: 89 e 98% com concentrações no afluente próximas a 200 mg N/L (nove ciclos de tratamento); 95 e 98% para concentrações no afluente da ordem de 300 mg N/L (cinco ciclos de remoção) e 95 e 97% com concentrações no afluente próximas a 500 mg N/L (três ciclos de tratamento). Para temperaturas entre 23,5 e 33°C e concentrações de sólidos em suspensão voláteis entre 3.420 e 2.175 mg SSV/L no conteúdo do reator, a taxa de nitrificação específica variou entre 0,01 e 0,05 kg $N-NH_3/$ kg SSV. dia. Concentrações máximas de amônia livre da ordem de 16 mg NH_3/L e de ácido nitroso livre entre 0,001 e 0,009 mg HNO_2/L no conteúdo do reator piloto não inibiram a oxidação biológica do nitrogênio.

Fenol, em concentrações no afluente próximas a 1.000 mg C_6H_5OH/L , mostrou-se adequado como única fonte de carbono para remoção de nitrogênio, via nitrito, para concentrações afluentes da ordem de 200 e 300 mg N/L. As eficiências de remoção do nitrogênio oxidado variaram entre 97 e 100%, utilizando taxas de aplicação volumétricas próximas a 0,03 kg fenol / $m^3.hora.$. As taxas de "desnitritação" específicas variaram entre 0,01 e 0,05 kg $N-NO_2^- /$ kg SSV .dia; a relação alimento/microrganismo (A/M) esteve compreendida entre 0,06 e 0,13 kg fenol / kg SSV. dia; a relação $fenol_{removido}/N-NOx_{removido}$ variou entre 2,1 e 3,2 g $fenol_{removido} /$ g $N-NOx_{removido}$ e as eficiências de remoção do fenol, durante a etapa anóxica estiveram compreendidas entre 37 e 67%. Taxas de aplicação volumétricas da ordem de 0,07 kg fenol / $m^3.hora$ inibiram a "desnitritação" biológica. Os três ciclos de tratamento da etapa conduzida com concentração de 500 mg N/L no afluente, foram marcados pela inibição da "desnitritação" e acúmulo de fenol, causados pelas elevadas concentrações de $N-NO_2^-$ ($\cong 80$ a 98 mg $N-NO_2^-/L$) na massa líquida do reator. Ainda durante essa etapa, a coleta de amostra na fase anóxica dos ciclos de remoção para realização de ensaios exploratórios, associando cromatografia gasosa e espectrometria de massa, detectaram a formação de 2 e 4 - nitrofenol no conteúdo do reator piloto.

ABSTRACT

QUEIROZ, L. M. **Study of nitrogen biological removal via nitrite using phenol as carbon source operating a pilot scale sequence batch reactor (SBR).** 2006. 198 f. Thesis (Master's) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

This research proposes to evaluate an activated sludge system with suspended biomass in a pilot scale aiming to remove nitrogen by a simplified way (*nitrification*) using phenol as the carbon source of the anoxic phase (*denitrification*). A pilot reactor of 20-liters volume was operated in sequence batch stages fed with 5-liters of a synthetic wastewater. The investigation was characterized by the use of phenol (1,000 mg C₆H₅OH/L) and the gradual increase of ammonium nitrogen concentration in the synthetic wastewater (200, 300 and 500 mg N/L) searching the conditions that allowed the prevalence of N-NO₂⁻ in the end of the aerobic phase of the treatment cycles and the use of phenol for the heterotrophic microorganisms to reduce the oxidized nitrogen during the anoxic phase.

To the present research, the conditions to N-NO₂⁻ prevalence in the reactor liquid mass in the end of the aerobic phase were: pH $\cong$ 8.3 associated to the extension of the aerobic period of the treatment cycle which guarantees a minimum concentration of free ammonia (> 0.3 mg NH₃/L) in the pilot reactor content. Considering these conditions, the relation N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) varied between 91 and 99%. Maintaining a concentration of 1.0 mgO₂/L in the reactor content and hydraulic residence time of three days, the removal efficiencies of N-NH₃ vary between: 89 and 98% to influent concentrations near 200 mg N/L (nine treatment cycles); 95 and 98% to influent concentrations of the order of 300 mg N/L (five removal cycles) and 95 and 97% to influent concentrations near 500 mg N/L (three treatment cycles). To temperature between 23,5 and 33°C and volatile suspended solid concentrations between 3,420 and 2,175 mg SSV/L in the reactor, the specific nitrification rate varied between 0.01 and 0.05 kg N-NH₃/ kg SSV.d⁻¹. Maximum concentrations of free ammonia in the pilot reactor of the order of 16 mg NH₃/L and nitrous acid between 0.001 and 0.009 mg HNO₂/L didn't inhibit the nitrogen biological oxidation.

Influent phenol concentrations near 1,000 mg C₆H₅OH/L showed to be adequate as single carbon source to nitrogen removal as nitrite to influent concentrations of the order of 200 and 300 mg N/L. The oxidized nitrogen removal efficiencies vary between 97 and 100%, using volumetric loading rates near 0.03 kg phenol/m³.hour. The specific *denitrification* rates vary between 0.01 and 0.05 kg N-NO₂⁻ / kg SSV.d⁻¹; the food / microorganism ratio (F/M) was between 0.06 and 0.13 kg phenol / kgSSV.d⁻¹; phenol_{removed}/N-NO_{xremoved} ratio varied between 2.1 and 3.2 g phenol_{removed}/ g N-NO_{xremoved} and phenol removal efficiencies during the anoxic phase were between 37 and 67%. Volumetric loading rates of the order of 0.06 kg phenol / m³.hour inhibited the biological denitrification. The three treatment cycles of the phase conducted with influent concentration of 500 mg N/L showed *denitrification* inhibition and phenol accumulation caused by high concentrations of N-NO₂⁻ ($\cong$ 80 to 98 mg N-NO₂⁻/L) in the reactor liquid mass. During this phase, the sampling of the anoxic phase of the removal cycles to the initial tests associating gas chromatography and mass spectrophotometer detected the formation of 2 and 4-nitrophenol in the pilot reactor content.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO	3
2.1	OBJETIVO GERAL	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3	REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1	Nitrogênio na natureza	4
3.2	Problemas associados ao lançamento do nitrogênio presente em águas residuárias	6
3.3	Necessidade de tratamento face à legislação	7
3.4	Remoção do nitrogênio presente em águas residuárias:	10
3.4.1	Processos físico-químicos aplicados para remoção do nitrogênio presente nas águas residuárias	10
3.4.2	Remoção biológica do nitrogênio presente nos despejos domésticos e industriais	11
3.4.3	Cálculos do consumo de substrato para desnitrificação biológica	15
3.4.4	Remoção biológica do nitrogênio presente nos despejos via nitrito	16
3.5	Acúmulo de nitrito em sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias	18
3.6	Processos alternativos para remoção do nitrogênio de águas residuárias	22
3.6.1	Processo <i>SHARON</i> (<i>Single Rector High Activity Ammonia Removal Over Nitrite</i>)	22
3.6.2	Processo <i>ANAMMOX</i> (<i>Anaerobic Ammonium Oxidation</i>)	24
3.6.3	Associação <i>SHARON-ANAMMOX</i>	25
3.6.4	Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas (SND)	27
3.7	FENOL	29
3.7.1	Ocorrência e utilização do fenol	29
3.7.2	Problemas à saúde dos seres humanos associados à exposição ao fenol	30
3.7.3	Necessidade de tratamento face à legislação	31

3.7.4	Alternativas para remoção do fenol presente em despejos	32
3.7.5	Formação de nitrofenóis	35
3.8	Sistema de lodos ativados operados em bateladas sequenciais	37
3.8.1	Controle e monitoramento das etapas do ciclo de tratamento	40
4	MATERIAL E MÉTODOS	45
4.1	Água residuária sintética	46
4.2	Inoculo	48
4.3	Aparato experimental	48
4.3.1	Fase 01 – Testes exploratórios em escala de bancada	48
4.3.2	FASE 02 – Ciclos de tratamento conduzidos no reator piloto operado em bateladas sequenciais	50
4.4	Procedimentos operacionais de rotina	52
4.5	Operação do sistema e condução da pesquisa	53
4.5.1	Fase 01: Testes exploratórios para observação do acúmulo de nitrito	53
4.5.2	Fase 02: Pesquisa da remoção de nitrogênio amoniacal via nitrito utilizando fenol como fonte de carbono	55
4.6	Seqüência de cálculo para realização dos balanços de massa	61
4.6.1	Início da etapa aerada do ciclo	61
4.6.2	Final da etapa aerada do ciclo	61
4.6.3	Início da etapa anóxica do ciclo	61
4.6.4	Durante a etapa anóxica do ciclo	62
4.6.5	Cálculo das eficiências	62
4.6.6	Cálculo das taxas específicas de nitrificação, desnitrificação e "desnitrificação"	62
4.6.7	Relação $\text{Fenol}_{\text{removido}} / \text{NOt}_{\text{removido}}$ durante a etapa anóxica	63
5	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	64
5.1	Fase 01: Testes exploratórios	64

5.1.1	Etapa 01: Temperatura = 35°C.; pH = 7,0	64
5.1.2	Etapa 02 - Temperatura $\cong$ 30°C.; aeração intermitente; pH $\cong$ 7,0	66
5.1.3	Etapa 03 - Investigação do acúmulo de nitrito através da manipulação do pH	71
5.2	Fase 02: Pesquisa da remoção de nitrogênio amoniacal, via nitrito, utilizando fenol como fonte de carbono	78
5.2.1	Etapa 01 – Concentração afluente de nitrogênio amoniacal $\cong$ 200,0 mg N/L	78
5.2.2	Etapa 02– Concentração afluente de nitrogênio amoniacal $\cong$ 300,0 mg N/L	96
5.2.3	Etapa 03 – Concentração afluente de nitrogênio amoniacal $\cong$ 500,0 mg NL	110
5.3	Balanço de alcalinidade	120
5.3.1	Consumo de alcalinidade durante a etapa de nitrificação	120
5.3.2	Recuperação de alcalinidade durante a desnitrificação	121
5.4	Relação D.Q.O/N obtida durante a desnitrificação	122
5.5	Investigação da formação de nitrofenóis através do contato entre fenol e nitrito no conteúdo do reator piloto	125
5.6	Investigação da aplicação do etanol como fonte de carbono alternativa ao fenol para desnitrificação	126
6	CONCLUSÕES	129
7	SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	132
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
	ANEXOS	148
	ANEXO A - Fotos do sistema de lodos ativados em escala piloto operado durante a presente pesquisa	148
	ANEXO B - Concentrações de N-NH ₃ , fenol, N-NO ₂ ⁻ , N-NO ₃ ⁻ . NH ₃ e HNO ₂ no conteúdo do reator piloto ao longo dos ciclos de tratamento.	149
	ANEXO B1 - Etapa 01 – Concentração no afluente em torno de 200 mg N/L	149
	ANEXO B2 - Etapa 02 – Concentração no afluente em torno de 300 mg N/L	153
	ANEXO B3 - Etapa 03 – Concentração no afluente em torno de 500 mg N/L	155

ANEXO C – Análise qualitativa de compostos fenólicos utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa.	157
ANEXO C1 – Amostra retirada do conteúdo do reator com 24 horas anóxicas	157
ANEXO C2 – Amostra retirada do conteúdo do reator com 36 horas anóxicas	158
ANEXO D – Cálculos	159
ANEXO D1 - Concentração no afluente em torno de 200 mg N/L	159
ANEXO D2 - Concentração no afluente em torno de 300 mg N/L	171
ANEXO D3 - Concentração no afluente em torno de 500 mg N/L	176

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 -	Ciclo do Nitrogênio na Biosfera.....	05
Figura 02 -	Variação do número de oxidação do nitrogênio.....	12
Figura 03 -	Curvas das velocidades máximas específicas de crescimento em função da temperatura para <i>Nitrossomonas e Nitrobacter</i>	21
Figura 04 -	Perfis temporais pH e ORP e OD de um sistema operado em bateladas sequenciais para remoção de matéria orgânica e nitrogênio.....	42
Figura 05 -	Perfil temporal do pH de um sistema operado em bateladas sequenciais para remoção de matéria orgânica e nitrogênio.....	43
Figura 06 -	Perfil temporal do ORP de um sistema operado em bateladas sequenciais para remoção de matéria orgânica e nitrogênio.....	43
Figura 07 -	Perfil temporal da concentração de O.D. de um sistema operado em bateladas sequenciais para remoção de matéria orgânica e nitrogênio.....	44
Figura 08 -	Esquema de funcionamento do sistema piloto de lodos ativados instalado no C.T.H.....	48
Figura 09 -	Desenho esquemático do aparato experimental, utilizado na primeira fase da pesquisa (testes exploratórios em escala de bancada).....	49
Figura 10 -	Desenho esquemático do aparato experimental, utilizado durante a segunda fase da pesquisa.....	50
Figura 11 -	Seqüência cronológica das etapas do ciclo de tratamento.....	58
Figura 12 -	Perfis temporais das concentrações de $N-NO_2^-$ ao longo da etapa 01 (Testes em bancada com temperatura = 35°C).....	65
Figura 13 -	Perfis temporais das concentrações de $N-NO_3^-$ ao longo da etapa 01 (Testes em bancada com temperatura = 35°C).....	65
Figura 14 -	Perfis temporais das concentrações de $N-NO_2^-$ ao longo da etapa 02 de testes exploratórios (15' aerados e 15' sem aeração).....	67
Figura 15 -	Perfis temporais das concentrações de $N-NO_3^-$ ao longo da etapa 02 de testes exploratórios (15' aerados e 15' sem aeração).....	67
Figura 16 -	Perfis temporais das concentrações de $N-NO_2^-$ e ao longo da etapa 02 de testes exploratórios (30' aerados e 15' sem aeração).....	69
Figura 17 -	Perfis temporais das concentrações de $N-NO_3^-$ e ao longo da etapa 02 de testes exploratórios (30' aerados e 15' sem aeração).....	69

Figura 18 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ao longo da etapa 02 de testes exploratórios (45' aerados e 15' sem aeração).....	70
Figura 19 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_3^- ao longo da etapa 02 de testes exploratórios (45' aerados e 15' sem aeração).....	70
Figura 20 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ao longo da etapa 03 de testes exploratórios - $T \cong 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} \cong 7,50$	72
Figura 21 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_3^- ao longo da etapa 03 de testes exploratórios - $T \cong 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} \cong 7,50$	73
Figura 22 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ao longo da etapa 03 de testes exploratórios - $T \cong 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} \cong 7,80$	73
Figura 23 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_3^- ao longo da etapa 03 de testes exploratórios - $T \cong 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} \cong 7,80$	74
Figura 24 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ao longo da etapa 03 de testes exploratórios - $T \cong 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} \cong 8,00$	74
Figura 25 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_3^- ao longo da etapa 03 de testes exploratórios - $T \cong 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} \cong 8,00$	75
Figura 26 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo de partida – Etapa 01.....	78
Figura 27 -	Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto– Ciclo de Partida – Etapa 01.....	79
Figura 28 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 02 – Etapa 01.....	80
Figura 29 -	Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 02 – Etapa 01.....	81
Figura 30 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 03– Etapa 01.....	83
Figura 31 -	Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 03 – Etapa 01.....	83
Figura 32 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 04 – Etapa 01.....	84
Figura 33 -	Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 04 – Etapa 01.....	85
Figura 34 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 05 – Etapa 01.....	86

Figura 35 -	Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 05 – Etapa 01.....	87
Figura 36 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 06– Etapa 01.....	89
Figura 37 -	Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 06 – Etapa 01.....	90
Figura 38 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 07– Etapa 01.....	90
Figura 39 -	Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 07 – Etapa 01.....	91
Figura 40 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto, calculadas como a média dos valores obtidos entre os ciclos 08 e 12.....	93
Figura 41 -	Perfis temporais das médias dos valores de pH e oxigênio dissolvido, no conteúdo do reator piloto, monitorados entre os ciclos 08 e 12.....	93
Figura 42 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 01 – Etapa 02.....	97
Figura 43 -	Perfis temporais de pH e O D. no conteúdo do reator piloto – Ciclo 01 – Etapa 02.....	98
Figura 44 -	Perfil temporal de ORP no conteúdo do reator piloto – Ciclo 01 – Etapa 02.....	98
Figura 45 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 02 – Etapa 02.....	99
Figura 46 -	Perfis temporais de pH e O D. no conteúdo do reator piloto – Ciclo 02 – Etapa 02.....	100
Figura 47 -	Perfil temporal de ORP no conteúdo do reator piloto – Ciclo 02 – Etapa 02.....	101
Figura 48 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 03 – Etapa 02.....	102
Figura 49 -	Perfis temporais de pH e O D. no conteúdo do reator piloto – Ciclo 03 – Etapa 02.....	103
Figura 50 -	Perfil temporal de ORP no conteúdo do reator piloto – Ciclo 03 – Etapa 02.....	103

Figura 51 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 04 – Etapa 02.....	104
Figura 52 -	Perfis temporais de pH e O D. no conteúdo do reator piloto – Ciclo 04 – Etapa 02.....	104
Figura 53 -	Perfil temporal de ORP no conteúdo do reator piloto – Ciclo 04 – Etapa 02.....	105
Figura 54 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 05 – Etapa 02.....	105
Figura 55 -	Perfis temporais de pH e O D. no conteúdo do reator piloto – Ciclo 05 – Etapa 02.....	106
Figura 56 -	Perfil temporal de ORP no conteúdo do reator piloto – Ciclo 05 – Etapa 02.....	106
Figura 57 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 01– Etapa 03.....	112
Figura 58 -	Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 01 – Etapa 03.....	112
Figura 59 -	Perfil temporal de ORP no conteúdo do reator piloto – Ciclo 01 – Etapa 03.....	113
Figura 60 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 02 – Etapa 03.....	114
Figura 61 -	Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 03 – Etapa 03.....	114
Figura 62 -	Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 02 – Etapa 03.....	117
Figura 63 -	Perfil Temporal de ORP no conteúdo do reator piloto – Ciclo 02 – Etapa 03.....	117
Figura 64 -	Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 03 – Etapa 03.....	118
Figura 65 -	Perfil temporal de ORP no conteúdo do reator piloto – Ciclo 03 – Etapa 03.....	118
Figura 66 -	Dissociação do fenol em meio aquoso.....	122
Figura 67 -	Perfis das concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- , calculadas como a média de três testes anóxicos utilizando etanol como fonte de carbono para desnitrificação.....	127

Figura 68 - Perfis dos valores médios de pH e Redox de três testes anóxicos utilizando etanol como fonte de carbono para desnitrificação.....	128
--	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Padrões de qualidade das formas de nitrogênio para cursos d'água.....	09
Tabela 02 - Padrões para formas de nitrogênio em cursos d'água doce classe 2 para o estado de São Paulo.....	10
Tabela 03 Processos físico-químicos para remoção de nitrogênio de águas residuárias.....	10
Tabela 04 - Reações da desnitrificação biológica utilizando diferentes substratos.....	13
Tabela 05 - Reações da desnitrificação utilizando compostos inorgânicos.....	14
Tabela 06 - Condições operacionais e parâmetros para o acúmulo do N-NO_2^- obtidos em outras pesquisas.....	21
Tabela 07 - Padrões de qualidade para compostos fenólicos em cursos d'água doce, classe 2.....	31
Tabela 08 - Condições operacionais e resultados de algumas pesquisas visando a biodegradação do fenol sob condições anaeróbias e anóxicas.....	34
Tabela 09 - Exemplos de despejos industriais ricos em fenol e N-NH_3	34
Tabela 10 - Diferentes etapas do ciclo de tratamento em reatores operados em batelada.....	39
Tabela 11 - Dosagem de produtos químicos utilizados no preparo da água residuária sintética.....	46
Tabela 12 - Composição da solução de micronutrientes essenciais.....	47
Tabela 13 - Preparo do despejo sintético utilizado na fase de testes exploratórios.....	53
Tabela 14 - Métodos analíticos para primeira fase da pesquisa.....	54
Tabela 15 - Concentração de nitrogênio amoniacal nas etapas da segunda fase da pesquisa.....	55
Tabela 16 - Condições operacionais ao longo da segunda fase da pesquisa.....	57
Tabela 17 - Seqüência de amostragem e métodos analíticos durante a segunda fase da pesquisa.....	60
Tabela 18 - Concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- ao longo de 12 horas aeróbias (Fase 01 - Etapa 01).....	64
Tabela 19 - Concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- ao longo de 12 horas aeróbias; Fase 01 - Etapa 02 – (15' aeróbios e 15' sem aeração, ao longo de doze horas).....	68

Tabela 20 - Concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- ao longo de 12 horas aeróbias; Fase 01 - Etapa 02 – (30' aeróbios e 15' sem aeração, ao longo de doze horas).....	68
Tabela 21 - Concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- ao longo de 12 horas aeróbias; Fase 01 - Etapa 02 – (45' aeróbios e 15' sem aeração, ao longo de doze horas).....	71
Tabela 22 - Concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- ao longo de 12 horas aeróbias (Fase 01 - Etapa 02) – pH na faixa entre 7,5 e 8,0 ($T = 30^\circ\text{C}$).....	72
Tabela 23 - Resumo das condições operacionais e resultados médios da fase de testes exploratórios em escala de bancada.....	77
Tabela 24 - Resumo dos resultados da etapa 01 (nitrogênio amoniacal afluente = 200 mg N/L) – Fase 02.....	95
Tabela 25 - Resumo dos resultados da etapa 02 (N-NH_3 afluente = 300 mg N/L) – Fase 02.....	109
Tabela 26 - Consumo de CaCO_3 durante a etapa aeróbia.....	120
Tabela 27 - Dados para realização dos cálculos da relação D.Q.O./N teórica.....	124
Tabela 28 - Resultados das análises de compostos fenólicos.....	125

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/M	relação Alimento/Microrganismo
ANAMMOX	<i>Anaerobic Ammonium Oxidation</i>
APHA	<i>American Public Health Association</i>
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
B.T.X.	Benzeno, Tolueno e Xileno
CANON	<i>Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite</i>
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
C.T.H.	Centro Tecnológico de Hidráulica
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDTA	Ácido Tetra-acético Etilenodiamina
ETA	Estação de Tratamento de Água
h	horas
IARC	<i>International Agency for Cancer Research</i>
kg	kilograma
kJ	kiloJoule
L	litros
mg	miligrama
mL	mililitro
µg	micrograma
µm	micrômetro
NAT	Nitrogênio Amoniacal Total
O.D.	Oxigênio Dissolvido
OLAND	<i>Oxygen-limited autotrophic nitrification denitrification</i>
ORP	Potencial de oxi-redução
pH	Potencial Hidrogeniônico
p.p.b.	partes por bilhão

SBR	<i>Sequencing Batch Reactor</i>
SHARON	<i>Single Rector High Activity Ammonia Removal Over Nitrite</i>
S.M.A.	Secretaria de Meio Ambiente
S.N.D.	<i>Simultaneous Nitrification and Denitrification</i>
SS	Sólidos em Suspensão
SST	Sólidos em Suspensão Totais
SSV	Sólidos em Suspensão Voláteis
THM's	Trihalometanos
Tx.	Taxa
T	Temperatura
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	Ultra Violeta
WEF	<i>Water Environment Federation</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
C/N	relação carbono/nitrogênio
DQO/N	relação DQO/nitrogênio
e^{-}	elétron livre
f_{cv}	fração da D.Q.O. utilizada pelos microrganismos para o anabolismo
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
Y	coeficiente de síntese celular

1. INTRODUÇÃO:

O nitrogênio é um elemento essencial presente na constituição das células dos seres vivos e em muitos outros compostos. Porém, quando descartado no meio ambiente em quantidades excessivas causa desequilíbrios, com importantes implicações econômicas e ambientais.

Diante desses problemas, as nações têm adotado medidas restritivas para o lançamento das diferentes formas de nitrogênio presentes nos despejos, trazendo à comunidade técnica e científica o desafio de desenvolver tecnologias para reduzir a concentração desse elemento nas águas residuárias antes do descarte no meio ambiente.

Apesar da comprovada eficiência na remoção de formas nitrogenadas de alguns processos físico-químicos, sua utilização requer mão de obra especializada, além da adição de produtos químicos. 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.

O tratamento biológico para remoção de nitrogênio é tradicionalmente conduzido em duas etapas: na primeira (nitrificação), bactérias autotróficas oxidam o nitrogênio amoniacal a nitrito e nitrato, respectivamente, em meio ambiente com disponibilidade de oxigênio livre (O_2); na segunda (desnitrificação), bactérias heterotróficas reduzem as formas oxidadas do nitrogênio a nitrogênio gasoso (N_2) utilizando uma fonte de carbono em ambientes caracterizados pela ausência de O_2 .

Recentemente, os pesquisadores e técnicos têm buscado a aplicação de rotas biológicas alternativas para remoção do nitrogênio de águas residuárias. Essas novas rotas utilizam o nitrito como forma oxidada predominante do nitrogênio amoniacal na etapa aeróbia do processo, o que resulta em economia significativa no dimensionamento dos sistemas de

aeração, já que a demanda por oxigênio para nitrificação fica reduzida; e ainda diminui a necessidade de energia para redução do nitrito pelas bactérias heterotróficas, possibilitando a utilização desse processo de tratamento para águas residuárias com baixa relação carbono/nitrogênio (C/N) sem a necessidade de adição de alguma fonte externa de carbono para desnitrificação, o que também reduz os custos operacionais do processo.

Algumas águas residuárias industriais possuem na sua constituição concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal e compostos fenólicos, notadamente fenol, a exemplo dos despejos das indústrias química; petroquímica; de resinas; siderúrgica, dentre outras. 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 2000.

A presente pesquisa propôs a investigação das condições de remoção pela via simplificada (nitritação) do nitrogênio amoniacal e do fenol, presentes em água residuária sintética, utilizando o próprio fenol como fonte de carbono para desnitrificação. Tal estratégia de tratamento busca associar a economia da ausência de fonte externa de carbono na etapa anóxica do processo, com aquela oriunda da menor necessidade de fornecimento de oxigênio na etapa de acúmulo de nitrito.

2. OBJETIVOS:

2.1. OBJETIVO GERAL:

O objetivo da presente pesquisa foi avaliar a remoção biológica do nitrogênio pela via simplificada (nitritação) utilizando fenol como fonte de carbono na etapa anóxica (desnitritação) operando um sistema de lodos ativados com biomassa em suspensão, em bateladas sequenciais, alimentado com água residuária sintética constituída predominantemente por nitrogênio amoniacal e fenol.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

Os objetivos específicos da pesquisa foram:

- Avaliar a influência dos valores de pH, temperatura e concentração de oxigênio dissolvido para predominância do nitrito ao final da etapa aeróbia.
- Determinar as concentrações de amônia livre e ácido nitroso não ionizado para o acúmulo de N-NO_2^- na massa líquida do reator.
- Avaliar a utilização do fenol como fonte de carbono para os microrganismos na etapa anóxica dos ciclos de tratamento.
- Obter os parâmetros de projeto para nitritação e desnitritação para a água residuária sintética utilizada na presente pesquisa
- Avaliar a formação de compostos nitrogenados (nitrofenóis) potencialmente tóxicos, durante os ciclos de tratamento.

3. REVISÃO DA LITERATURA:

3.1 NITROGÊNIO NA NATUREZA:

Associadas às fontes de carbono, energia e oxigênio, todos os organismos vivos necessitam de uma fonte de nitrogênio para a biossíntese dos aminoácidos, bases púricas e pirimidínicas, que são unidades fundamentais nitrogenadas constituintes das proteínas e dos ácidos nucleicos. A diferenciação ocorre na forma química do nitrogênio utilizada pelos organismos vivos. (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 1997).

O nitrogênio molecular (N_2), presente na atmosfera e dissolvido no oceano, representa a grande maioria do nitrogênio existente na Terra. Esse nitrogênio torna-se reativo e biologicamente viável para plantas e algas somente através: do processo de fixação biológica; reações químicas desencadeadas por descargas elétricas na atmosfera e atividade vulcânica. A geração de N_2 também pode ocorrer artificialmente através da produção industrial de fertilizantes ou na queima de combustíveis fósseis. (HOWARTH, 2004).

Fontes naturais que contribuem para a ocorrência de nitrogênio no meio líquido são: precipitação atmosférica, poeira e a fixação biológica realizada pelas cianobactérias ou pelas algas verdes. Esses organismos são autotróficos, ou seja, fixam o nitrogênio e realizam fotossíntese, retirando do gás carbônico do ar (CO_2) todo carbono que necessitam para suas atividades metabólicas. Algumas outras espécies de bactérias fixadoras de nitrogênio vivem no solo simbioticamente em raízes de algumas leguminosas (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 1997; VAN BENTHUM, 1998).

A etapa seguinte do ciclo do N_2 na biosfera é realizada por microrganismos (bactérias nitrificantes, fungos e actinomicetos) que o oxidam a nitrito (NO_2^-) e posteriormente a nitrato (NO_3^-) em ambientes com disponibilidade de O_2 .

Fechando o ciclo, microrganismos facultativos heterotróficos, para obtenção da energia necessária às suas atividades metabólicas, realizam a redução do nitrogênio oxidado (NO_2^- , NO_3^-) a N_2 gasoso, em ambientes caracterizados pela ausência de O_2 , também conhecidos como anóxicos, utilizando uma fonte de carbono como fornecedora de elétrons.

Figura 01: Ciclo do Nitrogênio na Biosfera.

Fonte: adaptado de MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 1997.

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).

Merecem destaque os lançamentos, no meio líquido, dos compostos nitrogenados oriundos das mais diversas atividades antrópicas: esgotos domésticos; algumas águas residuárias industriais; escoamento de águas de irrigação de diversas culturas agrícolas fertilizadas artificialmente com produtos ricos em amônia; o líquido oriundo da degradação do lixo

urbano (chorume); águas residuárias resultantes da decomposição dos dejetos da criação de animais em escala industrial. (RANDALL, 2004).

3.2 PROBLEMAS ASSOCIADOS AO LANÇAMENTO DO NITROGÊNIO PRESENTE EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS:

Inicialmente, o trabalho de técnicos e cientistas ligados ao tratamento de águas residuárias estava focado na redução da carga orgânica presente nos despejos. Com o melhor elucidamento da dinâmica dos ecossistemas, principalmente os aquáticos, que são os receptores comuns do lançamento de despejos, percebeu-se que apenas a remoção da matéria orgânica carbonácea não era suficiente para manter o equilíbrio nesses ambientes; era preciso minimizar a concentração dos macronutrientes, notadamente nitrogênio e fósforo, essenciais para o crescimento de algas e outros organismos aquáticos (RANDALL; BARNARD; STENSEL, 1995).

O lançamento indiscriminado de compostos nitrogenados¹ presentes em águas residuárias potencialmente pode causar os seguintes prejuízos (RANDALL; BARNARD; STENSEL, 1995; VAN BENTHUM, 1998; HOWARTH, 2004):

- ◆ Toxicidade à vida aquática, pois a amônia livre (NH_3) impede as trocas gasosas nas guelras dos peixes.
- ◆ Consumo do oxigênio do meio aquático no processo de oxidação da amônia (nitrificação).
- ◆ Aumenta a demanda pelo desinfetante nas ETA's que utilizam cloro na desinfecção da água, uma vez que o cloro reage com o íon amônio (NH_4^+) formando cloraminas. Essas são desinfetantes menos eficazes que o ácido hipocloroso.
- ◆ Causam um grave problema de saúde pública, a Metahemoglobinemia, popularmente conhecida como "doença dos bebês azuis", que resulta na morte prematura dos recém

¹ inclui o nitrogênio orgânico (proteínas, aminoácidos e uréia), íon amônio (NH_4^+), amônia livre (NH_3), nitrito e nitrato.

nascidos. Essa doença está associada à redução do nitrato a nitrito, que por sua vez oxida o ferro II a ferro III nas moléculas de hemoglobina, incapacitando a troca de oxigênio e matando por asfixia.

- ◆ Algumas pesquisas epidemiológicas sugerem que a ingestão de elevadas concentrações de nitrato pode favorecer o desenvolvimento de câncer no aparelho digestivo, aborto e outros problemas de saúde como distúrbios no sistema neurológico.
- ◆ Prejudicam o reuso 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).

3.3 NECESSIDADE DE TRATAMENTO FACE À LEGISLAÇÃO:

Diante dos problemas ambientais e dos problemas relacionados à saúde pública, os órgãos ambientais regulamentam o lançamento de despejos contendo nitrogênio, nas suas diversas formas.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e dá diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, determina como limite para o lançamento de nitrogênio amoniacal total, concentração inferior a 20,0 mg N/L. A determinação deste valor, como limite de lançamento, está associada à toxicidade conferida pela amônia aos organismos aquáticos, uma vez que, considerando o pH neutro para os corpos receptores e a temperatura de 25°C. têm-se na condição de equilíbrio:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Para $\text{N-NH}_3 = 20,0 \text{ mg/L}$, a concentração molar é: $[\text{NH}_3] = (20 / 14 \times 10^3) = 1,428 \times 10^{-3}$ molar.

$[\text{OH}^-]$ para $\text{pH} = 7,0$ é igual a $1,0 \times 10^{-7}$ e $[\text{H}_2\text{O}] = 1,0$; daí, efetuando os cálculos têm-se:

NH_4^+ (mg/L) (25°C ., e $\text{pH} = 7,0$) $\cong 4,5 \text{ mg/L}$, tal valor já é tóxico para os peixes. (PIVELI e KATO, 2006).

Apesar desse valor, deve-se observar que a Resolução 357 do CONAMA ressalva a obrigatoriedade da realização de testes ecotoxicológicos e permite 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, permite a adoção de valores mais elevados 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.

O lançamento de efluentes em um determinado corpo receptor deve observar, também, os padrões referentes à classe de enquadramento do curso d'água em questão. A Resolução CONAMA 357, no art. 32, § 1º, estabelece que o lançamento de efluentes deve atender simultaneamente às condições e padrões de lançamento de efluentes e não ocasionar a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade da água, estabelecidos para as respectivas classes, nas condições das vazões de referência. O art. 42 estabelece que, enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces serão consideradas classe 2, as salinas e salobras classe 1, exceto se as condições de qualidade atuais forem melhores, o que determinará a aplicação da classe mais rigorosa correspondente. Os padrões estabelecidos para cursos d'água, tratando-se das formas de nitrogênio, estão mostrados na tabela 01.

Tabela 01 – Padrões de qualidade das formas de nitrogênio para cursos d'água:

Parâmetro	Águas Salinas Classe 1	Águas Salobras Classe 1	Águas doces Classe 2
Nitrato	0,40 mg/L N	0,40 mg/L N	10,0 mg/L N
Nitrito	0,07 mg/L N	0,07 mg/L N	1,0 mg/L N
Nitrogênio amoniacoal total	0,40 mg/L N	0,40 mg/L N	3,7mg/L N, para pH < 7,5 2,0 mg/L N, 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

Fonte: Adaptado da Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005.

Para águas doces de classes 1 e 2, quando o nitrogênio for fator limitante para eutrofização, o órgão ambiental competente poderá, sob condições estabelecidas, adotar como valor limite para lançamento do nitrogênio total (após oxidação) 1,27 mg N/L para ambientes lênticos e 2,18 mg N/L para ambientes lóticos, na vazão de referência. Os valores máximos admissíveis dos parâmetros relativos às formas químicas de nitrogênio e fósforo, nas condições de vazão de referência, poderão ser alterados em decorrência de condições naturais, ou quando estudos ambientais específicos, que considerem também a poluição difusa, comprovem que esses novos limites não acarretarão prejuízos para os usos previstos no enquadramento do corpo de água.

No estado de São Paulo, o Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976, que regulamenta a Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que Dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição, traz no art. 18, a definição dos padrões de emissão para efluentes industriais lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água. Além de obedecerem aos limites deste artigo, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o enquadramento do mesmo, na respectiva classe proposta. A tabela 02 mostra os padrões de qualidade para nitrogênio da água doce, classe 2, para o estado de São Paulo.

Tabela 02 - Padrões para formas de nitrogênio em cursos d'água doce classe 2 para o estado de São Paulo:

Parâmetro	Águas doces Classe 2
Nitrato	10,0 mg/L N
Nitrito	1,0 mg/L N
Amônia	0,5 mg/L N

Fonte: Adaptado do Decreto 8.468 de 8 de setembro de 1976, Legislação Ambiental do Estado de São Paulo.

Ainda no estado de São Paulo, a Secretaria de Estado do Meio Ambiente publicou a Resolução SMA-3 de 22 de fevereiro de 2000, que implementou o controle ecotoxicológico de efluentes líquidos. Portanto, além de atender ao decreto 8.468, em especial aqueles parâmetros regulamentados pelo artigo 18, as eventuais interações entre as substâncias presentes no efluente não podem causar, ou potencialmente causar, efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor.

3.4 REMOÇÃO DO NITROGÊNIO PRESENTE EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS:

3.4.1 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS APLICADOS PARA REMOÇÃO DO NITROGÊNIO PRESENTE NAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS:

Alguns processos físico-químicos são aplicados principalmente em despejos industriais altamente concentrados em nitrogênio amoniacal para reduzir as concentrações desse composto antes da entrada do efluente em sistemas biológicos de tratamento (METCALF E EDDY INC., 2003). A tabela 03 apresenta os principais processos físico-químicos aplicados para remoção ou redução da concentração de nitrogênio presente em algumas águas residuárias.

Tabela 03 – Processos físico-químicos para remoção de nitrogênio de águas residuárias:

Composto nitrogenado	Processo aplicado
Amônia (NH_4^+)	Oxidação com cloro (cloração ao <i>breakpoint</i>)
Amônia livre (NH_3)	Air stripping
Amônia (NH_4^+) e nitrato (NO_3^-)	Troca iônica

Fonte: Adaptado de METCALF E EDDY INC., 2003.

3.4.2 REMOÇÃO BIOLÓGICA DO NITROGÊNIO PRESENTE NOS DESPEJOS DOMÉSTICOS E INDUSTRIAIS:

Os processos biológicos para remoção de nitrogênio envolvem a reprodução, sob condições controladas, daqueles processos que ocorrem naturalmente na biosfera (Figura 01).

A alternativa mais aplicada para remoção biológica de nitrogênio pode ser descrita como um processo em duas etapas. A primeira é a oxidação da amônia a nitrato em ambiente aeróbio (nitrificação) e a segunda é a utilização do nitrato, formado na primeira etapa, como aceptor de elétrons para respiração biológica, promovendo a redução desse íon a nitrogênio molecular (desnitrificação) (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

A nitrificação envolve dois grupos de bactérias autotróficas filogeneticamente relacionados: as bactérias que oxidam amônia (predominantemente *Nitrosomonas sp* e *Nitrosospira sp*) e as bactérias que oxidam nitrito (predominantemente *Nitrobacter sp* e *Nitrospira sp*). Quase todas as bactérias nitrificantes são obrigatoriamente quimolito-autotróficas, ou seja, obtêm todo carbono necessário às suas funções vitais a partir do CO₂ (BLACKALL, 2000; DAIMS, 2000; PHILIPS; LAANBROEK; VERSTRAETE, 2002).

O primeiro passo da nitrificação é a oxidação da amônia até nitrito através da formação da hidroxilamina (NH₂OH) como composto intermediário. A reação de formação da hidroxilamina (reação 01) é endotérmica. Após essa etapa, ocorre a conversão da hidroxilamina a nitrito (reação 02) usando oxigênio como aceptor final de elétrons e gerando energia.

Desse ponto, o nitrito formado é oxidado a nitrato pelas bactérias oxidantes de nitrito. A reação global da nitrificação e a geração de energia está apresentada na reação 06.

A fixação do CO_2 consome cerca de 80% da energia gerada pelas bactérias que oxidam amônia, e para cada átomo de carbono fixado, as bactérias nitrificantes precisam oxidar 35 moléculas de NH_3 ou 100 moléculas de nitrito, portanto o coeficiente de síntese celular dos microorganismos nitrificantes é baixo. Além disso, a taxa de crescimento é lenta comparada aos microrganismos heterotróficos (PHILIPS; LAANBROEK; VERSTRAETE, 2002).

A figura 02 mostra a variação do número de oxidação do nitrogênio nos processos de nitrificação e desnitrificação:

Figura 02: Variação do número de oxidação do nitrogênio.

Fonte: adaptado de VAN HAANDEL E MARAIS, 1999.

Considerando as reações (01 a 06), a quantidade de oxigênio requerida no processo pode ser calculada:

Consumo de O_2 para nitrificação de 1 mol de $\text{N-NH}_3 = 64/14 = 4,57 \text{ mg O}_2 / \text{mg N}$.

Deve-se considerar o fato que o processo de oxidação biológica do íon amônio produz efeito sobre a alcalinidade da água residuária, estequiometricamente, nota-se que 2 moles de H^+ são produzidos por mol de nitrato formado. Sabendo-se que a produção de 1 mol de H^+ é equivalente ao consumo de 1 mol de alcalinidade ou 50 g CaCO_3 , têm-se na nitrificação:

Variação de alcalinidade = $-100/14 = -7,14 \text{ mg CaCO}_3 / \text{mg N}$.

A segunda etapa do processo de remoção biológica do nitrogênio é conhecida como desnitrificação. Nessa etapa, bactérias heterotróficas facultativas reduzem N-NO_3^- a N_2 ,

utilizando uma fonte orgânica de carbono. A tabela 04 mostra as reações de desnitrificação biológica utilizando diferentes fontes de carbono. (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999).

Tabela 04 - Reações da desnitrificação biológica utilizando diferentes substratos:

Fonte de Carbono	Reação
Metanol	$5 \text{ CH}_3\text{OH} + 6 \text{ NO}_3^- \rightarrow 3 \text{ N}_2 + 5 \text{ CO}_2 + 7 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ OH}^-$
Ácido Acético:	$5 \text{ CH}_3\text{COOH} + 8 \text{ NO}_3^- \rightarrow 4 \text{ N}_2 + 10 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 8 \text{ OH}^-$
Esgoto Bruto:	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} + 10 \text{ NO}_3^- \rightarrow 5 \text{ N}_2 + 10 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + 10 \text{ OH}^-$
Glicose	$5 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 24 \text{ NO}_3^- + 24 \text{ H}^+ \rightarrow 12 \text{ N}_2 + 30 \text{ CO}_2 + 42 \text{ H}_2\text{O}$

Fonte: adaptado de Metcalf and Eddy Inc., 2003

A redução de cada óxido de nitrogênio é catalisada por uma enzima específica, geralmente referida como óxido de nitrogênio (NO_3^- , NO_2^- , NO ou N_2O redutase²). Em cada etapa do processo de redução, as formas oxidadas de nitrogênio servem como aceptoras de elétrons na respiração, acompanhada da oxidação de compostos orgânicos como doadores de elétrons para geração de energia e nova matéria celular (PHILIPS; LAANBROEK; VERSTRAETE, 2002).

No processo de desnitrificação, o nitrato (número de oxidação = +5) é reduzido para N_2 (número de oxidação = 0), o que representa a transferência de 5 elétrons por átomo de N. Portanto, dos oito elétrons liberados durante a oxidação do N-NH_3 a NO_3^- , cinco são recuperados na redução. Assim, observa-se que uma fração igual a 5/8 do oxigênio necessário para nitrificação pode ser recuperada durante a desnitrificação. Ou seja:

$$(5/8) \times 4,57 \text{ mg O}_2. \text{ mg N}^{-1} = 2,86 \text{ mg O}_2. \text{ mg N}^{-1}$$

Conclui-se que para remoção de nitrogênio de uma água residuária, utilizando processo biológico de nitrificação/desnitrificação, o consumo líquido de oxigênio é:

$$4,57 - 2,86 = 1,71 \text{ mg O}_2. \text{ mg N}^{-1}$$

Esse fato traz importantes repercussões para o dimensionamento de um sistema de tratamento de águas residuárias sob o ponto de vista econômico. Estima-se que o consumo de oxigênio para nitrificação seja em torno de 33 por cento do consumo total. Observando as relações

² Nitrito redutase; Nitrato redutase, etc...

anteriores, constata-se que um sistema projetado para nitrificação e desnitrificação consumiria $5/8 * 33\% \cong 20$ por cento a menos que um sistema somente com nitrificação. Como o consumo de oxigênio é o fator principal dos custos operacionais em estações de tratamento, a redução obtida é bastante significativa (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999; METCALF e EDDY INC., 2003).

As reações de desnitrificação, independente da fonte de carbono, apontam a recuperação de 1 mol de alcalinidade por mol de nitrato reduzido. Conclui-se que o processo de nitrificação/desnitrificação apresenta um consumo de alcalinidade de $3,57 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{mg N}^{-1}$; diferente de sistemas apenas nitrificantes, nos quais o consumo de alcalinidade é de $7,14 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{mg N}^{-1}$. Esse desempenho também implica em consequências econômicas, uma vez que reduz a necessidade de adição de alcalinizante, com a finalidade de manter o pH do sistema na faixa ótima para o desenvolvimento dos microrganismos (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999).

Outras bactérias podem utilizar compostos inorgânicos como fornecedores de elétrons para desnitrificação (Tabela 05), por exemplo: enxofre ou hidrogênio (BALMELLE; et al., 1992; FURUMAI; TAGUI; FUJITA, 1996; VERSTRAETE; PHILLIPS, 1998; JETTEN et al., 1999).

Tabela 05 - Reações da desnitrificação utilizando compostos inorgânicos:

Composto Inorgânico	Reação
Hidrogênio	$2 \text{ NO}_3^- + 5 \text{ H}_2 + 2 \text{ H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$
Enxofre	$8 \text{ NO}_3^- + 5 \text{ HS}^- + 3 \text{ H}^+ \rightarrow 4 \text{ N}_2 + 5 \text{ SO}_4^{2-} + 4 \text{ H}_2\text{O}$

Fonte: adaptado de PHILIPS; LAANBROECK e VERSTRAETE, 2002.

Nos sistemas de tratamento de águas residuárias, principalmente naqueles que possuem digestores anaeróbios do lodo biológico, pode ocorrer um processo diferente da desnitrificação, caracterizado pela formação do íon amônio (NH_4^+) ao invés do N_2 como produto final. Esse processo, conhecido como redução desassimilatória do nitrato a íon

amônio, é realizado por bactérias fermentativas, por exemplo: *Aeromonas* sp, *Vibrio* spp, *Clostridium* sp (VERSTRAETE E PHILLIPS, 1998) A reação é a seguinte:

Redução Desassimilatória do Nitrato a Íon Amônio:

Bactérias fermentativas do nitrato competem diretamente com as bactérias desnitrificantes. O processo de redução desassimilatória do nitrato aceita oito elétrons contra somente cinco do processo de desnitrificação. Então, a redução desassimilatória é favorecida em ambientes nos quais a presença do aceptor de elétrons é limitada em relação ao doador de elétrons, ou seja, concentrações baixas de nitrito ou nitrato (PHILIPS; LAANBROEK; VERSTRAETE, 2002). Semelhante à redução desassimilatória do nitrato a íon amônio, também ocorre uma redução assimilatória do nitrato a íon amônio. Apesar desses processos serem similares, as enzimas e a função são bastante diferentes. Na redução assimilatória do nitrato, o íon amônio resultante é incorporado dentro do material celular como nitrogênio orgânico sendo utilizado como fonte suplementar nutricional para os microrganismos (SØRENSEN, 1978³ apud PHILIPS; LAANBROEK; VERSTRAETE, 2002).

3.4.3 CÁLCULOS DO CONSUMO DE SUBSTRATO PARA DESNITRIFICAÇÃO BIOLÓGICA:

A desnitrificação corresponde à redução do nitrogênio oxidado (NO_2^- e NO_3^-) a nitrogênio gasoso (N_2). A maioria dos microrganismos desnitrificantes são heterotróficos facultativos, e normalmente abundantes (*Pseudomonas* sp, *Micrococcus* sp e outros) (VON SPERLING, 2002).

Microrganismos heterotróficos, para obtenção de energia (catabolismo) e síntese de material celular (anabolismo), utilizam compostos orgânicos como fornecedores de elétrons em

³ SØRENSEN J (1978) Capacity for denitrification and reduction of nitrate to ammonia in a coastal marine sediment. **Appl. Environ. Microb.** 35(2): 301–305.

reações de oxi-redução. Baseados em princípios termodinâmicos, estima-se, aproximadamente, a proporção da energia presente nas moléculas dos compostos orgânicos que é transformada em biomassa (microrganismos) em sistemas de tratamento de águas residuárias. Essa proporção, denominada de coeficiente de síntese celular (Y), é expressa como gramas de sólidos em suspensão voláteis por gramas de substrato (D.Q.O.) metabolizado (g SSV/ g D.Q.O.). O valor ($Y = 0,45$ mg SSV/mg D.Q.O. consumida) usualmente adotado, advém da média de diversas observações experimentais. O valor consagrado para fração da D.Q.O utilizada pelos microrganismos para o anabolismo ($f_{cv} = 1,48$ mg D.Q.O / mg SSV) foi obtido por Marais e Ekama (1976) através de extensa investigação experimental. (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

Com esses valores, podem-se obter as frações da D.Q.O utilizadas pelos microrganismos heterotróficos em seus processos metabólicos. $f_{cv} \times Y = 1,48 \times 0,45 = 0,67$, conseqüentemente, $(1-0,67) = 0,33$, donde conclui-se que 2/3 da D.Q.O. consumida nos sistemas de tratamento de efluentes é sintetizada, enquanto 1/3 é oxidada, consumindo oxigênio na proporção de 0,33 g O₂ utilizado / g D.Q.O. consumida. (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

Respeitando a relação: 1 mg N-NO₃⁻ $\cong$ 2,86 mg O₂ então, teoricamente, espera-se um consumo de substrato durante a desnitrificação igual a $D.Q.O._{consumida} = \text{mg N-NO}_3^- \text{ reduzido} \times 2,86 / 0,33 \cong 8,6$ mg D.Q.O / mg N-NO₃⁻ removido.

3.4.4 REMOÇÃO BIOLÓGICA DO NITROGÊNIO PRESENTE NOS DESPEJOS VIA NITRITO:

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

dos pesquisadores, principalmente pela possibilidade de economia no dimensionamento de sistemas de aeração em estações de tratamento de águas residuárias. (TURK E MAVINIC, 1989).

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 nitratação; via simplificada ou via curta para remoção de nitrogênio de águas residuárias. (POLLICE et al., 2002; FUX E SIEGRIST, 2004).

Observando as reações 01 e 02, bem como a variação dos números de oxidação do nitrogênio no processo de nitrificação (Figura 02), constata-se que a oxidação de nitrogênio até nitrito, e sua posterior redução a nitrogênio molecular permite a economia de 25% do oxigênio requerido, $((1,5 \times 32)/14) = 3,43 \text{ mg O}_2 \cdot \text{mg N}^{-1}$. Além disso, o nitrito (número de oxidação +3) durante o processo de desnitrificação é reduzido a nitrogênio molecular (número de oxidação 0). Assim dos 6 elétrons transferidos durante a etapa de oxidação da amônia até nitrito, três são recuperados no processo de desnitrificação. Ou seja:

$$(3/6) \times 3,43 \text{ mg O}_2 \cdot \text{mg N}^{-1} = 1,71 \text{ mg O}_2 \cdot \text{mg N}^{-1}.$$

Então o consumo de D.Q.O. teórico para desnitratação é:

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

Comparando com $8,6 \text{ mg D.Q.O.} / \text{mg N-NO}_3^- \text{ removido}$ para desnitrificação completa (Item 3.4.3), demonstra-se que a economia teórica de fonte de carbono para remoção de nitrogênio amoniacal pela via simplificada é igual a : $(8,6 - 5,2) / 8,6 \cong 40\%$.

Trabalhos anteriores apontam como vantagens da remoção de nitrogênio de águas residuárias pela via simplificada: uma taxa de desnitrificação 63% superior; uma produção de biomassa durante a etapa anóxica menor e aparentemente nenhum efeito tóxico resultante do acúmulo do nitrito. Porém, aparentemente, a taxa de acúmulo de nitrito não pode ser mantida

indefinidamente (TURK E MAVINIC, 1989; POLLICE et al., 2002; FUX E SIEGRIST, 2004; YUN et al., 2004; ZDRADEK, 2005).

O processo de remoção do nitrogênio amoniacal pela via simplificada (nitritação e desnitrificação) não somente diminui o consumo de oxigênio para oxidação do nitrogênio amoniacal como também reduz a demanda por carbono orgânico para redução do nitrogênio amoniacal oxidado. Portanto, é especialmente recomendado para o tratamento de águas residuárias que apresentam baixa relação carbono/nitrogênio (C/N), a exemplo do efluente de digestores anaeróbios, líquidos percolados de aterros sanitários, efluentes de reatores anaeróbios tratando esgoto doméstico e algumas águas residuárias industriais (CHUNG e BAE, 2002; CHOI et al., 2004; FUX E SIEGRIST, 2004; AKERMAN, 2005; MOSQUERA-CORRAL et al., 2005).

3.5 ACÚMULO DE NITRITO EM SISTEMAS BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS:

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

Esse desequilíbrio pode ser induzido pela manipulação de alguns 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).

Outros parâmetros tais como: razão D.Q.O/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, capacidade de neutralização, também podem influenciar para o acúmulo de nitrito (YANG e ALLEMAN, 1992; PHILIPS; LAANBROEK; VERSTRAETE, 2002; JENICEK et al., 2004; NOOPHAN; FIGUEROA; MUNAKATA-MARR, 2004; GEE e KIM, 2004; AKERMAN, 2005; MOSQUERA-CORRAL et al., 2005). Anthonisen et al. (1976) postularam que o acúmulo de nitrito poderia estar relacionado a concentrações de amônia livre (reação 08) e de ácido nitroso (HNO_2) livre; e certas concentrações poderiam ser inibitórias a todo processo de nitrificação.

Os 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 de, enquanto a inibição das oxidantes de nitrito ocorreu na faixa de 0,1 a 10 mg NH_3/L .
- Inibição de todo processo de nitrificação organismos ocorreu a concentrações de HNO_2 entre 0,22 e 2,8 mg HNO_2/L .
- As concentrações inibitórias da amônia livre e de ácido nitroso livre para nitrificação foram afetadas pela aclimação dos microrganismos, temperatura e número da atividade dos organismos nitrificantes.

Anthonisen et al. (1976) propuseram equações (09 e 10) relacionando as concentrações de amônia livre e ácido nitroso livre com o pH do meio aquoso.

$$\text{Amônia livre (mg NH}_3\text{/L)} = \frac{17 \times \text{NAT} \times 10^{\text{pH}}}{14 \times K_a/K_w + 10^{\text{pH}}} \quad (09)$$

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

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

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

K_b = (constante de ionização do nitrito no equilíbrio)

Phillips, Laanbroek e Verstraete (2002) 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-oxidoreductase*, a qual está localizada na membrana celular das bactérias oxidantes de nitrito.

Outro importante parâmetro para o alcance de elevadas eficiências de remoção do nitrogênio amoniacal de águas residuárias, via nitrito, é a concentração de oxigênio dissolvido (O.D.). Alguns pesquisadores investigaram a influência desse parâmetro, e em certas pesquisas manipularam apenas a concentração de O. D. para obter acúmulo de N-NO_2^- e concluíram que deficiência de oxigênio influencia, de maneira mais significativa, a atividade das bactérias que oxidam nitrito do que aquelas que oxidam amônia (GARRIDO et al., 1996; JOO et al., 2000; RUIZ; JEISON e CHAMY, 2003; LAI et al., 2004).

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 08 e 09). Acréscimos na temperatura causam acréscimos na concentração da amônia livre, possibilitando acúmulo de N-NO_2^- . A concentração de NH_3 a

Tabela 06 – Condições operacionais e parâmetros para o acúmulo do N-NO_2^- obtidos em outras pesquisas:
continuação

40	15	9	--	acúmulo de nitrito transiente	L.A. batelada	Sauter e Alleman (1980)
--	5-20	--	20	acúmulo de nitrito estável	biomassa não aclimatada	Turk e Mavinic (1989)
--	--	7	25	acúmulo de nitrito estável	L.A. batelada 0.5 mg O_2/L	Hanaki et al. (1990)
100	6,6	8	25	100% de N-NH_3 como N-NO_2^-	L.A. contínuo 2.5 mg O_2/L	Balmelle et al. (1992)
--	0.5	7	18	Baixas concentrações de nitrito	--	Mulder et al. (1995)
35	8,9	7	15	50% de N-NH_3 como N-NO_2^-	--	Mauret et al. (1996)
500	1 – 6	8	--	100% de N-NH_3 como N-NO_2^-	L.A. contínuo	Górska et al. (1997)
$\cong 30$	0,35	--	25	70% de N-NH_3 como N-NO_2^-	L.A. batelada	Rhee, Lee e Lee (1997)
50 - 300	--	7	25	acúmulo estável de nitrito	F.B.F.A.	Joo et al. (2000)
50	> 4,0	8 – 9	30	77% de N-NH_3 como N-NO_2^-	L.A. batelada 1.5 mg O_2/L	Bae et al. (2002)
300 - 750	1 - 3	7,5	--	100% de N-NH_3 como N-NO_2^-	biomassa imobilizada	Kim et al. (2003)
610	--	6,1 – 9,0	--	65% de N-NH_3 como N-NO_2^-	L.A. contínuo 0.7 mg O_2/L	Ruiz et al. (2003)
80 - 200	--	8 – 9,5	23	98% de N-NH_3 como N-NO_2^-	L.A. batelada	Li et al. (2004)
1.250	--	8,5	--	100% de N-NH_3 como N-NO_2^-	L.A. batelada 4.0 mg O_2/L	Jenicek et al. (2004)
1.200	--	7,5	25	100% de N-NH_3 como N-NO_2^-	L.A. batelada 2,0 mg O_2/L	Akerman (2005)

L.A. – Lodos ativados

F.B.F.A – Filtro biológico de fluxo ascendente

3.6 PROCESSOS ALTERNATIVOS PARA REMOÇÃO DO NITROGÊNIO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS:

3.6.1 Processo *SHARON* (*Single Rector High Activity Ammonia Removal Over Nitrite*):

Este processo aplica o conceito da diferença das velocidades específicas de crescimento das bactérias que oxidam amônia e as que oxidam nitrito, associado a um tempo de detenção celular (idade do lodo) baixo e $\text{pH} \cong 7,0$. Essa associação permite o descarte, do sistema de tratamento, das bactérias que oxidam nitrito, uma vez que, a velocidade de crescimento dessas

é menor quando submetidas à faixa de temperatura usualmente empregada no processo *SHARON*.

Para favorecer o crescimento das bactérias que oxidam amônia, o conteúdo do reator é mantido a elevadas temperaturas, pois, teoricamente, a velocidade específica de crescimento das bactérias que oxidam nitrito é menor acima dos 35°C (Figura 03). Assim, a idade do lodo deve ser escolhida baseada na idade mínima para manutenção dos organismos que oxidam amônia e descarte daqueles que oxidam nitrito.

Mulder e Van Kempen (1997) apontaram como principais vantagens do processo *SHARON* o baixo investimento de implantação, operação e manutenção, uma vez que se utiliza apenas um reator e os custos com aeração são reduzidos. Porém, salientam que o sistema em escala real apresenta dificuldades para manutenção da temperatura em faixas tão elevadas, principalmente em países de clima temperado.

Mulder et al. (2001) relataram os resultados obtidos do primeiro sistema de tratamento, construído em escala real, para remoção de nitrogênio amoniacal de líquido oriundo do desaguamento de lodo biológico em uma estação de tratamento de esgotos domésticos na Holanda (*Rotterdam Sluisjesdijk*). Os pesquisadores determinaram concentrações de amônia, no afluente, superiores a 1.000 mg N-NH₃/L e eficiências de conversão a N-NO₂⁻ próximas a 90%. Ressaltaram que a geração de calor, através do processo de conversão biológica, ajudou a manter a temperatura na faixa ótima, entre 30 e 40°C.

Mósquera-Corral et al. (2005) operaram um reator *SHARON* em escala de bancada para estudar a influência da carga orgânica e da presença de sais inorgânicos no processo de acúmulo de N-NO₂⁻. Obtiveram como condição operacional ótima para o acúmulo de nitrito: temperatura de 35°C., tempo de residência hidráulico de 1 dia, pH igual a 7,1 e concentração de oxigênio dissolvido acima de 2,0 mg O₂/l.

Van Kempen et al. (2005) avaliaram o desempenho do processo *SHARON* implantado nas estações de tratamento de esgotos domésticos das cidades de *Rotterdam-Dokhaven* e *Utrecht*, através da análise de dados gerados ao longo de muitos anos de operação. Esses pesquisadores ressaltaram que o processo *SHARON* é indicado para melhoria da eficiência na remoção de nitrogênio em três situações:

1. estações com limitações na capacidade do sistema de aeração;
2. sistemas de lodos ativados com limitada capacidade de desnitrificação;
3. situações em que a nitrificação é limitada pela idade do lodo.

A implantação do processo *SHARON*, na avaliação desses pesquisadores, levou ao decréscimo de 50% na concentração de amônia no efluente da estação *Rotterdam-Dokhaven* e elevou a eficiência de remoção de nitrogênio total para valores superiores a 75% na estação de *Utrecht*.

3.6.2 PROCESSO ANAMMOX (*Anaerobic Ammonium Oxidation*):

Mulder et al. (1995) observaram a diminuição das concentrações de N-NH_3 em um reator de leito fluidizado, utilizado para digestão de resíduos de uma indústria de fermento biológico na Holanda. Esse fenômeno despertou a atenção dos pesquisadores para a possibilidade da ocorrência de um processo de oxidação anaeróbia da amônia. Tal processo decorre com a utilização do nitrito como aceptor de elétrons e recebeu a denominação de *ANAMMOX* (*Anaerobic Ammonium Oxidation*).

A reação que governa o processo é:

Jetten et al. (1999) observaram uma taxa máxima específica de oxidação de 55 n.mol NH_4^+/min (mg proteína) nesse processo, o que conduz a uma taxa de crescimento dos

microrganismos muito baixa (cerca de $0,003 \text{ h}^{-1}$). Esse valor resulta em um tempo estimado para duplicação da população de 11 dias. A implicação é uma partida muito lenta do sistema, porém a vantagem é justamente a baixíssima produção de lodo, além disso, como o processo é autotrófico não necessita de fonte externa de carbono para remoção do nitrogênio amoniacal em uma posterior etapa de desnitrificação. A equação estequiométrica da produção celular para o processo *ANAMMOX* é:

Fux e Siegrist (2004) observaram que o termo *ANAMMOX* deve ser exclusivamente utilizado para remoção autotrófica de nitrogênio pelos microrganismos da ordem dos *Planctinomicetos*, ainda que certas bactérias do gênero *Nitrossomonas sp* possam remover amônia em meio anaeróbio. Esses pesquisadores ressaltam que a remoção autotrófica de nitrogênio conduzida em um único reator aerado foi observada em diversos experimentos em diferentes centros de pesquisas, e devido à falta de caracterização dos microrganismos responsáveis pelo processo, o mesmo foi denominado de *Aerobic/ anoxic deammonification* na Universidade de Hanover na Alemanha; "*Oland*" (*Oxygen-limited autotrophic nitrification denitrification*) na Universidade Ghent na Bélgica; e "*Canon*" (*Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite*) na Universidade de Tecnologia de Delft na Holanda; mas a caracterização molecular tem revelado que a deficiência de nitrogênio, em todos os casos, deve-se a microrganismos pertencentes à ordem dos *Planctinomicetos*.

3.6.3 ASSOCIAÇÃO *SHARON-ANAMMOX*:

A característica da necessidade do nitrito como aceptor de elétrons para remoção anaeróbia da amônia, intrínseca ao processo *ANAMMOX*, tem aguçado pesquisas aplicando dois reatores em série. O primeiro operado como um reator *SHARON*, visando o acúmulo de N-NO_2^- , e o

efluente desse reator conduzido a um reator *ANAMMOX* para remoção do nitrogênio amoniacal.

Helmer et al (2001) afirmaram que qualquer utilização do processo *ANAMMOX* para tratamento de águas residuárias precisa de uma etapa preliminar, na qual cerca de 50% da amônia disponível para os microrganismos precisa ser oxidada a N-NO_2^- .

Fux e Siegrist (2004) compararam a opção *SHARON-ANAMMOX* com a remoção de nitrogênio pela via tradicional (nitrificação/desnitrificação) e ressaltaram que a caracterização da água residuária é importante na comparação dos custos, uma vez que a capacidade de tamponamento determinará a necessidade de construção de tanques e sistemas de dosagem de alcalinizante. Os pesquisadores também apontaram que não se deve subestimar a taxa de consumo de oxigênio em nenhuma das duas opções, mostrando que uma taxa específica de produção de nitrito de $2,0 \text{ kg N-NO}_2^-/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$ requer sob condições operacionais uma taxa de fornecimento de O_2 de aproximadamente $7,0 \text{ kg O}_2/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$.

Wyffels et al. (2004) operaram um sistema em dois estágios (acúmulo de nitrito seguido de *ANAMMOX*) e obtiveram uma eficiência de remoção do N-NH_3 no processo combinado de 82%, sendo a taxa de remoção de nitrogênio igual a $0,55 \text{ kg N. m}^3/\text{dia}$, sem adição de nenhuma fonte de carbono.

Third et al (2005) conduziram experimentos em escala de bancada, buscando identificar os parâmetros importantes para o controle do processo *SHARON-ANAMMOX*. Segundo esses pesquisadores, os parâmetros essenciais foram: concentração de N-NO_2^- afluyente ao reator *ANAMMOX*, concentração de O.D. $< 1,0 \text{ mg O}_2/\text{L}$ no conteúdo do reator *SHARON* e a temperatura, mantida na massa líquida do reator *SHARON* na faixa dos 30°C .

Volcke et al. (2005) confirmaram o crescente interesse pela combinação *SHARON – ANAMMOX*, mas ressaltaram que quando a razão nitrito:amônia no afluyente ao reator *ANAMMOX* desvia da ideal (1:1) o processo perde eficiência; além disso os pesquisadores

alertaram que o acúmulo de N-NO_2^- no conteúdo do reator *ANAMMOX*, pode conduzir o tratamento ao colapso.

Hwang et al. (2005) aplicaram a combinação *SHARON-ANAMMOX* em escala laboratorial ao efluente líquido da digestão anaeróbia de resíduos da criação de porcos. O consumo de alcalinidade no reator *SHARON* foi de 8,5 g $\text{CaCO}_3/\text{g N-NH}_4^+$ convertida, enquanto no reator *ANAMMOX* a taxa de específica de remoção de nitrogênio foi de 0,44 kg de N solúvel / kg SSV.dia.

3.6.4 NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEA (S.N.D.):

Lesley e Kuenen (1984) encontraram evidências da utilização simultânea do oxigênio e do nitrato como aceptor de elétrons durante a respiração pelo organismo *Thiosphaera pantotropha*. Enzimas características da desnitrificação foram encontradas, mesmo em organismos não expostos ao NO_3^- .

Lloyd, Boddy e Davies (1987) provaram, com auxílio de técnicas de espectrofotometria de massa, a ocorrência da desnitrificação, realizada por diferentes bactérias, em escala laboratorial, mesmo quando a concentração de oxigênio dissolvido aproximou-se dos valores de saturação.

Muench, Lant e Keller (1996) operaram, em bateladas seqüenciais, dois reatores em escala de bancada, alimentados com esgoto doméstico e notaram a ocorrência da desnitrificação durante a etapa aerada do ciclo. Os autores apontaram predominantemente o N-NO_2^- como forma oxidada do nitrogênio amoniacal, e que o prolongamento da etapa aeróbia, além daquele tempo necessário a degradação da matéria orgânica, reduz a "desnitrificação aeróbia". Pochana et al. (1999) realizaram experimentos em escala de bancada para compreender as condições e processos que governam a ocorrência da S.N.D. e concluíram que a fonte de

carbono e a concentração de oxigênio dissolvido eram os mais importantes parâmetros do processo.

Yoo et al. (1999) ressaltam que a S.N.D., quando acompanhada da inibição da etapa de oxidação do nitrito, agrega as vantagens inerentes aos processos de remoção do nitrogênio amoniacal pela via simplificada (menor consumo de O_2 e menor ou ausência da necessidade de fonte externa de carbono para desnitrificação).

Puznava, Payraudeau e Thornberg (2001) operaram um filtro biológico aerado, em escala piloto, tratando água residuária sintética com concentração de $N-NH_4^+$ variando de 30 a 80 mg N/L. A concentração de O.D. na massa líquida variou de 0,5 a 3,0 mg O_2 /L. Os pesquisadores aplicaram o conceito da nitrificação e desnitrificação simultâneas, sem adição de fonte externa de carbono, e alcançaram eficiências de 60 a 70% de remoção de nitrogênio total.

Wang et al. (2005) monitoraram a S.N.D. em um bioreator com membranas em escala de bancada e alcançaram eficiência de remoção de $N-NH_4^+$ superiores a 90%. As condições operacionais ótimas foram: concentração de oxigênio dissolvido de 1,0 mg O_2 /L; pH igual a 7,2; razão C/N no afluente igual a 30 e temperatura da água na membrana mantida em 24°C.

3.7 FENOL:

3.7.1 OCORRÊNCIA E UTILIZAÇÃO DO FENOL:

Compostos fenólicos podem ser produzidos naturalmente ou através de processos antropogênicos. Podem ser encontrados em alguns alimentos, dejetos humanos ou animais e decomposição da matéria orgânica; já como composto sintético, o fenol foi isolado do piche do carvão em 1834 e denominado ácido carbólico. Esta era a única fonte artificial desse composto até o final da primeira guerra mundial, quando se passou a produzir fenol a partir da sulfonatação do benzeno e hidrólise do sulfonato. Deriva, também, da extração de combustíveis fósseis, processos produtivos de indústrias petroquímicas e farmacêuticas e unidades de destilação do carvão nas siderúrgicas (ECKENFELDER, 1997; USEPA, 2005).

A forma mais difundida de utilização do fenol é como intermediário na produção de algumas resinas fenólicas, as quais apresentam baixo custo além de grande versatilidade, podendo ser usadas em diversos segmentos industriais, tais como: indústrias de adesivos; construção; automotivos e madeira compensada. Encontra aplicação como desinfetante e anestésico em fórmulas medicinais de antibióticos e loções anti-sépticas, e também, como inibidor do desenvolvimento de alguns fungos e bactérias (ECKENFELDER, 1997). A *United States Environmental Protection Agency* (U.S.E.P.A) o considera um poluente orgânico prioritário desde 1976 (USEPA, 2006).

3.7.2 PROBLEMAS À SAÚDE DOS SERES HUMANOS ASSOCIADOS À EXPOSIÇÃO AO FENOL:

Alem Sobrinho; Garcia Júnior e Rodenas (1983) ressaltaram que concentrações tão pequenas quanto $2,0 \mu\text{g C}_6\text{H}_5\text{OH/L}$ são suficientes para causar problemas de sabor e odor em águas de abastecimento tratadas com cloro, devido à formação de clorofenóis.

Segundo a U.S.E.P.A. (2005), uma grande variedade de estudos epidemiológicos tem avaliado a carcinogênese do fenol, mas esses estudos não são conclusivos, principalmente quanto à dose relativa associada ao desenvolvimento do câncer em seres humanos. Pesquisas com animais que respiraram ar com elevadas concentrações desse composto permitiram a observação de irritação dos pulmões, tremor muscular e perda de coordenação motora. Exposição prolongada por diversas semanas causou paralisia e severas insuficiências cardíaca, hepática, renal e pulmonar, e em alguns casos, morte (USEPA, 2005).

Seres humanos que tiveram a pele exposta ao fenol apresentaram problemas pulmonares, diarreia, urina escura e anemia hemolítica. Ratos de laboratório que sofreram, durante semanas consecutivas, aplicação direta de fenol sobre a pele desenvolveram leucemia. Segundo a *International Agency for Research on Cancer* (IARC) (2004), o fenol enquadra-se no grupo 03 de substâncias e misturas classificadas como não carcinogênicas a humanos.

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.

Alguns despejos de origem industrial, notadamente os da indústria siderúrgica, apresentam, normalmente, concentrações de fenóis elevadas, por volta de $1.000 \text{ mg C}_6\text{H}_5\text{OH/L}$ e, diante dos problemas apresentados, o lançamento deve obedecer a padrões de emissão, preconizados

na legislação ambiental em vigor, nas diferentes esferas de governo (Federal, Estadual e Municipal).

3.7.3 NECESSIDADE DE TRATAMENTO FACE À LEGISLAÇÃO:

Os limites para lançamento de efluentes estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 relacionados aos compostos fenólicos são estabelecidos como fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina) e não podem ser superiores a 0,5 mg C₆H₅OH /L. A mesma Resolução ainda prevê no art. 35 que: "o órgão ambiental competente poderá, quando a vazão do corpo de água estiver abaixo da vazão de referência, estabelecer restrições e medidas adicionais, de caráter excepcional e temporário, aos lançamentos de efluentes que possam, dentre outras consequências":

I - acarretar efeitos tóxicos agudos em organismos aquáticos; ou

II - inviabilizar o abastecimento das populações.

Como a maioria dos rios brasileiros está enquadrada na classe 2, é importante observar os limites estabelecidos para os padrões de qualidade da água dessa classe (Tabela 07).

Tabela 07 – Padrões de qualidade para compostos fenólicos em cursos d'água doce, classe 2:

Parâmetro	Limite Classe 2
2-CloroFenol	0,1 µg/L
2,4-DicloroFenol	0,3 µg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,003 mg/L C ₆ H ₅ OH
Pentaclorofenol	0,009 mg/L
2,4,6 Triclorofenol	0,01 mg/L

Fonte: adaptado da Resolução CONAMA 357, 2005.

No estado de São Paulo, o Decreto n° 8.468, de 8 de setembro de 1976, que regulamenta a Lei n° 997, de 31 de maio de 1976, e dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição, traz no art. 18, a definição dos padrões de emissão para efluentes industriais lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água, e com relação ao lançamento do fenol é igual à legislação federal, limitando a concentração em menor que 0,5 mg C₆H₅OH /L. Para padrões

de qualidade de cursos d'água classe 2, a legislação paulista é mais restritiva que a federal, sendo que o padrão de qualidade para fenol é de 0,001 mg C_6H_5OH /L.

A legislação ambiental do estado de São Paulo estipula, através do artigo 19-A do decreto 15.245/80, o lançamento dos efluentes na rede coletora de esgotos. Para despejos contendo fenol, a concentração desse poluente não pode exceder 5,0 mg C_6H_5OH /L.

Alguns despejos industriais (indústria siderúrgica, petroquímica, resinas, química) apresentam concentração de fenol muito acima dos valores permitidos para lançamento pela legislação, e faz-se necessário o tratamento desses despejos antes do lançamento, tanto em corpos d'água, quanto na rede coletora de esgotos.

3.7.4 ALTERNATIVAS PARA REMOÇÃO DO FENOL PRESENTE EM DESPEJOS:

A remoção de compostos fenólicos dos despejos, gerados nos diversos processos industriais, pode ser alcançada por processos físico-químicos ou através de processos biológicos de tratamento.

Alguns processos físico-químicos consagrados são: adsorção em carvão ativado, extração com solvente e oxidação química (ECKENFELDER, 1997). Estes são, em geral, mais dispendiosos que o tratamento biológico, pois utilizam produtos químicos caros, além de requisitarem mão-de-obra e equipamentos especializados. A adsorção em carvão ativado e a extração com solvente são processos que apenas transferem o contaminante de uma fase para outra, requisitando um tratamento posterior. Portanto, processos biológicos são preferíveis, já que conduzem a uma completa mineralização dos fenóis. (SARFARAZ et al. 2004).

Para despejos industriais contendo elevadas concentrações de compostos fenólicos, além de concentrações expressivas de substâncias recalcitrantes, a exemplo de águas residuárias da unidade de destilação do carvão em indústrias siderúrgicas, a associação de um pré-tratamento

físico-químico seguido de tratamento biológico é, geralmente, aplicada (KOSTENBAIDER; FLECKSTEINER, 1969; YANG; HUMPHREY, 1975; GANCZARCZYK, 1979; GREENFIELD; NEUFELD, 1981; TABAK et al., 1981; JONES et al., 1983; STOVER e KINCANNON, 1983; YIBO et al., 1991; YI et al., 1994; MORITA et al., 1997; LEE et al. 2001).

A principal via de biodegradação do fenol é baseada na hidroxilação, transformando-o em catecol e posterior fissão do anel aromático. O rompimento do anel aromático pode dar-se em duas posições: orto ou meta. A maioria dos microrganismos degradadores de fenol realizam a clivagem do anel na posição orto, confirmando pela medição da atividade enzimática em tanques de aeração construídos em escala laboratorial (KUMARAN e PARUCHURI, 1997; KIBRET, SOMITSCH e ROBRA, 2000).

Outras rotas bioquímicas podem ser utilizadas para oxidação desses compostos, uma das quais a anaeróbia. (HEALY, JR. e YOUNG, 1979; DWYER et al, 1983; SUIDAN et al., 1988). O fenol é inicialmente convertido a benzoato e posteriormente se formam ácidos carboxílicos, a estrutura anelar é clivada formando heptanoato. O heptanoato é degradado, tanto através de β -oxidação, originando valerato, propionato e acetato, ou diretamente formando propionato e butirato; que posteriormente podem ser oxidados a acetato (KOBAYASHI et al. 1989 apud FANG et al., 1996 ⁴). O tratamento biológico de águas residuárias fenólicas pela via aeróbia sempre recebeu considerável atenção; após 1990, este cenário está sofrendo alteração, uma vez que os pesquisadores têm dedicado maior atenção aos processos anaeróbios (VEERESH, KUMAR e MEHROTRA, 2005).

A tabela 08 mostra um resumo de algumas pesquisas visando à remoção biológica de fenol utilizando diferentes rotas bioquímicas e condições operacionais variadas.

⁴ KOBAYASHI, T. et al. Methanogenic degradation of phenol and benzoate in acclimated sludges. **Water Science and Technology**, Londres, v. 21, p. 55-65, 1989.

Tabela 08 – Condições operacionais e resultados de algumas pesquisas visando a biodegradação do fenol sob condições anaeróbias e anóxicas:

Reator biológico	Fenol afluente (mgC ₆ H ₅ OH/L)	T (°C)	Eficiência de remoção	Fonte
UASB com recirculação do efluente, em escala de bancada	1.400	37	90%	Chang et al. (1995)
UASB com recirculação do efluente, em escala de bancada	1.260	37	97%	Fang et al. (1996)
UASB com recirculação do efluente, em escala de bancada	2.000	34 - 35	99%	Lay e Cheng (1998)
UASB com recirculação do efluente e adição de glicose, em escala de bancada	1.260	37	98%	Tay et al. (2001)
Lodos ativados operado em bateladas com aeração intermitente, em escala de bancada	1.000	25	99%	Yamagishi et al. (2001)
UASB sem recirculação do efluente, em escala de bancada	1.176	30	87%	Mehrotra (2003)
Lodos ativados em escala piloto	1.000	--	99%	Dombroski (2003)
UASB com recirculação do efluente, em escala de bancada	1.260	26,5	98%	Fang et al. (2004)
Remoção anóxica operando um reator em bateladas com biomassa imobilizada, em escala de bancada	1050	30	80%	Sarfaraz et al. (2004)
Filtro anaeróbio de leito granular expandido, em escala de bancada	400 a 1.200	15 - 18	> 60%	Collins et al. (2005)
Remoção anóxica realizando testes em escala de bancada	360	20	40%	Eiroa et al. (2005)
UASB anóxico em escala de bancada, operado com alimentação contínua e recirculação do efluente	1.010	23	90%	Eiroa et al. (2005)

Algumas águas residuárias industriais possuem na sua constituição concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal e compostos fenólicos, notadamente fenol, a exemplo dos despejos das indústrias química e petroquímica; de resinas; siderúrgica, dentre outras. A tabela 10 mostra alguns despejos ricos em fenol e N-NH₃. Entretanto, estudos da remoção de fenol em ambientes anóxicos são escassos.

Tabela 09 – Exemplos de despejos industriais ricos em fenol e N-NH₃:

Atividade Industrial	Fenol (mg C ₆ H ₅ OH)	Nitrogênio (mg N-NH ₃ /L)
Siderurgia (unidade de destilação do carvão)	350 - 910	1.300 – 7.300
Refinarias de Petróleo	154	120
Resinas para preservação da madeira	1.790	384
Petroquímica	2.000 – 25.000	4.630 – 10.500

Fonte: adaptado de (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

A seguir apresenta-se a reação da desnitrificação completa usando fenol como fonte de carbono (THOMAS et al., 2002; SARFARAZ et al., 2004)

Segundo a estequiometria, a quantidade de fenol requerida para completa desnitrificação de 1 mol de nitrato a 1 mol de nitrogênio gasoso é 0,179 mol, ou expressando em massa, para a redução de 1 g de NO_3^- são necessárias 0,27 g de fenol.

A reação da desnitrificação utilizando fenol como fonte de carbono é:

Realizando os cálculos acima se percebe que a redução de 1 mol de nitrito requer 0,12 mol de fenol; em massa essa relação é: 1,0 g de NO_2^- / 0,245 g de fenol.

3.7.5 FORMAÇÃO DE NITROFENÓIS:

Fenóis sofrem um grande número de reações de substituição eletrofílica devido à alta reatividade do anel aromático. O mecanismo usual envolve ácido sulfúrico e ácido nítrico para geração do íon nitronium (NO_2^+), conforme a seguinte sequência de reações (TURNEY e WRIGHT, 1959; MORRISON e BOYD, 1992).

Ácido nítrico é um conhecido agente "nitratante" para fenol, principalmente em elevadas concentrações; o fenol é convertido em 2,4,6 – Trinitrofenol; 2 ou 4 – nitrofenol. Submetido a baixas temperaturas (7 – 8°C.), ácido nitroso converte fenol em nitrosfenol, da mesma maneira, se obtêm mononitrofenóis usando ácido nítrico concentrado, esses são processos consagrados na indústria química (MORRISON e BOYD, 1992; PATNAIK e KHOURY, 2004). A reação do fenol com ácido nitroso e ácido nítrico em solução aquosa de ácido

sulfúrico (19 – 45% H_2SO_4) a 25°C resulta na formação de *p*- nitrofenol através de um processo de nitrosação-oxidação. (AL-OBAIDI e MOODIE, 1985).

Nitrito em contato com fenol pode induzir a formação de nitrofenóis através de um processo foto-induzido (radiação ultra-violeta); porém, recentemente, observou-se a formação de 2 e 4 -nitrofenol apenas pelo contato entre nitrito e fenol sem a foto-indução. A reação ocorreu à temperatura ambiente, em ampla faixa de pH (2 a 10) e na presença ou ausência de luz. (VIONE et al., 2002; PATNAIK e KHOURY, 2004).

Estudos têm demonstrado a possibilidade de aplicação de tratamento biológico para remoção de nitrofenóis, tanto em águas residuárias, quanto no solo. Alguns microrganismos (*Nocardioides sp.*, *Pseudomonas putida*, *Arthrobacter sp.*; *Bacillus sphaericus* e *Moraxella sp.*) são capazes de degradar esses compostos sob variadas condições abióticas (ZEYER e KEARNEY, 1984; KIKUGAWA E KATO, 1988; CHO et al., 1998; LI et al., 1998; KADIYALA et al., 1998; KULKARNI e CHAUDHARI, 2006).

3.8 SISTEMAS DE LODOS ATIVADOS OPERADOS EM BATELADAS SEQUENCIAIS:

Os britânicos Arden e Lockett (1914) foram os primeiros a observar as vantagens de reter uma biomassa adaptada dentro de um tanque de tratamento de águas residuárias. Trabalhando com frascos de volume entre 2 – 3 litros, eles mostraram que o tempo de aeração necessário para atingir a nitrificação era reduzido de 5 semanas para 9 horas, quando o lodo que restava após a decantação do líquido tratado era mantido nos frascos. (ARORA et al., 1985). Portanto os primeiros sistemas de lodos ativados eram constituídos de apenas um tanque no qual, ao longo do tempo, em períodos pré-determinados, ocorria o processo de depuração da água residuária. A seqüência operacional é, geralmente, composta das seguintes etapas: enchimento; reações; sedimentação; descarte do efluente tratado e repouso. (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999).

A partir de 1980 a tecnologia de operação em batelada tornou-se mais aplicada, uma vez que se passou a conhecer melhor o sistema, se desenvolveram vertedores flutuantes mais confiáveis e o emprego do processo de automação foi mais difundido. Recentemente, tem se aprimorado o processo para obtenção da remoção biológica de nutrientes, notadamente nitrogênio e fósforo. (VON SPERLING, 2002)

As principais vantagens associadas ao modo de operação em bateladas seqüenciais estão listadas a seguir: (ARORA et al., 1985; VAN HAANDEL E MARAIS, 1999; VON SPERLING, 2002).

- o tanque, operado em batelada, serve como tanque de equalização e assim o sistema é mais resistente a cargas de choque e variações da vazão afluente sem apresentar problemas para o processo como um todo;

- durante os primeiros anos de vida útil da planta de tratamento, nos quais a vazão afluente é significativamente menor, a instalação de sensores de nível permite a utilização de apenas uma fração do volume do tanque;
- não requer bombas para recirculação do lodo biológico;
- simplicidade operacional e boa sedimentabilidade do lodo biológico;
- desenvolvimento de microrganismos Filamentosos pode ser controlado através de manobras operacionais durante a etapa de enchimento.

Porém a capacidade de aeração em sistemas em batelada é maior que aquela instalada em sistemas com unidades separadas, uma vez que o consumo de oxigênio para estabilização dos poluentes é o mesmo e o tempo destinado ao fornecimento de ar no sistema em batelada é menor. Portanto deve-se levar em consideração o custo de instalação dos aeradores e o consumo de energia na comparação com um sistema operando convencionalmente. (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999).

Tabela 10 - Diferentes etapas do ciclo de tratamento em reatores operados em batelada:

ETAPAS DO CICLO	FINALIDADES	CARACTERÍSTICAS
<p>AFLUENTE</p> <p>Enchimento sem agitação</p>	<p>* adicionar o substrato;</p> <p>* ocorrência mínima de reações;</p>	<p>* sem mistura e sem aeração;</p>
<p>AFLUENTE</p> <p>Enchimento com agitação</p>	<p>* adicionar o substrato;</p> <p>* Reações anóxicas ou anaeróbias;</p>	<p>* com mistura e sem aeração</p>
<p>Enchimento com aeração</p> <p>AFLUENTE</p> <p>Ar</p>	<p>* adicionar o substrato;</p> <p>* Reduzir a duração do ciclo;</p> <p>* Oxidação da matéria orgânica e N-NH_4^+</p>	<p>* com mistura e com aeração</p>
<p>Reações com agitação</p>	<p>* Reações anóxicas ou anaeróbias;</p> <p>* Desnitrificação</p>	<p>* com mistura e sem aeração;</p>
<p>Aeração com agitação</p>	<p>* Reações aeróbias;</p> <p>* Nitrificação;</p> <p>* Oxidação da matéria orgânica</p>	<p>* com mistura e com aeração</p>

continua

Tabela 10 - Diferentes etapas do ciclo de tratamento em reatores operados em batelada
continuação

Sedimentação	* Separação de fases (Sólido – líquido)	* sem mistura e sem aeração
Descarte	Efluente		* Remoção do efluente final * sem mistura e sem aeração tratado
Repouso		* Descarte do excesso de lodo; * sem mistura e sem aeração * Ajustes operacionais para o início de um novo ciclo	

Fonte: adaptado de ARIMA (2005).

3.8.1 CONTROLE E MONITORAMENTO DAS ETAPAS DO CICLO DE TRATAMENTO:

A operação de um sistema de lodos ativados em batelada caracteriza-se pela adaptabilidade à automação. Como as etapas do tratamento são definidas em intervalos de tempo, essa automação pode ser controlada por microprocessadores que definirão, por exemplo, o tempo de entrada do afluente no sistema; o tempo destinado à aeração; a abertura e fechamento das válvulas de descarte etc. Dessa maneira, a redução dos custos com mão-de-obra é significativa ao longo da vida útil da planta de tratamento. (KAMIYAMA, 1988).

O controle em tempo real, sobre a duração dos períodos destinados às reações biológicas, é necessário devido às variações na composição da água residuária no início de cada batelada. A principal dificuldade na aplicação desse controle é a falta de informações em tempo real, uma vez que, as análises de laboratório não são adequadas para esse tipo de monitoramento. Assim, busca-se a utilização de parâmetros indiretos como: pH; concentração de oxigênio dissolvido na massa líquida e potencial de oxi-redução no conteúdo do reator (ORP). (PLISSON-SAUNE et al., 1996; SUESCUN et al., 2001; CASTELLÓ et al., 2002; CECIL, 2003; CHEN et al., 2004; LI et al., 2004; ARIMA, 2005).

O desenvolvimento de sensores de monitoramento *on line* mais robustos e que exigem baixa manutenção, ficando imersos nos tanques de processo, associados à aplicação de lógica de programação *Fuzzy* é bastante promissora para o controle e alcance de excelentes eficiências no tratamento de águas residuárias em sistemas operados em bateladas. (WANG et al., 2004; PENG et al., 2005; ARIMA, 2005).

As figuras 04, 05, 06 e 07 apresentam os perfis de monitoramento de pH, potencial de oxi-redução e oxigênio dissolvido e alguns pontos identificados como o início e final das diferentes etapas dos ciclos de tratamento de esgotos domésticos em reatores de lodos ativados operados em bateladas sequenciais.

O comportamento da curva de pH nas figuras 04 (entre os pontos B e BB) e 05 (entre os pontos Ap e Bp) segundo os pesquisadores, definiriam o "vale da amônia"; indicando a ocorrência da nitrificação. Esse comportamento, associado ao desenvolvimento de pesquisas na área de inteligência artificial, é promissor para automação de sistema de lodos ativados operados em bateladas sequenciais, otimizando o tempo destinado a cada reação do ciclo de tratamento. Aparentemente o perfil de ORP é mais apropriado para o controle das reações durante a fase anóxica dos ciclos de tratamento, valores negativos de ORP foram associados

com a extinção do N-NO_3^- no conteúdo do reator e início da fermentação anaeróbia.

(CASTELLÓ et al., 2002; CECIL, 2003; PENG et al., 2005; ARIMA, 2005).

Figura 04: Perfis temporais pH e ORP e OD de um sistema operado em bateladas sequenciais para remoção de matéria orgânica e nitrogênio.

Fonte: Cybis (1992)

Figura 05: Perfil temporal do pH de um sistema operado em bateladas sequenciais para remoção de matéria orgânica e nitrogênio.

Fonte : Arima (2005).

Figura 06: Perfil temporal do ORP de um sistema operado em bateladas sequenciais para remoção de matéria orgânica e nitrogênio.

Fonte : Arima (2005).

Figura 07: Perfil temporal da concentração de oxigênio dissolvido de um sistema operado em bateladas sequenciais para remoção de matéria orgânica e nitrogênio.

Fonte : Arima (2005).

4. MATERIAL E MÉTODOS:

A pesquisa para avaliação da remoção biológica do nitrogênio pela via simplificada (nitritação) utilizando fenol como fonte de carbono na etapa anóxica (desnitritação), foi conduzida em duas fases distintas.

A meta da primeira fase foi identificar quais condições operacionais e parâmetros eram importantes para a obtenção da predominância do nitrito na massa líquida do reator, ao final de um determinado período aeróbio. Essa fase foi dividida em três etapas: durante a primeira investigou-se a influência da temperatura para o acúmulo de N-NO_2^- ; na segunda etapa buscou-se a predominância do nitrito através da limitação do fornecimento de oxigênio e, por fim, manipulou-se o pH do meio como tentativa de inibir a oxidação do N-NO_2^- a N-NO_3^- . A investigação foi conduzida em um béquer inoculado com 1,5 litro de lodo biológico e alimentado com 0,5 litro de um despejo líquido sintético contendo nitrogênio amoniacal ($\cong 150 \text{ mg N/L}$) e sem fenol. Ao término dos testes descartava-se todo conteúdo do béquer.

A partir dos resultados da primeira fase, partiu-se para operação de um sistema de lodos ativados em bateladas sequenciais com volume útil de 20 litros, alimentado com uma água residuária sintética com fenol ($1.000 \text{ mg C}_6\text{H}_5\text{OH/L}$) e nitrogênio amoniacal. Essa fase foi conduzida em três etapas distintas que se caracterizaram pelo aumento gradual da concentração de nitrogênio amoniacal no afluente (200; 300 e 500 mg N/L) e, conseqüentemente, da carga de nitrogênio amoniacal afluente ao sistema piloto de tratamento. A duração das etapas do ciclo de tratamento (enchimento, anóxica, aerada, repouso e descarte) no interior do reator também foi ajustada durante a pesquisa, como condição para o alcance da eficiência do processo de tratamento. Monitorou-se o comportamento do pH e do potencial de oxi-redução no conteúdo do reator, ao longo das diferentes etapas dos ciclos de tratamento.

4.1 ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA:

Uma água residuária similar à utilizada na segunda fase da presente pesquisa, simulando despejo da unidade de destilação do carvão da indústria siderúrgica (coqueria), já fora objeto de estudos do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Inicialmente, Da Costa (1999) estudou a tratabilidade desse despejo em um sistema de lodos ativados; posteriormente, Aun (2001) e Dombroski (2003) avaliaram a remoção do nitrogênio amoniacal, presente nos despejos, utilizando o próprio fenol como fonte de carbono para desnitrificação.

A água residuária sintética utilizada na condução da segunda fase da presente pesquisa (Tabela 11) difere da anteriormente citada pela ausência dos compostos: Benzeno (50 mg/L), Tolueno (30 mg/L), Xileno (50 mg/L), Naftaleno (30 mg/L) e Ferrocianeto de potássio (133 mg/L). A retirada desses compostos orgânicos aromáticos da composição da água residuária sintética, deriva das conclusões obtidas nas pesquisas anteriores (AUN, 2001; DOMBROSKI, 2003), que nas concentrações utilizadas esses compostos orgânicos não interferem no processo de nitrificação e desnitrificação; quanto ao ferrocianeto de potássio, utilizado como fonte de íons cianeto, a indústria siderúrgica, atualmente, o elimina em etapa físico-química anterior ao tratamento biológico.

Tabela 11 - Dosagem de produtos químicos utilizados no preparo da água residuária sintética.

Produtos químicos	Dosagem (mg/L)
Fenol	1.000
Cloreto de amônio	Fase 01: 764 Fase 02: 1.146 Fase 03: 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 11, foi acrescentada uma solução de micronutrientes na proporção de 1 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). Esta solução era preparada com a adição das quantidades dos produtos químicos (Tabela 12) em 100 mL. de água desionizada. Após a utilização a solução era estocada sob temperatura de 4°C. por prazo máximo de cinco dias.

Tabela 12 - Composição da solução de micronutrientes essenciais:

Produto Químico	Concentração (mg/L)
FeSO ₄	2.728
EDTA	50.000
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	1.036
MnCl ₂	3.220
ZnSO ₄	12.354
CaCl ₂	5.540
CoCl ₂	880
CuSO ₄	1.004

Fonte: CAMPOS, (1999).

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

1. Dosagem dos produtos químicos de acordo com a tabela 11;
2. Dissolução dos reagentes em **5,0 (cinco)** litros de água destilada com auxílio de um agitador magnético;
3. Acréscimo da solução de micronutrientes (1 mL/L);
4. A água residuária sintética preparada era mantida sob agitação até o final do seu lançamento no reator piloto.

4.2 INÓCULO:

O inóculo foi proveniente do tanque anóxico do sistema piloto de lodos ativados, instalado no Centro Tecnológico de Hidráulica da USP (CTH) em operação desde setembro de 2004. Este sistema trata um despejo sintético com altas concentrações de fenol (1.000 mg C_6H_5OH/L) e nitrogênio amoniacal (500 mg N/L), promovendo a oxidação total do nitrogênio amoniacal (remoção via nitrato), utilizando fenol como fonte de carbono para desnitrificação em um reator pré-anóxico.

- A – Afluente
- B – Reator Anóxico
- C – Reator Aeróbio
- D – Saída do efluente tratado
- E – Reciclo de Lodo

Figura 08: Esquema de funcionamento do sistema piloto de lodos ativados instalado no C.T.H.

4.3 APARATO EXPERIMENTAL:

4.3.1 FASE 01 – TESTES EXPLORATÓRIOS EM ESCALA DE BANCADA:

A figura 09 apresenta um desenho esquemático do aparato experimental da primeira fase da presente pesquisa, conduzida em um béquer com volume de 2,0 litros.

Figura 09: Desenho esquemático do aparato experimental, utilizado na primeira fase da pesquisa (testes exploratórios em escala de bancada).

Para montagem do experimento utilizaram-se os seguintes materiais e equipamentos:

- Becker de vidro com volume de 2,0 litros.
- Agitador magnético.
- Medidor portátil de oxigênio dissolvido (Marca YSI, modelo 55S), com um sensor de membrana, permitindo a leitura da concentração de oxigênio dissolvido no conteúdo do reator, durante todo tempo de duração do experimento.
- controladores programáveis (*timers*) para permitir a definição dos tempos das diferentes fases do ciclo de tratamento (enchimento, aeração, decantação e descarte).
- Medidor de pH de bancada, marca ORION, modelo 720A, associado a um eletrodo potenciométrico combinado, encapsulado com vidro, permanentemente imerso no conteúdo do reator.
- Aquecedor de imersão com termostato, adquirido de acordo com o volume da massa líquida.
- Bomba de ar similar à utilizada em aquários domésticos.

4.3.2 FASE 02 – CICLOS DE TRATAMENTO CONDUZIDOS NO REATOR PILOTO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS:

A figura 10 apresenta um desenho esquemático do aparato experimental utilizado durante a segunda fase da presente pesquisa, conduzida em um reator com volume útil de 20 litros, alimentado com água residuária sintética composta predominantemente por fenol e nitrogênio amoniacal.

Figura 10: Desenho esquemático do aparato experimental, utilizado durante a segunda fase da pesquisa.

Para montagem do experimento utilizaram-se os seguintes materiais e equipamentos:

- Reator construído em acrílico, com as seguintes dimensões internas: 25 x 25 x 40 cm.
- Agitador mecânico para homogeneização da massa líquida.
- Bomba peristáltica multicanal, marca Ismatec, para dosagem do afluente.
- Bomba da marca Millipore com saída de ar acoplada a um rotâmetro.
- controladores programáveis (*timers*) para permitir a definição dos tempos do ciclo de tratamento (enchimento, anóxico, aeração, decantação e descarte).

- Aquecedor de imersão com termostato, adquirido de acordo com o volume da massa líquida.
- Controlador automático de pH, marca Prominent, modelo D1C, associado a sensor (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. A programação desse equipamento permitiu a comunicação com uma bomba dosadora de solução alcalinizante (Hidróxido de sódio), mantendo o pH na etapa aeróbia dos ciclos na faixa desejada. Durante a fase anóxica, esse equipamento realizava a leitura do valor de pH no conteúdo do reator, mas **não** adicionava a solução de hidróxido de sódio.
- Bomba dosadora de solução alcalinizante, marca Prominent, vazão máxima de 2,1 litros/hora.
- Medidor portátil de oxigênio dissolvido (Marca YSI, modelo 55S), com um sensor de membrana, permitindo a leitura da concentração de oxigênio dissolvido no conteúdo do reator, durante todo tempo de duração do experimento.
- Medidor de potencial Redox de bancada, marca ORION, modelo 720A, associado a um eletrodo combinado de baixa necessidade de manutenção e compensação automática de temperatura (ORION 91-79), com fio de platina, usando Ag/AgCl como elemento de referência, permanentemente mergulhado no conteúdo do reator. (Esse equipamento foi instalado a partir da etapa que a concentração de nitrogênio amoniacal afluente era igual 300 mg N/L).

4.4 PROCEDIMENTOS DE ROTINA:

As operações rotineiras no sistema envolveram as seguintes atividades ao longo do ciclo de tratamento:

- Limpeza e calibração do sensor de pH utilizando padrões físico-químicos, em conformidade com o *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 1998).
- Limpeza e calibração do sensor para leitura do sinal de ORP utilizando a solução de limpeza e calibração (ORION 967961) 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.
- Preparo da água residuária sintética (item 4.1) e leitura do pH do afluente.
- Preparo da solução alcalinizante de hidróxido de sódio.
- Aferição da vazão afluente;

4.5 OPERAÇÃO DO SISTEMA E CONDUÇÃO DA PESQUISA:

4.5.1 FASE 01: TESTES EXPLORATÓRIOS PARA OBSERVAÇÃO DO ACÚMULO DE NITRITO:

Essa fase buscou identificar as condições que permitissem obter a predominância do nitrito como forma oxidada do nitrogênio amoniacal; para tanto foram monitorados os seguintes fatores abióticos: pH, concentração de oxigênio dissolvido no conteúdo do béquer e temperatura da massa líquida. Durante essa fase **não** foi acrescentado fenol à água residuária sintética.

Essa fase da pesquisa foi conduzida em um béquer com volume de 2,0 litros, dos quais 1,5 litros foram preenchidos com lodo biológico oriundo do tanque anóxico do sistema apresentado na figura 08 e alimentado com 0,5 litro de água residuária sintética, preparada de acordo com as dosagens apresentadas na tabela 13.

Tabela 13 - Preparo do despejo sintético utilizado na fase de testes exploratórios:

Produtos químicos	Dosagem (mg/L)
Cloreto de Amônia	592
Sulfato de Manganês	53
Cloreto de Cálcio	53
Sulfato de Magnésio	330
Sulfato ferroso	69
Fosfato de Potássio bibásico	200

Após a alimentação, ligava-se a bomba para promoção da aeração durante 12 horas; após esse período desligava-se a aeração e agitação. Ao término do teste descartava-se todo conteúdo do béquer, independente da concentração final de nitrogênio amoniacal.

Os testes foram divididos em três etapas:

- ♦ Primeira Etapa: investigação da influência da temperatura como parâmetro de controle para o acúmulo de nitrito; não houve limitação do fornecimento de oxigênio e o pH foi mantido na faixa neutra (pH = 7,0) pela adição manual de solução alcalinizante de NaOH;.

- ♦ Segunda Etapa: investigação da possibilidade de utilização da aeração intermitente como maneira de limitar o fornecimento de oxigênio ao sistema. A intermitência era alcançada com auxílio de um temporizador programável em intervalos de quinze minutos que interrompia o fornecimento de energia à bomba de aeração em intervalos de tempo pré-programados. A temperatura da massa líquida do reator, ao longo dessa fase investigativa, esteve próxima a 30°C.
- ♦ Terceira Etapa: o pH era mantido em valores pré-estabelecidos utilizando para tanto a adição de uma solução alcalinizante (NaOH). A temperatura foi mantida próxima a 30°C e não havia limitação do fornecimento de oxigênio.

A duração de cada uma das etapas foi aproximadamente 10 dias, sendo que os testes eram realizados duas vezes por semana. As análises das formas oxidadas de nitrogênio eram efetuadas a cada duas horas; a concentração de nitrogênio amoniacal, no início e no final do teste. A determinação de sólidos em suspensão do conteúdo do reator era realizada uma vez por dia com coleta no início do teste. Os procedimentos experimentais foram conduzidos de acordo com *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 1998) e estão discriminados na tabela 14.

Tabela 14 - Métodos analíticos para primeira fase da pesquisa:

Parâmetro	Método Analítico
Nitrogênio Amoniacal ²	Titulométrico precedido de destilação
Nitrito ^{1,2}	Colorimétrico
Nitrato ^{1,2}	Eletrométrico utilizando eletrodo de íon específico.
Sólidos em suspensão	Gravimétrico
pH	Eletrométrico
Oxigênio Dissolvido	Eletrodo de membrana
Temperatura	Termômetro de Mercúrio

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

2 – Imediatamente após a coleta foi acrescentada solução de 2,4,6 Triclorometil Piridina

As concentrações de amônia livre e de ácido nitroso não ionizado foram calculadas baseadas nas equações propostas por Anthonisen et al. (1976):

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

NAT = Nitrogênio amoniacal total (mg N/L)

$K_a = 10^{-9,24}$ (Constante de ionização da amônia na condição equilíbrio a 20°C)

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

$K_a / K_w = e^{(6344/(273 + T))}$

T = Temperatura em °C

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

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

K_b (constante de ionização do nitrito na condição de equilíbrio)

4.5.2. FASE 02: PESQUISA DA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAAL VIA NITRITO UTILIZANDO FENOL COMO FONTE DE CARBONO:

A pesquisa das características da nitrificação e desnitrificação, utilizando fenol (1.000 mg C₆H₅OH/L em todas as fases da pesquisa) como fonte de carbono na etapa anóxica, foi conduzida em três etapas distintas que se caracterizaram pelo aumento gradual da concentração de nitrogênio amoniacal no afluente e, conseqüentemente, da carga de nitrogênio amoniacal afluente ao sistema de tratamento, constituído de um reator operado em bateladas sequenciais com volume útil de 20 litros. A tabela 15 apresenta as concentrações de nitrogênio amoniacal em cada etapa dessa fase da pesquisa.

Tabela 15 - Concentração de nitrogênio amoniacal nas etapas da segunda fase da pesquisa:

ETAPA DA PESQUISA	NITROGÊNIO AMONIAAL
01	200 mg N/L
02	300 mg N/L
03	500 mg N/L

A duração das etapas do ciclo de tratamento (enchimento, anóxica, aerada, repouso e descarte) no interior do reator também foi ajustada durante a pesquisa, e não pré-estabelecida.

A duração dessas etapas é condição para alcance da eficiência do tratamento e remoção dos poluentes. A etapa anóxica era realizada com alimentação e reação concomitante (adição gradual de afluente), podendo prolongar-se a reação anóxica além do tempo destinado à alimentação; esse procedimento visava evitar a ocorrência de cargas de choque de fenol sobre a biomassa. A tabela 16 mostra as condições operacionais utilizadas ao longo da segunda fase da presente pesquisa.

Tabela 16 – Condições operacionais ao longo da segunda fase da pesquisa:

PARÂMETROS							
	Carga de N-NH ₃ (g N-NH ₃ /dia)	Carga de FENOL (g C ₆ H ₅ OH/dia)	Q (ml/min)	Temp. (°C)	pH (etapa aeróbia)	Etapa Aeróbia (Horas)	Etapa Anóxica (Horas)
Etapa 01							
Ciclo 01	0,5	2,3	2,6	32	8,3	15	18
Ciclo 02	0,5	2,3	2,5	32,5	8,3	15	18
Ciclo 03	1,0	4,7	8,0	32	8,3	15	10
Ciclo 04	0,9	5,0	8,3	32	8,3	15	10
Ciclo 05	1,0	4,8	8,1	33	8,3	10	10
Ciclo 06	1,0	4,8	16,0	33	8,3	10	10
Ciclo 07	1,0	5,0	16,0	32	8,3	10	10
Ciclo 08	1,0	4,7	8,0	33	8,3	10	10
Ciclo 09	1,0	4,9	8,1	32	8,3	10	10
Ciclo 10	1,0	4,7	8,0	33	8,3	10	10
Ciclo 11	1,0	4,9	8,0	33	8,3	10	10
Ciclo 12	0,9	4,8	8,0	33	8,3	10	10
Etapa 02							
Ciclo 01	1,4	4,7	5,4	25	8,3	15	15
Ciclo 02	1,3	4,4	5,0	25	8,3	15	24
Ciclo 03	1,4	4,9	5,0	24	8,3	17	22
Ciclo 04	1,4	4,5	5,0	24	8,3	15	24
Ciclo 05	1,3	4,5	5,0	23,5	8,2	15	24
Etapa 03							
Ciclo 01	2,3	4,6	5,6	25	7,8	24	24
Ciclo 02	2,6	5,0	3,5	25	8,3	24	24
Ciclo 03	2,5	5,1	3,5	25	8,3	24	24

seqüência cronológica das etapas do ciclo de tratamento foi: lançamento gradual de 5,0 litros de despejo sintético, com agitação e sem aeração – reator anóxico com agitação (etapa facultativa) – aeração com agitação – sedimentação sem agitação e sem aeração – descarte de 5,0 litros do sobrenadante através de sifonamento. A figura 11 apresenta cronologicamente as etapas do ciclo.

Figura 11: Seqüência cronológica das etapas do ciclo de tratamento.

A ausência de sólidos em suspensão no afluente (água residuária sintética) definiu os volumes utilizados: 5,0 (cinco) litros de afluente e 15,0 (quinze) litros de lodo biológico em todas etapas da pesquisa; pelo mesmo motivo, o único descarte de lodo realizado era aquele oriundo da realização das análises de laboratório. Investigações anteriores (AUN, 2001) apontaram a necessidade da manutenção de uma concentração de sólidos em suspensão voláteis no conteúdo do reator de tal forma que a relação fenol/SSV fosse inferior a $0,1 \text{ dia}^{-1}$ para evitar a inibição da desnitrificação.

Analisando a figura 11, constata-se que o volume descartado (5,0 litros) apresenta uma concentração de nitrogênio oxidado elevada, uma vez que o descarte é realizado após o período aerado do ciclo. Portanto esse efluente necessitaria de um tratamento para redução dessa quantidade de nitrogênio ($\cong 25\%$). Realizaram-se, então, alguns testes exploratórios com etanol como fonte de carbono para desnitrificação.

As concentrações de amônia livre e de ácido nitroso livre foram calculadas baseadas nas equações propostas por Anthonisen et al. (1976).

Foram realizadas análises exploratórias investigando a possibilidade de formação de nitrofenóis a partir do contato entre o fenol e nitrito na massa líquida do reator piloto. Esses dois ensaios foram realizados com 1 litro de amostra retirada da massa líquida do reator piloto, decorridas 24 e 36 horas anóxicas, durante a etapa da pesquisa cuja concentração de nitrogênio amoniacal no afluente era de 500 mg N/L. As amostras eram imediatamente filtradas em membrana de diâmetro de poro 0,45 μm e preservadas de acordo com (APHA, AWWA, WEF, 1998), para envio ao laboratório.

A extração dos compostos fenólicos da matriz aquosa foi realizada através do método USEPA SW-846 3510C. Para a extração foi utilizado 1 litro de amostra; colocada em funil de separação de 2 litros; acidificada até $\text{pH} \cong 2$. Após a acidificação foi adicionada à amostra quantidade conhecida de compostos surrogate⁵ e o solvente de extração (60 mL de diclorometano). Após agitação vigorosa durante cerca de dois minutos e breve repouso, o extrato (fase inferior) foi filtrado em funil contendo lã de vidro e sulfato de sódio. Àquela fase aquosa que permaneceu no funil, foi adicionado 60 mL de diclorometano e repetiu-se a operação de extração. O extrato obtido foi então concentrado em equipamento Kuderna-Danish em banho-maria a 70°C, até volume final de 1mL.

A análise de fenóis foi realizada de acordo com o método USEPA SW-846 8270D, por GC/MS (Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas). O instrumento foi da *Hewlett Packard*: (Cromatógrafo a gás = 5890 - Séries II) e Espectrômetro de Massas = 5972 com Coluna = DB-5MS.

⁵ compostos que não são encontrados na natureza, e que servem para monitorar a porcentagem de recuperação obtida durante o processo de extração, nesse caso: 2-Fluorofenol e Fenol-d5.

A tabela 17 apresenta a sequência de amostragem e os métodos analíticos de acordo com o *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 1998) aplicados durante a segunda fase da pesquisa.

Tabela 17 - Sequência de amostragem e métodos analíticos durante a segunda fase da pesquisa:

PARÂMETROS	FREQÜÊNCIA	ETAPA	MÉTODOS
Compostos Fenólicos	a cada 3 horas	Anóxica e aerada	Fotométrico direto precedido de destilação
D.Q.O.	a cada 3 horas	Anóxica	Refluxo aberto
Nitrogênio Amoniacal ²	a cada 3 horas	Aerada	Titulométrico precedido de destilação
Nitrito ^{1,2}	a cada 3 horas	Anóxica e aerada	Colorimétrico
Nitrato ^{1,2}	a cada 3 horas	Anóxica e aerada	Eletrométrico utilizando eletrodo de íon específico.
Nitrofenóis ³	Amostras pontuais	Anóxica	Cromatografia gasosa associada a espectrometro de massa
Alcalinidade	início e final das etapas	Anóxica e aerada	Titulação potenciométrica
Sólidos em Suspensão Totais (SST)	diária	início do ciclo	Gravimétrico
Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV)	diária	início do ciclo	Gravimétrico
Temperatura	permanente	-----	Termômetro de Mercúrio
pH	permanente	----	Eletrométrico
Potencial Redox	permanente	----	Eletrométrico
Oxigênio Dissolvido	permanente	----	Eletrodo de membrana

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

2 – Imediatamente após a coleta foi acrescentada solução de Piridina (composto inibidor da nitrificação);

3 - método USEPA SW-846 8270D utilizando cromatógrafo à Gás 5890 Series II acoplado a Espectrômetro de Massas 5972 - Coluna = DB-5MS.

4.6. SEQUÊNCIA DE CÁLCULO PARA REALIZAÇÃO DOS BALANÇOS DE MASSA:

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

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

T – tempo

4.6.1 INÍCIO DA ETAPA AERADA DO CICLO:

$$\text{Massa de Namoniactal} = \text{Concentração Namoniactal}_{\text{massa líquida}} \times \text{Volume da Massa Líquida}$$

$$\text{Massa de N-NO}_2^- = \text{Concentração N-NO}_2^-_{\text{massa líquida}} \times \text{Volume da Massa Líquida}$$

$$\text{Massa de N-NO}_3^-(\text{mg}) = \text{Concentração N-NO}_3^-_{\text{massa líquida}} \times \text{Volume da Massa Líquida}$$

4.6.2 FINAL DA ETAPA AERADA DO CICLO:

$$\text{Massa de Namoniactal} = \text{Concentração Namoniactal}_{\text{massa líquida}} \times (\text{Volume da Massa Líquida} - \text{Volume retirado para análises})$$

$$\text{Massa de N-NO}_2^- = \text{Concentração N-NO}_2^-_{\text{massa líquida}} \times (\text{Volume da Massa Líquida} - \text{Volume retirado para análises})$$

$$\text{Massa de N-NO}_3^- = \text{Concentração N-NO}_3^-_{\text{massa líquida}} \times (\text{Volume da Massa Líquida} - \text{Volume retirado para análises})$$

4.6.3 INÍCIO DA ETAPA ANÓXICA DO CICLO:

$$\text{Massa de N-NO}_2^- = \text{Massa de N-NO}_2^- (\text{Final da Etapa Aeróbia}) - (\text{Volume descartado} \times \text{Concentração N-NO}_2^-_{\text{massa líquida}})$$

$$\text{Massa de N-NO}_3^-(\text{mg}) = \text{Massa de N-NO}_3^- (\text{Final da Etapa Aeróbia}) - (\text{Volume descartado} \times \text{Concentração N-NO}_3^-_{\text{massa líquida}})$$

$$\text{Volume descartado} = 5,0 \text{ litros}$$

4.6.4 DURANTE A ETAPA ANÓXICA DO CICLO: (A CADA 3 HORAS)

Massa de fenol **Aplicada** a cada 3 horas = $Q_{\text{alimentação}} \times 3 \text{ horas} \times \text{Concentração fenol afluyente}$

Massa de fenol ao final de 3 horas = $\text{Concentração fenol}_{\text{massa líquida}} \times [(15 + (Q_{\text{alimentação}} \times 3 \text{ horas}) - \text{Volume retirado para análises})]$.

Massa de fenol Utilizada em 3 horas = Massa de fenol Aplicada a cada 3 horas - Massa de fenol ao final de 3 horas

4.6.5 CÁLCULO DAS EFICIÊNCIAS:

Remoção de Namoniacal (%) = $\frac{\text{Massa de Namoniacal aplicada} - \text{Massa de Namoniacal ao final do ciclo}}{\text{Massa de N-NH}_3 \text{ aplicada}} \times 100$

Remoção de fenol (%) = $\frac{(\text{Massa de fenol aplicada} - \text{Massa de fenol utilizada})}{\text{Massa de fenol aplicada}} \times 100$

4.6.6 CÁLCULOS DAS TAXAS ESPECÍFICAS DE NITRIFICAÇÃO, DESNITRIFICAÇÃO E DESNITRITAÇÃO:

Taxa de Nitrificação (kg Namoniacal / kg SSV.dia) = $\frac{(\text{Massa de Namoniacal removida} / T_1) \times 24}{\text{Massa de SSV}_{\text{massa líquida}}}$

T_1 = Tempo de duração da etapa aeróbia

Tx. de Desnitrificação (kg N-NO_x / kg SSV. dia) = $\frac{\text{Massa* de (N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-) \text{ removida} / T_2 \times 24}{\text{Massa de SSV}_{\text{massa líquida}}}$

Taxa de Desnitrificação = $\frac{\text{Massa de N-NO}_2^- \text{ removida} / T_2 \times 24}{\text{Massa de SSV}_{\text{massa líquida}}}$

T_2 = Tempo de duração da etapa anóxica

* Massa de N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻ ao final da etapa anóxica do ciclo de tratamento.

4.6.7 RELAÇÃO FENOL_{REMOVIDO}/NO_x_{REMOVIDO} DURANTE A ETAPA ANÓXICA:

$$\text{Fenol}_{\text{removido}} / \text{N-NO}_x_{\text{removido}} \text{ (kg Fenol / kg N-NO}_x\text{)} = \frac{\text{Massa de fenol removida}}{\text{Massa de (N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^- \text{) removida}}$$

$$\text{N-NO}_x = (\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$$

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS:

5.1 FASE 01: TESTES EXPLORATÓRIOS:

5.1.1 ETAPA 01 - TEMPERATURA $\cong 35^{\circ}\text{C}$.; pH $\cong 7,0$.

A temperatura influencia diretamente a velocidade específica de crescimento dos microrganismos. Durante essa etapa investigou-se a possibilidade da manutenção da temperatura em um valor que, segundo a literatura, (TURK e MAVINIC, 1989; GRUNDITZ e DALHAMMAR, 2001; PHILIPS; LAANBROEK e VERSTRAETE, 2002); favoreceria a reprodução das bactérias que oxidam amônia em detrimento daquelas que oxidam N-NO_2^- a N-NO_3^- .

O ajuste de um termostato acoplado a um aquecedor permitiu conservar a temperatura na massa líquida próxima a 35°C . O pH foi mantido na faixa neutra (pH $\cong 7,0$) pela adição manual de uma solução de hidróxido de sódio e não houve restrição do fornecimento de O_2 ao conteúdo do reator.

A tabela 18 mostra os valores das concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- ao longo das 12 horas aeróbias.

Tabela 18 – Concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- ao longo de 12 horas aeróbias (Fase 01 - Etapa 01)

	Horas Aeróbias						
	0	2	4	6	8	10	12
N-NO_2^-	$0,0 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,5$	$0,2 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,2$
N-NO_3^-	$0,0 \pm 0,0$	$0,5 \pm 0,4$	$2,0 \pm 1,0$	$3,8 \pm 1,4$	$5,8 \pm 1,8$	$7,5 \pm 2,3$	$9,4 \pm 2,9$

As figuras 12 e 13 apresentam a distribuição das concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- obtidas nos 14 testes realizados com duração de 12 horas aeróbias, deve-se salientar que esse intervalo de tempo não era suficiente para oxidação de todo nitrogênio amoniacal.

Figura 12: Perfis temporais das concentrações de N-NO₂⁻, no conteúdo do reator, obtidas ao longo da fase de testes exploratórios (14 testes) - Etapa 01. (T ≅ 35°C e pH ≅ 7,0).

Figura 13: Perfis temporais das concentrações de N-NO₃⁻, no conteúdo do reator, obtidas ao longo da fase de testes exploratórios (14 testes) - Etapa 01. (T ≅ 35°C e pH ≅ 7,0).

As figuras 12 e 13 apontam que apenas a manutenção da temperatura em valores considerados pela literatura como inibidores da atividade das bactérias que oxidam nitrito, não foi eficiente para promover o acúmulo de N-NO_2^- no conteúdo do reator.

A relação $\text{N-NO}_2^-/(\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$, calculada como a média dos 14 valores obtidos, foi igual a 1%, enquanto a relação $\text{N-NO}_3^-/(\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$ igual a 99%; expressando assim a predominância do nitrato ao final dos ciclos aerados.

O valor médio das eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal foi de 59%, tal fato está associado à duração do ciclo aerado (12 horas).

O procedimento operacional, descartando todo conteúdo do béquer ao final do teste, pode ter contribuído para o insucesso dessa estratégia, uma vez que o inóculo era proveniente de um sistema de lodos ativados com nitrificação total. A manutenção de baixas idades do lodo associado a elevadas temperaturas (processo *SHARON*) em longo prazo poderia ter promovido o acúmulo de nitrito; "lavando" do sistema as bactérias que oxidam nitrito; entretanto tal estratégia foi descartada, função da característica da água residuária, pois essa sendo sintética, não possui sólidos em suspensão na sua composição e portanto a adoção de baixas idades do lodo poderia descartar do sistema de tratamento outros grupos de microrganismos, inclusive aqueles que oxidam amônia.

5.1.2 ETAPA 02 – TEMPERATURA $\cong 30^\circ\text{C}$.; AERAÇÃO INTERMITENTE; $\text{pH} \cong 7,0$:

Essa etapa buscou investigar a possibilidade de acúmulo de nitrito com controle do fornecimento de ar ao conteúdo do reator. A estratégia baseia-se na limitação da transferência de oxigênio para dentro do floco biológico, o que, teoricamente, favoreceria as bactérias que oxidam amônia em detrimento daquelas que oxidam N-NO_2^- a N-NO_3^- .

Para o desenvolvimento dessa etapa instalou-se um *timer* programável em intervalos de tempo múltiplos de 15 minutos. As figuras 14 e 15 apresentam a distribuição das concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- dos 6 testes realizados com a programação de 15 minutos aerados e 15 sem aeração, ao longo de 12 horas.

Figura 14: Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- , no conteúdo do reator, obtidas ao longo de 6 testes exploratórios - Etapa 02 (15' aerados e 15' sem aeração); $T \cong 30^\circ\text{C}$ e $\text{pH} \cong 7,0$.

Figura 15: Perfis temporais das concentrações de N-NO_3^- , no conteúdo do reator, obtidas ao longo de 6 testes exploratórios – Etapa 02 (15' aerados e 15' sem aeração); $T \cong 30^\circ\text{C}$ e $\text{pH} \cong 7,0$.

A tabela 19 mostra as médias dos valores de N-NO_2^- e N-NO_3^- obtidos ao longo dos seis testes com programação de 15' aeróbios e 15' sem aeração, ao longo de doze horas.

Tabela 19 – Concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- ao longo de 12 horas aeróbias; Fase 01 - Etapa 02 – (15' aeróbios e 15' sem aeração, ao longo de doze horas).

	Horas Aeróbias						
	0	2	4	6	8	10	12
N-NO_2^-	$0,0 \pm 0,0$	$0,1 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,6$	$0,2 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,6$	$0,9 \pm 0,6$
N-NO_3^-	$0,0 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$	$0,2 \pm 0,5$

Os cálculos de balanço de massa revelaram que com a estratégia adotada não era possível alcançar eficiências satisfatórias de oxidação de N-NH_3 . Programando 15' aerados seguidas de 15' sem aeração, ao longo das doze horas, a eficiência média de remoção de N-NH_3 foi de apenas 16%.

Diante dos resultados obtidos, programou-se 30 minutos aerados e 15 minutos sem aeração. Realizando 4 testes, alcançou-se eficiência média de remoção de nitrogênio amoniacal de 36%, porém não se obteve predominância do N-NO_2^- , uma vez que a relação $\text{N-NO}_3^-/(\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$ alcançou 70%. A tabela 20 mostra as médias dos valores de N-NO_2^- e N-NO_3^- obtidos ao longo dos quatro testes com programação de 30' aeróbios e 15' sem aeração, ao longo de doze horas, e as figuras 16 e 17 apresentam a distribuição temporal dessas concentrações.

Tabela 20 – Concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- ao longo de 12 horas aeróbias; Fase 01 - Etapa 02 – (30' aeróbios e 15' sem aeração, ao longo de doze horas).

	Horas Aeróbias						
	0	2	4	6	8	10	12
N-NO_2^-	$0,0 \pm 0,0$	$0,1 \pm 0,0$	$0,4 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,3$
N-NO_3^-	$0,0 \pm 0,0$	$0,6 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,7$	$2,3 \pm 1,2$	$1,1 \pm 0,4$	$3,5 \pm 1,7$	$4,5 \pm 1,8$

Figura 16: Perfis temporais das concentrações de N-NO₂⁻, no conteúdo do reator, obtidas ao longo de 4 testes exploratórios – Etapa 02 (30' aerados e 15' sem aeração); T ≅ 30,5°C e pH ≅ 7,0.

Figura 17: Perfis temporais das concentrações de N-NO₃⁻, no conteúdo do reator, obtidas ao longo de 4 testes exploratórios – Etapa 02 (30' aerados e 15' sem aeração); T ≅ 30,5°C e pH ≅ 7,0.

Finalmente, com 45 minutos aerados e 15 sem aeração realizaram-se 6 testes; totalizando 16 testes com a estratégia de intermitência do fornecimento de ar. Essa última estratégia permitiu a obtenção de eficiência média de remoção de N-NH₃ igual a 68%, entretanto, como

evidenciam as figuras 18 e 19 e os resultados da tabela 21, não foi possível obter a predominância do nitrito ao final dos testes.

Figura 18: Perfis temporais das concentrações de N-NO₂⁻, no conteúdo do reator, obtidas ao longo de 6 testes exploratórios - Etapa 02 (45' aerados e 15' sem aeração); T ≅ 30°C e pH ≅ 7,0.

Figura 19: Perfis temporais das concentrações de N-NO₃⁻, no conteúdo do reator, obtidas ao longo de 6 testes exploratórios - Etapa 02 (45' aerados e 15' sem aeração); T ≅ 30°C e pH ≅ 7,0.

Tabela 21 – Concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- ao longo de 12 horas aeróbias; Fase 01 - Etapa 02 – (45' aeróbios e 15' sem aeração, ao longo de doze horas).

	Horas Aeróbias						
	0	2	4	6	8	10	12
N-NO_2^-	$0,0 \pm 0,0$	$0,4 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,8$	$2,4 \pm 1,6$	$4,3 \pm 2,3$	$3,6 \pm 1,7$
N-NO_3^-	$0,0 \pm 0,0$	$0,1 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,8$	$3,2 \pm 1,1$	$4,9 \pm 1,2$	$9,5 \pm 1,1$

Essa etapa revelou que as estratégias adotadas, limitando o fornecimento de ar através da aeração intermitente, conduz a redução da eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal, além de não evidenciar a predominância do nitrito no conteúdo do reator.

5.1.3 ETAPA 03 - INVESTIGAÇÃO DO ACÚMULO DE NITRITO ATRAVÉS DA MANIPULAÇÃO DO pH:

A incapacidade para promover a inibição das bactérias que oxidam nitrito levou a investigação do efeito de outro parâmetro considerado limitante da atividade desses microrganismos.

Mantendo o pH em valores pré-determinados estudou-se qual a forma oxidada de nitrogênio amoniacal que prevalecia no conteúdo do reator. Foram realizados 15 testes, dos quais: 4 mantendo pH próximo a 7,5; 6 testes com o valor do pH controlado em torno de 7,8; e, finalmente 5 testes com pH próximo de 8,0. Durante essa etapa, a temperatura foi mantida em torno de 30°C e não houve limitação do fornecimento de oxigênio. As figuras 20, 21, 22, 23, 24 e 25 apresentam a distribuição temporal das concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- ao longo das doze horas com fornecimento de oxigênio. A tabela 22 mostra os resultados para os três valores de pH.

Tabela 22 – Concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- ao longo de 12 horas aeróbias (Fase 01 - Etapa 02) – pH na faixa entre 7,5 e 8,0 ($T = 30^\circ\text{C}$).

pH = 7,5							
Horas Aeróbias							
	0	2	4	6	8	10	12
N-NO_2^-	$0,0 \pm 0,0$	$0,3 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,7$	$0,5 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,9$	$1,5 \pm 1,4$
N-NO_3^-	$0,0 \pm 0,0$	$0,5 \pm 0,5$	$2,0 \pm 1,2$	$3,4 \pm 2,3$	$6,3 \pm 2,4$	$8,0 \pm 1,9$	$8,9 \pm 2,0$
pH = 7,8							
Horas Aeróbias							
	0	2	4	6	8	10	12
N-NO_2^-	$0,0 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,4$	$1,2 \pm 1,0$	$1,1 \pm 1,6$	$2,2 \pm 2,2$	$4,6 \pm 3,6$	$5,8 \pm 4,6$
N-NO_3^-	$0,0 \pm 0,0$	$0,1 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,3$	$1,2 \pm 1,0$	$2,2 \pm 1,3$	$4,2 \pm 1,9$	$6,3 \pm 2,9$
pH = 8,0							
Horas Aeróbias							
	0	2	4	6	8	10	12
N-NO_2^-	$0,1 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,4$	$3,9 \pm 1,4$	$6,0 \pm 1,7$	$8,1 \pm 1,0$	$9,4 \pm 1,4$	$11,6 \pm 1,6$
N-NO_3^-	$0,0 \pm 0,0$	$0,1 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,8$	$0,5 \pm 0,5$	$0,6 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,6$	$1,3 \pm 0,8$

Figura 20: Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- , no conteúdo do reator, obtidas ao longo de 4 testes exploratórios - Etapa 02; $T \cong 30^\circ\text{C}$ e $\text{pH} \cong 7,5$.

Figura 21: Perfis temporais das concentrações de N-NO₃⁻, no conteúdo do reator, obtidas ao longo de 4 testes exploratórios - Etapa 02; T ≅ 30°C e pH ≅ 7,5.

Figura 22: Perfis temporais das concentrações de N-NO₂⁻, no conteúdo do reator, obtidas ao longo de 6 testes exploratórios - Etapa 02; T ≅ 30°C e pH ≅ 7,8.

Figura 23: Perfis temporais das concentrações de N-NO₃⁻, no conteúdo do reator, obtidas ao longo de 6 testes exploratórios - Etapa 02; T ≅ 30°C e pH ≅ 7,8.

Figura 24: Perfis temporais das concentrações de N-NO₂⁻, no conteúdo do reator, obtidas ao longo de 6 testes exploratórios - Etapa 02; T ≅ 30°C e pH ≅ 8,0.

Figura 25: Perfis temporais das concentrações de N-NO₃⁻, no conteúdo do reator, obtidas ao longo de 6 testes exploratórios - Etapa 02; T ≅ 30°C e pH ≅ 8,0.

A manipulação do pH e o deslocamento do equilíbrio entre íon amônio e amônia livre a favor da manutenção de concentrações de NH₃ no conteúdo do reator na faixa de 0,38 a 1,95 mg NH₃/L, apontaram a possibilidade de acúmulo de N-NO₂⁻ na massa líquida. Anthonisen et al. (1976) observaram a inibição da atividade das bactérias que oxidam nitrito quando a concentração de NH₃ na massa líquida encontrava-se na faixa de 0,1 a 1,0 mg NH₃/L.

Apesar do acúmulo de N-NO₂⁻ nos testes realizados com pH = 7,8, resultados mais expressivos foram encontrados quando o pH = 8,0. Durante estes testes, a concentração de amônia livre variou de 1,0 até 1,95 mg NH₃/L. Os cálculos da concentração de ácido nitroso não ionizado (HNO₂) foram realizados, uma vez que aqueles pesquisadores observaram inibição dos microrganismos nitrificantes quando a concentração de HNO₂ variou na faixa de 0,28 a 2,8 mg HNO₂/L; portanto valores superiores aos encontrados nos testes exploratórios (< 0,001 mg HNO₂/L).

A realização destes testes exploratórios revelou a necessidade da manutenção do pH em valores mais elevados que aqueles usualmente encontrados nas plantas de tratamento

biológico de águas residuárias para o alcance do acúmulo sustentado de nitrito. A temperatura e a concentração de oxigênio dissolvido, quando manipulados isoladamente, ou apresentaram resultados inexpressivos de remoção de N-NH_3 , ou não foram eficientes para o acúmulo de N-NO_2^- . A tabela 23 mostra um resumo das condições operacionais e resultados médios obtidos ao longo da fase de testes exploratórios.

Com as informações levantadas na fase de testes exploratórios, partiu-se para segunda fase da pesquisa, buscando a remoção de nitrogênio amoniacal, via nitrito, utilizando fenol como fonte de carbono.

Tabela 23 – Resumo das condições operacionais e resultados médios da fase de testes exploratórios em escala de bancada.

	nº de ciclos	pH	Temp.	Fornecimento de O.D.	Remoção de N-NH₃	$\frac{\text{N-NO}_2^-}{\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-}$	$\frac{\text{N-NO}_3^-}{\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-}$
Etapa 01*	14	7,0	35°C	sem limitação	59%	1%	99%
Etapa 02*	06	7,0	30°C	15' aerados e 15' sem aeração	16%	82%	18%
Etapa 02*	04	7,0	30,5°C	30' aerados e 15' sem aeração	36%	30%	70%
Etapa 02*	06	7,0	30°C	45' aerados e 15' sem aeração	68%	28%	72%
Etapa 03*	04	7,5	30°C	sem limitação	69%	9%	91%
Etapa 03*	06	7,8	30°C	sem limitação	55%	48%	52%
Etapa 03*	05	8,0	30°C	sem limitação	55%	90%	10%

5.2 FASE 02: PESQUISA DA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL, VIA NITRITO, UTILIZANDO FENOL COMO FONTE DE CARBONO:

5.2.1 ETAPA 01 - CONCENTRAÇÃO AFLUENTE DE NITROGÊNIO AMONIAICAL $\cong 200$ mg N/L:

Essa etapa da pesquisa foi conduzida em um reator piloto com volume útil de 20 litros, operado em bateladas sequenciais (Item 4.5.2). Para partida do sistema prepararam-se dois litros de água residuária sintética sem fenol, os demais componentes foram àqueles apresentados no Item 4.5.1. Após o final da etapa aeróbia, foram preparados mais três litros de água residuária sintética com fenol (1.000 mg C_6H_5OH/L), adicionados ao sistema de forma gradual em uma etapa anóxica, não houve descarte entre o final da etapa aeróbia e o início da etapa anóxica. A duração dessas etapas e os perfis de distribuição das concentrações estão apresentados na figura 26.

Figura 26: Perfis temporais das concentrações de $N-NO_2^-$; $N-NO_3^-$; fenol; $N-NH_3$ no conteúdo do reator piloto – Ciclo de partida (pH na etapa aeróbia $\cong 8,3$; $T \cong 32^\circ C$) – Etapa 01.

Apesar das 15 horas de duração da etapa aeróbia no ciclo de partida, ao final de 12 horas a concentração de nitrogênio amoniacal era de 4,8 mg $N-NH_3/L$. Ao final dessa etapa o nitrito predominou como forma oxidada do nitrogênio, uma vez que a relação $N-NO_2^- / (N-NO_2^- +$

N-NO_3^-) calculada atingiu 90%. Ao final das 15 horas aeradas o método analítico não detectou N-NH_3 e a taxa de nitrificação específica foi igual a $0,01 \text{ kg N-NH}_3 / \text{kg SSV.dia}$. A concentração de SSV no início desse ciclo de remoção foi de 3.420 mg SSV/L e a carga aplicada ao sistema foi de $0,5 \text{ g N-NH}_3 / \text{dia}$.

O pH, ao longo da etapa aeróbia do ciclo, foi mantido próximo a 8,3, o que possibilitou a existência de uma concentração de amônia livre na faixa entre $4,0$ e $0,8 \text{ mg NH}_3/\text{L}$. Esses valores são considerados inibitórios aos microrganismos que oxidam N-NO_2^- a N-NO_3^- . (ANTHONISEN et al., 1976). A temperatura variou entre 32 e 33°C . A figura 27 mostra os perfis dos parâmetros pH e oxigênio dissolvido ao longo desse ciclo de tratamento.

Figura 27: Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto– Ciclo de Partida – Etapa 01

Observando as figuras 26 e 27 constata-se que o final da disponibilidade de nitrogênio amoniacal (próximo a 15 horas da etapa aeróbia do ciclo de tratamento) é acompanhado por uma elevação na concentração de O. D. no meio líquido.

A etapa anóxica durou 18 horas, das quais 15 horas foram com adição gradual de água residuária. Ao final dessa etapa a eficiência de remoção de fenol foi de 28% para uma carga de $2,3 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{dia}$, alcançando-se 99% na remoção do nitrogênio oxidado. A relação

alimento/microrganismo (A/M) foi de 0,07 kg fenol / kg SSV.dia. A taxa de desnitrificação específica igual a 0,01 kg N-NO_2^- / kg SSV.dia. Ao final da etapa de sedimentação do ciclo de partida descartou-se 5,0 litros do sobrenadante do conteúdo do reator piloto.

Para realização do ciclo 02 de tratamento a carga aplicada foi de aproximadamente 0,5 g N-NH_3 /dia e 2,3 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ / dia. As figuras 28 e 29 apresentam a duração das etapas do ciclo 02 e os perfis de distribuição das concentrações das espécies químicas e parâmetros abióticos no conteúdo do reator (pH e O. D.).

Figura 28: Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 02. (pH na etapa aeróbia $\cong 8,3$; $T \cong 32^\circ\text{C}$) – Etapa 01.

Figura 29: Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 02 – Etapa 01.

A taxa de nitrificação específica, calculada para o ciclo 02, foi igual a 0,01 kg N-NH₃ / kg SSV.dia. A concentração de SSV foi de 3.280 mg SSV/L. Apesar da boa eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal (92%) o valor da relação $N-NO_2^- / (N-NO_2^- + N-NO_3^-)$ igual a 64 % evidencia a ocorrência, no conteúdo do reator, da oxidação de parte da concentração de $N-NO_2^-$ a $N-NO_3^-$. A concentração de amônia livre variou na faixa de 4,4 a 0,4 mg NH₃/L, portanto dentro daquela faixa considerada inibitória (ANTHONISEN et al, 1976). Porém, algumas pesquisas (TURK e MAVINIC, 1989; BALMELLE et al., 1992; BAE et al., 2002) advertem para possibilidade de aclimação dos microrganismos que oxidam nitrito às concentrações de amônia não ionizada. Outro fator que pode ter favorecido a oxidação do $N-NO_2^-$ a $N-NO_3^-$ é a extensão da etapa aeróbia, ou seja, a disponibilidade de oxigênio além daquela necessária apenas à oxidação do nitrogênio amoniacal a $N-NO_2^-$.

Assim como no ciclo 01, a etapa anóxica do ciclo 02 teve duração de 18 horas, das quais 15 horas foram com adição gradual de água residuária. Obteve-se, para remoção de fenol e nitrogênio oxidado (N-NO_x) eficiências de 40% e 99%, respectivamente, durante essa fase do

ciclo de remoção. A relação alimento microrganismo foi de 0,08 kg fenol / kg SSV.dia e a taxa de desnitrificação específica calculada igual a 0,01 kg (N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻) / kg SSV.dia.

Para realização do ciclo 03 a carga de nitrogênio amoniacal foi aproximadamente igual a 1,0 g N-NH₃ /dia e 4,7 g C₆H₅OH / dia. A concentração de SSV nesse ciclo foi de 3.510 mg SSV/L; a temperatura variou na faixa de 31 a 32°C. e o pH durante a etapa aeróbia foi mantido próximo a 8,3.

Ao final de 15 horas do ciclo de tratamento, com fornecimento de oxigênio, atingiu-se eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal de 95%. A relação N-NO₂⁻/(N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) foi igual a 87%, ainda que a concentração de nitrato, no conteúdo do reator, tenha sido igual a 8,2 mg N-NO₃⁻/L ao final da etapa aeróbia. A concentração de amônia não ionizada, que variou dentro da faixa de 8,1 a 0,4 mg NH₃/L, não inibiu completamente a atividade dos microrganismos que oxidam nitrito. A taxa de nitrificação específica foi de 0,02 kg N-NH₃ / kg SSV.dia.

A etapa anóxica do ciclo 03 teve duração de 10 horas e foi operada com alimentação e reação concomitantes, interrompendo-se a etapa anóxica ao final do lançamento do despejo. A taxa de aplicação volumétrica foi de 0,03 kg C₆H₅OH / m³.hora e a relação A/M igual a 0,07 kg fenol / kg SSV.dia. Ao final da fase anóxica, alcançaram-se eficiências de remoção de fenol e nitrogênio amoniacal oxidado iguais a 42 e 95%, respectivamente; a taxa de desnitrificação específica foi igual a 0,03 kg N-NO₂⁻ / kg SSV.dia e a relação fenol_{removido}/N-NO_x_{removido} foi igual a 2,2 kg fenol_{removido}/ kg N-NO_x_{removido}.

As figuras 30 e 31 mostram os perfis temporais das concentrações das espécies químicas no conteúdo do reator e dos parâmetros monitorados durante o ciclo 03.

Figura 30: Perfis temporais das concentrações de N-NO₂⁻; N-NO₃⁻; fenol; N-NH₃ no conteúdo do reator piloto – Ciclo 03. (pH na etapa aeróbia ≅ 8,3; T ≅ 32°C) – Etapa 01.

Figura 31: Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 03 – Etapa 01.

A concentração de SSV diminuiu significativamente entre os ciclos 03 e 04. Na análise realizada no início do ciclo 03 obteve-se concentração de SSV igual a 3.510 mg SSV/L; já no início do quarto ciclo a concentração de SSV obtida foi de 2.608 mg SSV/L. Possivelmente

esse fato está associado à adaptação da biomassa, uma vez que a concentração de SSV no sobrenadante descartado entre os ciclos 03 e 04 foi igual a 7,0 mg SSV/L.

Para realização do ciclo 04 os tempos destinados às diferentes reações no conteúdo do reator piloto não foram alterados, sendo que a etapa aerada durou 15 horas e a etapa anóxica 10 horas, interrompendo-se a etapa anóxica ao final da alimentação. As cargas, de nitrogênio amoniacal e fenol, afluentes a esse ciclo de tratamento foram iguais a 0,9 g N-NH₃ /dia e 5,0 g C₆H₅OH / dia.

As figuras 32 e 33 apresentam os perfis de distribuição das concentrações e parâmetros abióticos (pH e O. D.) no conteúdo do reator piloto ao longo do ciclo 04.

Figura 32: Perfis temporais das concentrações de N-NO₂⁻; N-NO₃⁻; fenol; N-NH₃ no conteúdo do reator piloto – Ciclo 04. (pH na etapa aeróbia $\cong$ 8,3; T $\cong$ 31,5°C) – Etapa 01.

Figura 33: Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 04 – Etapa 01.

Mesmo com a significativa redução da concentração de SSV obteve-se uma boa eficiência de remoção de N-NH_3 (96%) sendo que a taxa de nitrificação específica calculada apresentou valor igual a $0,03 \text{ kg N-NH}_3 / \text{kg SSV} \cdot \text{dia}$; a relação $\text{N-NO}_2^- / (\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$ foi de 84%. A concentração de amônia livre, durante a etapa aeróbica do ciclo de tratamento, variou entre a 7,1 e $0,3 \text{ mg NH}_3/\text{L}$.

A etapa anóxica foi marcada por um desempenho similar àquele do ciclo 03, mesmo com a relação A/M ($0,13 \text{ kg fenol} / \text{kg SSV} \cdot \text{dia}$) superior àquela ($0,10 \text{ kg fenol} / \text{kg SSV} \cdot \text{dia}$) obtida como inibitória aos microrganismos heterotróficos degradadores de fenol (AUN, 2001). A eficiência de remoção de fenol atingiu 46% e de nitrogênio oxidado, 99%; a taxa de desnitrificação específica foi igual a $0,04 \text{ kg N-NO}_2^- / \text{kg SSV} \cdot \text{dia}$ específica. A relação $\text{fenol}_{\text{removido}} / \text{N-NOx}_{\text{removido}}$, calculada para o ciclo 04, foi de $2,6 \text{ kg fenol}_{\text{removido}} / \text{kg N-NOx}_{\text{removido}}$.

Para realização do quinto ciclo de tratamento ajustou-se o rotâmetro, associado a bomba de aeração, de tal maneira que a concentração de O D. lida no conteúdo do reator fosse próxima a $1,0 \text{ mg O}_2/\text{L}$ durante a fase aeróbica. Nos ciclos anteriores, notava-se que devido à atividade dos microrganismos durante a fase aeróbica do ciclo de tratamento, a leitura da concentração

de O.D. apontava resultados nulos (Figuras 27, 29, 31 e 33). Reduziu-se a duração da etapa aeróbia do ciclo para 10 horas, mantendo a temperatura na faixa de 32 a 33°C e valor de pH próximo a 8,3.

Para uma carga aplicada, no ciclo 05, de 1,0 g N-NH₃ /dia, a eficiência de remoção atingiu 89% (concentração ao final da etapa aeróbia aproximadamente igual a 4 mg N-NH₃/L). Resultado expressivo foi obtido para a relação N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻), que atingiu 97%, maior valor desde o início da operação do sistema piloto. A taxa de nitrificação específica, calculada, foi igual a 0,03 kg N-NH₃ / kg SSV.dia para uma concentração de SSV, no início do ciclo de tratamento, de 2.808 mg SSV/L.

As figuras 34 e 35 apresentam os perfis temporais das concentrações das espécies químicas e dos parâmetros monitorados, no conteúdo do reator, durante o ciclo 05.

Figura 34: Perfis temporais das concentrações de N-NO₂⁻; N-NO₃⁻; fenol; N-NH₃ no conteúdo do reator piloto – Ciclo 05 (pH na etapa aeróbia ≅ 8,3; T ≅ 33°C) – Etapa 01.

Figura 35: Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 05 – Etapa 01.

Garrido et al. (1996) observaram acúmulo estável de nitrito quando a relação entre as concentrações de oxigênio dissolvido e amônia livre na massa líquida era menor que 10 mg O_2 /mg NH_3 ; como durante a realização do quinto ciclo foi possível observar a leitura da concentração de O.D. (mantida próxima a 1,0 mg O_2 /L), calculou-se a relação O.D/ NH_3 constatando-se que a mesma variou entre (0,4 e 2,2 mg O_2 /mg $NH_3 \cdot L^{-1}$), além disso a concentração de amônia livre também esteve naquela faixa considerada inibitória aos organismos que oxidam nitrito (6,1 a 0,5 mg NH_3 /L). O excelente resultado, acima de 95%, obtido para relação $N-NO_2^- / (N-NO_2^- + N-NO_3^-)$ aponta a necessidade de otimização do tempo de fornecimento de oxigênio à biomassa, de tal maneira que se disponibilize O_2 apenas para oxidação do nitrogênio a nitrito; um tempo de aeração excessivo parece favorecer a oxidação do nitrito, acumulado no conteúdo do reator, a nitrato.

A duração da etapa anóxica durante o ciclo 05 de tratamento foi de 10 horas, ao final dessas, as eficiências de remoção de fenol (carga afluyente de 4,8 g C_6H_5OH /dia) e nitrogênio amoniacal oxidado foram iguais a 49 e 97%, respectivamente; a taxa de desnitrificação

específica igual a $0,03 \text{ kg N-NO}_2^- / \text{kg SSV.dia}$. A relação A/M foi igual a $0,13 \text{ kg fenol /kg SSV.dia}$, obtendo-se uma relação de $3,4 \text{ kg fenol}_{\text{removido}} / \text{kg N-NOx}_{\text{removido}}$.

Durante a operação dos ciclos 06 e 07 investigou-se o aumento da taxa de aplicação volumétrica para $0,07 \text{ kg C}_6\text{H}_5\text{OH} / \text{m}^3 \cdot \text{hora}$. A etapa aeróbia do ciclo durou 10 horas mantendo uma concentração de O D., no conteúdo do reator, próxima a $1,0 \text{ mg O}_2/\text{L}$. Durante a realização dos ciclos 06 e 07 a temperatura na massa líquida do reator piloto variou na faixa de 32 a 33°C . e o valor do pH na etapa aeróbia foi controlado próximo a $8,3$.

Durante o ciclo 06, para uma carga de $1,0 \text{ g N-NH}_3/\text{dia}$, a eficiência de remoção foi de 95% , com uma relação $\text{N-NO}_2^- / (\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$ igual a 91% . O ciclo 07, para uma carga afluente de $1,0 \text{ g N-NH}_3/\text{dia}$, apresentou eficiência de remoção desse composto de 95% , e a relação $\text{N-NO}_2^- / (\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$ igual a 97% . A taxa de nitrificação específica em ambos os ciclos (06 e 07) foi igual a $0,03 \text{ kg N-NH}_3 / \text{kg SSV.dia}$.

A etapa anóxica foi marcada pela inibição do processo de desnitrificação. A eficiência de remoção de fenol foi de 33% no ciclo 06 e de 26% no ciclo 07, portanto aquém dos valores encontrados nos ciclos anteriores. Além disso a remoção de nitrogênio amoniacal oxidado foi de 53% no ciclo 06 (concentração ao final da fase anóxica = $18,0 \text{ mg N-NO}_2^-/\text{L}$) e de apenas 28% durante o sétimo ciclo (concentração ao final da fase anóxica = $27,0 \text{ mg N-NO}_2^-/\text{L}$). A opção por taxas de aplicação volumétricas elevadas ($0,07 \text{ kg C}_6\text{H}_5\text{OH} / \text{m}^3 \cdot \text{hora}$) provavelmente, causou inibição aos microrganismos heterotróficos degradadores de fenol. Eiroa et al. (2005) operaram um reator continuamente alimentado com fenol, em escala de bancada, e constataram que taxas de aplicação volumétricas próximas a $0,023 \text{ kg C}_6\text{H}_5\text{OH} / \text{m}^3 \cdot \text{hora}$, já inibiam a redução biológica do nitrato a N_2 . Porém, esses pesquisadores associaram a inibição à toxicidade conferida pelo fenol à biomassa e não às taxas de aplicação volumétricas.

A concentração de SSV durante o ciclo 06 foi de 3.040 mg SSV/L e no ciclo 07 de 2.945 mg SSV/L. A relação A/M para os ciclos 06 e 07 foi igual a 0,06 kg fenol / kg SSV.dia, portanto abaixo do valor considerado inibitório (AUN, 2001). Dombroski (2003) também observou inibição do processo de desnitrificação com relações A/M inferiores a 0,10 kg fenol / kg SSV.dia. A inibição, observada, corrobora a necessidade de uma adição gradual de fenol ao longo da etapa anóxica do ciclo.

As figuras 36, 37, 38 e 39 apresentam os perfis temporais das concentrações das espécies químicas e dos parâmetros abióticos monitorados ao longo dos ciclos 06 e 07.

Figura 36: Perfis temporais das concentrações de N-NO₂⁻; N-NO₃⁻; fenol; N-NH₃ no conteúdo do reator piloto – Ciclo 06. (pH na etapa aeróbia $\cong$ 8,3; T $\cong$ 33°C) – Etapa 01.

Figura 37: Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 06 – Etapa 01.

Figura 38: Perfis temporais das concentrações de N-NO₂⁻; N-NO₃⁻; fenol; N-NH₃ no conteúdo do reator piloto – Ciclo 07 (pH na etapa aeróbia $\approx$ 8,3; T $\approx$ 32,2°C.) – Etapa 01.

Figura 39: Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 07 – Etapa 01.

A inibição da desnitrificação, observada nos ciclos 06 e 07, induziu ao retorno da operação com adição gradual de água residuária fenólica ao longo da etapa anóxica, respeitando a taxa de aplicação volumétrica igual a $0,03 \text{ kg C}_6\text{H}_5\text{OH} / \text{m}^3 \cdot \text{hora}$. Os ciclos: 08, 09, 10, 11 e 12, a exemplo do ciclo 05, foram realizados com duração de 10 horas da etapa aeróbia com concentração de oxigênio dissolvido mantida próxima de $1,0 \text{ mg O}_2/\text{L}$ e 10 horas de duração da etapa anóxica coincidindo com o período destinado à alimentação (alimentação e reação concomitantes, interrompendo-se a etapa anóxica ao final da adição da água residuária sintética). Ao longo desses ciclos de remoção, a temperatura no conteúdo do reator variou entre 32 e 33°C .

A adição gradual de fenol permitiu a recuperação da eficiência da remoção do nitrogênio amoniacal oxidado não ocorrendo desequilíbrios semelhantes àqueles observados nos ciclos 06 e 07. No ciclo 08 a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal oxidado foi de 97% e a de fenol igual a 51%, evidenciando a recuperação do sistema.

A concentração de SSV entre os ciclos 08 e 12 variou entre 2.175 e 2.485 mg SSV/L; as eficiências de remoção de N-NH₃ foram sempre superiores a de 93%, apresentando valores da relação $\text{N-NO}_2^- / (\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$ maiores que 0,95 em todos os ciclos, evidenciando, portanto, a predominância do nitrito como forma oxidada do nitrogênio amoniacal ao longo desses ciclos. A taxa de nitrificação calculada variou na entre 0,03 e 0,05 kg N-NH₃ / kg SSV.dia.

Os resultados dos ciclos 08 ao 12 (tabela 24), para a etapa anóxica, apresentaram remoção de fenol entre 37% e 42% e nitrogênio amoniacal oxidado entre 97% e 100 %; a taxa de desnitrificação específica variou de 0,03 a 0,05 kg N-NO₂⁻ / kg SSV.dia. A relação fenol removido/N-NO_x removido variou entre 2,2 e 3,0 kg fenol removido/ kg N-NO_x removido. A relação alimento/microrganismo (A/M) variou entre 0,09 e 0,11 kg fenol / kg SSV .dia.

As figuras 40 e 41 apresentam os perfis das concentrações das espécies químicas e dos parâmetros abióticos com as condições operacionais dos ciclos 08 ao 12. Uma vez que a duração das diferentes etapas do ciclo de tratamento não sofreu alteração entre os ciclos 08 e 12, utilizou-se a média calculada das concentrações das espécies químicas para geração das figuras 40 e 41.

Figura 40: Perfis temporais das concentrações de N-NO₂⁻; N-NO₃⁻; fenol; N-NH₃ no conteúdo do reator piloto, calculadas como a média dos valores obtidos entre os ciclos 08 e 12 (pH na etapa aeróbia $\approx 8,3$; $T \approx 33^{\circ}\text{C}$.).

Figura 41: Perfis temporais das médias dos valores de pH e oxigênio dissolvido, no conteúdo do reator piloto, monitorados entre os ciclos 08 e 12.

Constatou-se entre os ciclos de tratamento 08 e 12 dessa etapa da pesquisa, que nas primeiras horas da etapa aeróbia dos ciclos ocorria uma inibição do processo de oxidação do nitrogênio amoniacal. Tal fato deveu-se a oxidação daquela quantidade de fenol que restava entre o final

de um ciclo de tratamento e início do outro. Impactos negativos do excesso de carga orgânica ou de compostos orgânicos específicos na remoção biológica de nutrientes foram apontados em pesquisas anteriores (HOCKENBURY e GRADY JR., 1977; YUN et al., 2004); quanto ao fenol, especificamente, concentrações afluentes superiores a 400 mg C₆H₅OH/L foram prejudiciais a nitrificação (UYGUR e KARGI, 2004).

Esse excesso de fenol, notado ao final da etapa anóxica e oxidado nas primeiras horas da etapa aeróbia, possibilitaria o aumento da carga de nitrogênio amoniacal afluente ao sistema, dada a existência de fonte de carbono para desnitrificação. Esse procedimento é desejável, uma vez que a utilização desse composto, como fonte de carbono para remoção do nitrogênio amoniacal oxidado, reduziria a demanda por O₂ na etapa aeróbia dos ciclos de tratamento, e conseqüentemente, diminuiria os custos operacionais.

A tabela 24 apresenta um resumo dos resultados obtidos para a primeira etapa da segunda fase da pesquisa (concentração de nitrogênio amoniacal = 200 mg N/L).

Tabela 24 - Resumo dos resultados da etapa 01 (nitrogênio amoniacal afluyente = 200 mg N/L) – Fase 02.

PARÂMETROS	CICLOS											
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Carga de N-NH ₃ (g N-NH ₃ /dia)	0,5	0,5	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9
Carga de FENOL (g C ₆ H ₅ OH/dia)	2,3	2,3	4,7	5,0	4,8	4,8	5,0	4,7	4,9	4,7	4,9	4,8
Q alimentação (ml/min)	2,6	2,5	8,0	8,3	8,1	16	16	8,0	8,1	8,0	8,0	8,0
Temperatura Média °C.	32	32,5	32	32	33	33	32	33	32	33	33	33
pH (etapa aeróbia)	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
SSV (mg SSV/L)	3.420	3.280	3.510	2.608	2.808	3.040	2.945	2.460	2.230	2.175	2.445	2.485
Etapa Aeróbia (Horas)	15	15	15	15	10	10	10	10	10	10	10	10
Etapa Anóxica (Horas)	18	18	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Tx de nitrificação esp. (kg N-NH ₃ / kg SSV. dia)	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04
$\frac{N-NO_2^-}{(N-NO_2^- + N-NO_3^-)}$	90	64	83	84	97	91	97	94	99	98	95	97
A/M (kg Fenol/ kg SSV. dia)	0,07	0,08	0,07	0,13	0,13	0,06	0,06	0,09	0,11	0,11	0,09	0,09
Tx. de Desnitrificação (kg N-NO ₂ - / kg SSV .dia)	0,01	0,01	0,03	0,04	0,03	--	0,009	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04
Remoção de N-NH ₃ (%)	100	92	95	96	89	95	95	93	94	95	96	96
Remoção de FENOL na etapa anóxica (%)	28	40	42	46	45	33	26	39	42	41	37	38
Remoção de N oxidado (%)	99	64	83	99	97	53	28	97	100	97	99	100
$\frac{\text{kg Fenol removido}}{\text{kg N oxidado removido}}$	--	2,1	2,2	2,6	3,4	--	--	2,6	3,0	2,2	2,3	2,6
Amônia livre (mg/L)*	4,0 a 0,8	4,4 a 0,4	8,1 a 0,4	7,1 a 0,3	6,1 a 0,5	7,0 a 0,4	6,9 a 0,3	6,0 a 0,4	6,0 a 0,4	7,6 a 0,4	6,8 a 0,3	6,2 a 0,3
HNO ₂ (mg/L)*	< 0,002	< 0,007	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

* Concentrações calculadas de acordo com (ANTHONISEN et al., 1976)

5.2.2 - ETAPA 02 - CONCENTRAÇÃO AFLUENTE DE NITROGÊNIO AMONIAL = 300 mg N/L:

Diante da disponibilidade de fenol, observada ao final da fase anóxica dos ciclos de tratamento daquela etapa conduzida com concentração afluyente de nitrogênio amoniacal igual a 200 mg N/L, passou-se a estudar o comportamento dos processos de nitrificação e desnitrificação utilizando fenol como fonte de carbono, para concentrações afluentes de nitrogênio e fenol próximas a 300 mg N/L e 1.000 mg C₆H₅OH/L, respectivamente.

Durante esta nova etapa da pesquisa, o comportamento do potencial de oxi-redução foi monitorado no conteúdo do reator ao longo das diferentes etapas dos ciclos de tratamento. O consumo de alcalinizante, durante as etapas aeróbias dos ciclos, bem como, a possível recuperação de alcalinidade durante o processo de redução do nitrogênio oxidado, também foi investigado. Reduziu-se a faixa de temperatura no conteúdo do reator para valores próximos a 25°C do sistema com a finalidade de observar o acúmulo sustentado de N-NO₂⁻ nessa condição.

Para realização do primeiro ciclo dessa segunda etapa, programou-se a duração da etapa aeróbia em 15 horas, mantendo uma concentração de oxigênio dissolvido na massa líquida do reator próxima a 1,0 mg O₂/L. O pH durante a etapa aeróbia foi controlado pela adição de uma solução de hidróxido de sódio e mantido próximo a 8,3. No início do primeiro ciclo da etapa 02, a concentração de SSV no conteúdo do tanque foi igual a 2.210 mg SSV/L

Ao final da fase aeróbia do ciclo de remoção para uma carga aplicada de 1,4 g N-NH₃ /dia., obteve-se uma eficiência de remoção de N-NH₃ de 95% com a predominância do nitrito como forma oxidada do nitrogênio amoniacal evidenciada pela relação N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) igual a 89%, mesmo com a temperatura próxima a 25°C, portanto, abaixo daqueles valores da primeira etapa da pesquisa e de valores apontados na literatura como favoráveis ao acúmulo de N-NO₂⁻, geralmente entre 30 e 35°C. (TURK e MAVINIC, 1989; MULDER e

VAN KEMPEN, 1997; VERSTRAETE e PHILIPS, 1998; KIM et al., 2003; JENICEK et al., 2004; MOSQUERA-CORRAL et al., 2005). A concentração de amônia livre calculada, nesse ciclo, variou entre 9,9 e 0,6 mg NH_3/L . A taxa de nitrificação específica calculada foi igual a 0,04 kg N- $\text{NH}_3/\text{kg SSV} \cdot \text{dia}$.

Programou-se 15 horas de duração para etapa anóxica com lançamento gradual do despejo sintético ao longo desse período. Ao término, a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal oxidado foi muito baixa (22%) e a concentração de N-NO_2^- no conteúdo do reator foi igual a 38 mg $\text{N-NO}_2^-/\text{L}$.

As figuras 42 e 43 apresentam os perfis das concentrações das espécies químicas e dos parâmetros abióticos (pH e O D.) no conteúdo do reator, ao longo desse primeiro ciclo da segunda etapa.

Figura 42: Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 01 – Etapa 02. (pH na etapa aeróbia $\cong 8,3$; $T \cong 25^\circ\text{C}$).

Figura 43: Perfis temporais de pH e O D. no conteúdo do reator piloto – Ciclo 01 – Etapa 02.

Figura 44: Perfil temporal de ORP no conteúdo do reator piloto – Ciclo 01 – Etapa 02.

Possivelmente, a baixa eficiência de remoção do nitrogênio oxidado durante o ciclo 01, deveu-se ao tempo (15 horas) insuficiente para degradação do fenol e redução do N-NOx. Para a realização do segundo ciclo, a etapa aeróbia foi programada com duração de 15 horas; entretanto, o tempo destinado à etapa anóxica foi avaliado até a redução significativa do nitrogênio amoniacal oxidado. O segundo ciclo de tratamento foi operado com uma temperatura próxima a 25°C; valor de pH, durante a etapa aeróbia, próximo a 8,3 e

concentração de oxigênio dissolvido, no conteúdo do reator, próxima a 1,0 mg O_2/L . A concentração de SSV no conteúdo do reator foi de 2.275 mg SSV/L; a carga de nitrogênio amoniacal de 1,3 g $N-NH_3$ /dia e de fenol igual a 4,4 g C_6H_5OH /dia.

Para as condições aplicadas no segundo ciclo de tratamento, a eficiência de remoção de $N-NH_3$ foi de 96% e a relação $N-NO_2^- / (N-NO_2^- + N-NO_3^-)$ atingiu 97% sendo que a taxa de nitrificação específica foi igual a 0,03 kg $N-NH_3$ / kg SSV.dia.

As figuras 45 e 46 apresentam a distribuição das espécies químicas e parâmetros monitorados ao longo do ciclo de tratamento.

Figura 45: Perfis temporais das concentrações de $N-NO_2^-$; $N-NO_3^-$; fenol; $N-NH_3$ no conteúdo do reator piloto – Ciclo 02 – Etapa 02 (pH na etapa aeróbia $\cong 8,3$; $T \cong 25^\circ C$.).

Figura 46: Perfis temporais de pH e O D. no conteúdo do reator piloto – Ciclo 02 – Etapa 02.

A aplicação do afluente ocorreu ao longo de 15 horas da etapa anóxica do ciclo de remoção, entretanto, nota-se (Figura 45) que foram necessárias 24 horas de duração dessa etapa para uma redução significativa do nitrogênio oxidado. A concentração de N-NO_2^- , ao término desse intervalo de tempo, foi praticamente nula e o método analítico aplicado não acusou a presença de N-NO_3^- . A eficiência de remoção de fenol foi de 63% e do nitrogênio oxidado alcançou 99%. A taxa de desnitrificação específica foi igual a $0,02 \text{ kg N-NO}_2^- / \text{kg SSV.dia}$; obteve-se uma relação A/M de $0,10 \text{ kg fenol/kg SSV.dia}$ e, fenol removido/ N-NO_x removido de $3,1 \text{ kg fenol}_{\text{removido}} / \text{kg N-NO}_x_{\text{removido}}$.

A figura 47 mostra o perfil temporal do potencial de oxi-redução, monitorado na massa líquida do reator ao longo desse ciclo de tratamento.

Figura 47: Perfil temporal de ORP no conteúdo do reator piloto – Ciclo 02 – Etapa 02.

Um erro na programação dos temporizadores (*timers*) estendeu a etapa aeróbia do ciclo 03 até 17 horas e conseqüentemente diminuiu a duração da etapa anóxica para 22 horas (15 horas com adição de afluente). As cargas de fenol e N-NH₃ foram, respectivamente, iguais a 4,9 g C₆H₅OH/dia e 1,4 g N-NH₃ /dia. A concentração de sólidos em suspensão voláteis, medida no início do ciclo 03, foi de 2.460 mg SSV/L. Durante a operação, a temperatura variou entre 24 e 25°C; o valor de pH esteve próximo a 8,3. A figura 48 apresenta o perfil das concentrações das diferentes espécies químicas no conteúdo do reator piloto ao longo do ciclo 03 de tratamento.

Figura 48: Perfis temporais das concentrações de N-NO₂⁻; N-NO₃⁻; fenol; N-NH₃ no conteúdo do reator piloto – Ciclo 03 – Etapa 02. (pH na etapa aeróbia $\cong$ 8,3; T $\cong$ 24°C.).

O prolongamento da etapa aeróbia (17 horas) não comprometeu o acúmulo de nitrito, a relação $\text{N-NO}_2^- / (\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$ foi igual a 98% e a eficiência de remoção de N-NH₃ de 97%. A taxa de nitrificação específica apresentou valor igual a 0,04 kg N-NH₃ / kg SSV.dia. A concentração de amônia livre durante essa etapa do ciclo, calculada de acordo com Anthonisen et al. (1976), variou entre 9,3 e 0,3 mg NH₃/L, portanto próximo daquele limite (10,0 mg NH₃/L) considerado por esses pesquisadores como inibitório a todo processo de nitrificação.

As eficiências de remoção de fenol (60%) e de N-NO_x (99%), ao final da etapa anóxica, foram bem semelhantes às do segundo ciclo. A relação A/M apresentou valor de 0,10 kg fenol/kg SSV.dia e a taxa de desnitrificação específica foi igual a 0,02 kg N-NO₂⁻/kgSSV.dia. A relação fenol removido / N-NO_x removido = 2,9 kg fenol_{removido} / kg N-NO_x_{removido}.

As figuras 49 e 50 apresentam os perfis dos parâmetros abióticos e potencial de oxi-redução monitorados durante a realização do ciclo 03 de tratamento.

Figura 49: Perfis temporais de pH e O D. no conteúdo do reator piloto – Ciclo 03 – Etapa 02.

Figura 50: Perfil temporal de ORP no conteúdo do reator piloto – Ciclo 03 – Etapa 02.

Para realização dos demais ciclos (04 e 05) dessa segunda etapa da pesquisa, a etapa aeróbia durou 15 horas e a etapa anóxica, 24 horas; o lançamento do despejo, no conteúdo do reator, ocorreu durante 15 horas da fase anóxica. Não foram constatados desequilíbrios ao longo da realização desses ciclos; o N-NO_2^- foi a forma predominante do nitrogênio oxidado e as

eficiências de remoção de fenol e N-NO_x, ao final da etapa anóxica, variaram entre 64 e 65% e 98 e 100%, respectivamente. As figuras 51, 52, 53, 54, 55 e 56 apresentam os perfis das concentrações das espécies químicas, valor de pH e concentração de oxigênio dissolvido, além do perfil do potencial de oxi-redução no conteúdo do reator, ao longo desses ciclos de remoção de N-NH₃ e fenol.

Figura 51: Perfis temporais das concentrações de N-NO₂⁻; N-NO₃⁻; fenol; N-NH₃ no conteúdo do reator piloto – Ciclo 04 – Etapa 02. (pH na etapa aeróbia ≅ 8,3; T ≅ 24°C).

Figura 52: Perfis temporais de pH e O D. no conteúdo do reator piloto – Ciclo 04 – Etapa 02.

Figura 53: Perfil temporal de ORP no conteúdo do reator piloto – Ciclo 04 – Etapa 02.

Figura 54: Perfis temporais das concentrações de N-NO₂⁻; N-NO₃⁻; fenol; N-NH₃ no conteúdo do reator piloto – Ciclo 05 – Etapa 02 (pH na etapa aeróbia $\cong$ 8,2; T $\cong$ 23°C).

Figura 55: Perfis temporais de pH e O D. no conteúdo do reator piloto – Ciclo 05 – Etapa 02.

Figura 56: Perfil temporal de ORP no conteúdo do reator piloto – Ciclo 05 – Etapa 02.

Alguns trabalhos para tentativa de implementação da automação de reatores em bateladas sequenciais tratando águas residuárias, concluíram que o monitoramento do pH e do potencial de oxi-redução durante a operação do reator refletem as distintas etapas (aeróbia - anóxica) do ciclo de tratamento, e alguns pontos de inflexão das curvas de pH e ORP podem definir o final das reações biológicas (nitrificação e desnitrificação) (CASTELLÓ et. al., 2002; CECIL, 2003; LI et al., 2004; KIM et al., 2004; CHEN et al., 2004; ARIMA, 2005).

Durante a fase da pesquisa com concentração de nitrogênio amoniacal afluente em torno de 300 mg N/L, o monitoramento dos perfis do potencial de oxi-redução, no conteúdo do reator ao longo dos ciclos, apresentaram uma tendência geral crescente logo no início da etapa aeróbia, mas após poucas horas ocorria uma estabilização em um valor limite. A etapa anóxica foi marcada pela redução dos valores de ORP, apresentando valores negativos quando as concentrações de nitrogênio amoniacal oxidado, no conteúdo do reator, aproximavam-se da extinção. Esse comportamento é similar ao obtido por outros pesquisadores que monitoraram perfis de ORP durante as etapas de nitrificação e desnitrificação em reatores operados em bateladas sequenciais e associaram valores negativos de potencial redox com a extinção do N-NO_3^- no conteúdo do reator, e início da fermentação anaeróbia (Figuras 04 e 06). (CYBIS, 1992; PLISSON-SAUNE et. al., 1996; CASTELLÓ et. al., 2002; CECIL, 2003; ARIMA, 2005). No primeiro ciclo dessa etapa, marcado pela inibição da etapa de desnitrificação (Figura 44) o potencial de oxi-redução diminuiu bruscamente pelo término do fornecimento de oxigênio, permanecendo aproximadamente constante em um valor **positivo** até o encerramento da etapa anóxica do ciclo de tratamento.

Somente através do monitoramento dos valores e perfil da curva de ORP não foi possível marcar pontos notáveis de início e término das reações biológicas (nitritação e desnitrificação) nessa etapa da presente pesquisa. Como durante a etapa aeróbia dos ciclos, o pH e O.D. foram controlados próximos a valores pré-estabelecidos ($\text{pH} \cong 8,3$ e $\text{O.D.} \cong 1,0 \text{ mg O}_2/\text{L}$) para

favorecer o acúmulo sustentado de N-NO_2^- , também não foi possível identificar o "vale da amônia", descrito por alguns pesquisadores como o início e final das reações de nitrificação. (Figuras 04 , 05 e 06) (CYBIS, 1992; ARIMA, 2005).

As eficiências de remoção de fenol, durante a etapa anóxica daqueles ciclos de tratamento que não apresentaram inibição à desnitrificação, nessa fase da pesquisa, oscilaram entre 63 e 67%. Esse desempenho evidencia a existência de um excesso de fenol ao final da fase anóxica, a exemplo do ocorrido na fase da investigação conduzida com concentração de N-NH_3 no afluente próxima a 200 mg N/L. Portanto, buscando investigar a possibilidade de remoção do fenol afluente (1.000 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH/L}$) somente na etapa anóxica dos ciclos, partiu-se para a terceira etapa dessa fase da pesquisa, conduzida com concentração no afluente de N-NH_3 em torno de 500 mg N/L.

A tabela 25 apresenta um resumo dos resultados, obtidos durante os ciclos de tratamento, da fase da pesquisa conduzida com concentrações afluentes de nitrogênio amoniacal e fenol próximas a 300 mg N/L e 1.000 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH /L}$, respectivamente.

Tabela 25 - Resumo dos resultados da etapa 02 (N-NH₃ afluyente = 300,0 mg N/L) – Fase 02

PARÂMETROS	CICLOS				
	01	02	03	04	05
Carga de N-NH ₃ (g N-NH ₃ /dia)	1,4	1,3	1,4	1,4	1,3
Carga de Fenol (g Fenol/dia)	4,7	4,4	4,9	4,5	4,5
Q alimentação (ml/min)	5,4	5,0	5,0	5,0	5,0
Temperatura °C.	25	25	24	24	23,5
pH médio (etapa aeróbia)	8,3	8,3	8,3	8,3	8,2
SSV (mg/L)	2.210	2.275	2.460	2.544	2.604
Etapa Aeróbia (Horas)	15	15	17	15	15
Etapa Anóxica (Horas)	15	24	22	24	24
Tx. de nitrificação (kg N-NH ₃ / kg SSV. dia)	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03
$\frac{N-NO_2^-}{(N-NO_2^- + N-NO_3^-)}$	89	97	98	96	97
A/M (kg fenol/kg SSV. dia)	0,11	0,10	0,10	0,09	0,09
Tx. de desnitrificação (kg N-NO ₂ ⁻ / kg SSV .dia)	0,005	0,02	0,02	0,02	0,02
Remoção de N-NH ₃ (%)	95	96	97	98	97
Remoção de fenol na etapa anóxica (%)	39	63	60	65	64
Remoção de Nitrogênio amoniaco oxidado (%)	22	99	99	100	98
<u>FENOL removido</u> N-NOT removido (mg Fenol / mg N-NOt)	--	3,1	3,2	2,5	3,0
NH ₃ (mg/L)*	9,9 a 0,6	8,2 a 0,4	9,3 a 0,3	7,0 a 0,2	7,4 a 0,3
HNO ₂ (mg/L)*	< 0,002	< 0,002	< 0,003	< 0,003	< 0,002

5.2.3 - ETAPA 03 - CONCENTRAÇÃO AFLUENTE DE NITROGÊNIO AMONÍACAL $\cong 500$ mg N/L:

O primeiro ciclo da terceira etapa foi conduzido com 24 horas de fornecimento de oxigênio e 24 horas anóxicas, sendo que o lançamento de água residuária ocorreu durante 15 horas da fase anóxica do ciclo.

Ao final da fase aeróbia do ciclo de tratamento, para uma carga de 2,3 g N-NH₃/dia a eficiência de remoção atingiu 97%. A taxa de nitrificação específica foi igual a 0,05 kg N-NH₃/ kg SSV.dia, sendo que a relação $\text{NO}_2^- / (\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)$ atingiu 67%, apresentando uma concentração de N-NO₃⁻, ao final da fase aeróbia do ciclo, igual a 38 mg N-NO₃⁻/L. Essa elevada concentração de N-NO₃⁻, ao final da etapa aeróbia, aparentemente, pode ser atribuída ao valor de pH na massa líquida durante essa fase (pH $\cong 7,8$), ainda que, a concentração de amônia livre calculada (4,6 a 0,1 mg NH₃/L) se encontrasse na faixa considerada por Anthonisen et al. (1976) inibitória aos microrganismos que oxidam nitrito. Entretanto, outras pesquisas (TURK e MAVINIC, 1989; BALMELLE et al., 1992; BAE et al., 2002; GEE e KIM, 2004) apontam a necessidade da manutenção, no conteúdo do reator aeróbio, de uma concentração mínima de amônia livre (entre 4,0 e 6,0 mg NH₃/L) para inibição da oxidação do N-NO₂⁻. Uma vez que a concentração de O.D., no conteúdo do reator, foi mantida próxima a 1,0 mg O₂/L a relação O.D./NH₃ variou entre 7,1 e 0,2 mg O₂/ mg NH₃ portanto aquém do valor (< 10 mg O₂/ mg NH₃) considerada por Garrido et al. (1996) como favorável ao acúmulo de N-NO₂⁻ no conteúdo do reator.

A eficiência de remoção de fenol (18%) e a baixa remoção de nitrogênio amoniacal oxidado (17%) indicam a ocorrência de inibição da desnitrificação, mesmo com uma taxa de aplicação volumétrica igual a 0,02 kg C₆H₅OH/ m³.hora e portanto, inferior ao valor (0,03 kg C₆H₅OH/ m³.hora) obtido na primeira etapa da presente pesquisa como não inibitório aos microrganismos heterotróficos degradadores de fenol. A relação alimento/microrganismo

(A/M), outro parâmetro considerado importante para estabilidade da desnitrificação, foi igual a 0,03 kg fenol/ kg SSV.dia, aquém da relação $A/M < 0,10$ kg fenol/ kg SSV.dia obtido como inibitório ao processo de redução biológica do nitrogênio oxidado (AUN, 2001).

Observando as concentrações de $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$, ao longo da etapa anóxica desse primeiro ciclo, constata-se uma redução de cerca de 50% da quantidade de $N-NO_3^-$ no conteúdo do reator entre 6 e 9 horas de duração da etapa anóxica. Essa diminuição do $N-NO_3^-$ é acompanhada por um aumento da concentração de $N-NO_2^-$ ($\cong 72$ mg $N-NO_2^-$ /L às 6 horas para $\cong 82$ mg $N-NO_2^-$ /L às 9 horas) na massa líquida do reator; a partir desse instante ocorre inibição da desnitrificação acompanhada pelo acúmulo de fenol no conteúdo do reator piloto. Após 24 horas de duração da etapa anóxica, a concentração de $(N-NO_2^- + N-NO_3^-)$, no conteúdo do reator, era aproximadamente igual a 100 mg $(N-NO_2^- + N-NO_3^-)$ /L. Portanto, aparentemente, essa grande quantidade de $N-NO_2^-$ inibiu a atividade dos microrganismos heterotróficos degradadores de fenol.

A figura 57 apresenta as concentrações das diferentes espécies químicas monitoradas ao longo desse primeiro ciclo de tratamento conduzido com concentração afluyente de $N-NH_3 \cong 496$ mg $N-NH_3$ /L .

Figura 57: Perfis temporais das concentrações de N-NO_2^- ; N-NO_3^- ; fenol; N-NH_3 no conteúdo do reator piloto – Ciclo 01 (pH na etapa aeróbia $\cong 7,8$; $T \cong 25^\circ\text{C}$) – Etapa 03.

As figuras 58 e 59 apresentam os perfis dos parâmetros abióticos (pH e O.D.) e do potencial de oxi-redução monitorados no conteúdo do reator piloto ao longo do ciclo de tratamento.

Figura 58: Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 01 – Etapa 03.

Figura 59: Perfil temporal de ORP no conteúdo do reator piloto – Ciclo 01 – Etapa 03.

Diante da inibição, observada na etapa de desnitrificação do ciclo 01 dessa terceira etapa da presente pesquisa, reduziu-se a vazão de alimentação e a aplicação do afluente estendeu-se até o final das 24 horas destinadas à fase anóxica. Outra providência, foi controlar o valor do pH, durante a etapa aeróbia, em valor aproximadamente igual a 8,3; a temperatura foi mantida em torno de 25°C ao longo dos ciclos de tratamento e a concentração de oxigênio dissolvido na massa líquida, durante a etapa aeróbia, foi próxima a 1,0 mg O₂/L. Essas condições foram aplicadas aos ciclos 02 e 03.

As figuras 60 e 61 apresentam os perfis das concentrações das espécies químicas monitoradas ao longo dos ciclos 02 e 03.

Figura 60: Perfis temporais das concentrações de N-NO₂⁻; N-NO₃⁻; fenol; N-NH₃ no conteúdo do reator piloto – Ciclo 02 – Etapa 03. (T ≅ 25°C.; pH na etapa aeróbia ≅ 8,3).

Figura 61: Perfis temporais das concentrações de N-NO₂⁻; N-NO₃⁻; fenol; N-NH₃ no conteúdo do reator piloto – Ciclo 03 – Etapa 03. (T ≅ 25°C.; pH na etapa aeróbia ≅ 8,3)

As eficiências de remoção de N-NH₃ nos dois ciclos estiveram acima de 95%, com taxas específicas de nitrificação iguais a 0,05 kg N-NH₃ / kg SSV. dia; as relações N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) ao final das fases aeróbias dos ciclos 02 e 03 foram iguais a 88% e 96%, respectivamente. A predominância do nitrito ao final das fases aeróbias (ciclo 02 = 95 mg N-NO₂⁻/L e ciclo 03 = 97 mg N-NO₂⁻/L) possivelmente deveu-se ao valor do pH mantido próximo a 8,3. Esse valor permitiu a manutenção de uma concentração de amônia livre na

massa líquida entre 16 e 0,3 mg NH_3/L , portanto, nota-se que no início da etapa aeróbia dos ciclos de remoção, a concentração de amônia livre, no conteúdo do reator, esteve acima de 10 mg NH_3/L (ciclo 02 - 16 mg NH_3/L e ciclo 03 - 15 mg NH_3/L). Esses valores são considerados por alguns pesquisadores inibitórios a oxidação do nitrogênio amoniacal (ANTHONISEN et al., 1976; AKERMAN, 2005); entretanto, outras pesquisas conseguiram sucesso na remoção de nitrogênio amoniacal via nitrito mesmo com concentrações de amônia livre, na massa líquida dos reatores, variando entre 14 a 32 mg NH_3/L . (WONG-CHONG e LOEHR, 1978; SAUTER e ALLEMAN, 1980; TURK e MAVINIC, 1989; JENICEK et al., 2004; DANIEL, 2005).

As remoções do nitrogênio oxidado, ao longo das fases anóxicas, apresentaram baixas eficiências (ciclo 02 = 13% e ciclo 03 = 16%), assim como as remoções de fenol (ciclo 02 e 03 = 24%). Esses resultados são similares àqueles obtidos no primeiro ciclo dessa etapa da presente pesquisa (Figura 57), sugerindo, portanto, a ocorrência de inibição do processo de desnitrificação.

A inibição da redução do nitrogênio oxidado pode ser oriunda da toxicidade conferida aos microrganismos heterotróficos degradadores de fenol por elevadas concentrações de nitrito e, conseqüentemente, de ácido nitroso não ionizado (HNO_2) no conteúdo do reator. Ao contrário do nitrito, HNO_2 difunde rapidamente através da membrana celular dos microrganismos, uma vez dentro das células o HNO_2 transforma-se em intermediários reativos (NO ou $\text{NO}^{\cdot}$) que por sua vez reagem diretamente com os centros produtores de proteínas das células, inviabilizando-as. (BAUMANN et al., 1997).

Os ciclos conduzidos com concentração de nitrogênio amoniacal afluente igual a 500 mg N/L, apresentaram concentrações entre 75 e 98 mg $\text{N-NO}_2^-/\text{L}$ (concentrações de ácido nitroso não ionizado variando entre 0,004 e 0,009 mg HNO_2/L) no início da etapa anóxica. Investigações sobre a cinética da desnitrificação, em sistemas de lodos ativados, constataram que

concentrações superiores a 30 mg N-NO₂⁻/L inibiram completamente o processo de desnitrificação (BECCARI et al., 1983). O estudo de viabilidade da utilização do liquor amoniacal (rico em fenol) gerado na coqueria da indústria siderúrgica como fonte de carbono para desnitrificação, constatou a instabilidade do processo biológico quando a concentração atingiu 50 mg N-NO₂⁻/L no conteúdo do reator (SOGAME et al., 1996). Outros pesquisadores, investigando especificamente o comportamento da desnitrificação, encontraram 50 mg N-NO₂⁻ como valor limite para concentração de nitrito no conteúdo do reator, porém, eles chamam a atenção para a possibilidade de microrganismos bem aclimatados suportarem e reduzirem a N₂ concentrações de N-NO₂⁻ maiores. (CHUNG e BAE, 2002). Também, para culturas isoladas de sistemas de tratamento de águas residuárias (*Pseudomonas denitrificans*; *Pseudomonas Fluorescens* e *Paracoccus denitrificans*) constatou-se efeitos deletérios advindos da presença de elevadas concentrações de N-NO₂⁻ e, conseqüentemente de HNO₂, para atividade da biomassa desnitrificante (ALMEIDA et al., 1995; WANG et al., 1995; BAUMANN et al., 1997; SIJBESMA et al., 2000).

Na presente pesquisa, durante a operação do sistema com concentrações de 300 mg N/L no afluente, as concentrações de N-NO₂⁻ no início da etapa anóxica variaram entre $\cong$ 59 mg N-NO₂⁻ e $\cong$ 70 mg N-NO₂⁻/L no conteúdo do reator piloto e estes valores não causaram inibição da desnitrificação, a exemplo do primeiro ciclo da etapa com concentração de 500 mg N/L no afluente, durante o qual observou-se a redução parcial do N-NO₃⁻ a N-NO₂⁻. Diante destas constatações, possivelmente, na presente pesquisa, concentrações superiores a 80 mg N-NO₂⁻ inibiram a atividade dos microrganismos heterotróficos degradadores de fenol.

As figuras 62, 63, 64 e 65 apresentam os perfis de pH, O.D. e ORP ao longo dos ciclos 02 e 03 da terceira etapa da pesquisa.

Figura 62: Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 02 – Etapa 03.

Figura 63: Perfil Temporal de ORP no conteúdo do reator piloto – Ciclo 02 – Etapa 03.

Figura 64: Perfis temporais de pH e oxigênio dissolvido no conteúdo do reator piloto – Ciclo 03 – Etapa 03.

Figura 65: Perfil temporal de ORP no conteúdo do reator piloto – Ciclo 03 – Etapa 03.

Analisando o comportamento dos gráficos de ORP no conteúdo do reator (figuras 59, 63 e 65), constata-se que o final da aeração é acompanhada por uma brusca redução nos valores do potencial redox na massa líquida, mas não foram registrados valores de ORP negativos nas etapas anóxicas dos ciclos de tratamento. Esse comportamento já havia sido notado no primeiro ciclo de tratamento da etapa da pesquisa conduzida com concentração de N-NH_3 no afluente próxima de 300 mg N/L, e que também fora marcado pela inibição da desnitrificação. Outros trabalhos que investigaram o comportamento do potencial redox no conteúdo de reatores biológicos nas etapas de nitrificação e desnitrificação, constataram a ausência de valores negativos de ORP na massa líquida e atribuíram esse comportamento da curva de potencial redox às condições operacionais que inviabilizaram a desnitrificação biológica. (DANIEL, 2005; ARIMA, 2005).

5.3 BALANÇO DE ALCALINIDADE:

5.3.1 CONSUMO DE ALCALINIDADE DURANTE A NITRITAÇÃO:

O consumo de alcalinidade durante a etapa aeróbia do ciclo de tratamento foi monitorado a partir da segunda etapa da pesquisa (concentração de nitrogênio amoniacal $\cong 300$ mg N/L), tal fato deveu-se a problemas de calibração da bomba dosadora da solução alcalinizante.

A tabela 26 apresenta os resultados de monitoramento da aplicação de solução alcalinizante de hidróxido de sódio. Com a finalidade de expressar os resultados em mg CaCO_3 , os cálculos foram realizados com base na relação 1,25 mg CaCO_3 /mg NaOH dosado.

Tabela 26 - Consumo de CaCO_3 durante a etapa aeróbia:

	Concentração de N-NH ₃ afluente: 300 mg N/L					Concentração de N-NH ₃ afluente: 500 mg N/L		
Ciclo	01	02	03	04	05	01	02	03
$\frac{\text{N-NO}_2^-}{(\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)}$	89%	97%	98%	96%	97%	66,5%	88%	96%
mg CaCO_3 /mgN _{oxidado}	11,0	12,4	11,2	8,4	9,6	10,6	11,4	9,2

A média dos valores apresentados na tabela 26 é aproximadamente igual a 10,5 mg CaCO_3 / mgN_{oxidado}., portanto, um valor superior àquele calculado pela estequiometria (7,14 mg CaCO_3 . mg N⁻¹; ver Item 3.4.1). Esse fato pode ser justificado pela manutenção do pH em um valor ($\cong 8,3$) favorável a predominância do nitrito no conteúdo do reator, além do consumo da alcalinizante oriundo da reação de nitrificação.

A análise de custos comparativa para implantação de um sistema que vise a remoção do nitrogênio amoniacal via nitrito não pode negligenciar esse consumo adicional de alcalinizante, principalmente em sistemas operados para tratamento de águas residuárias com baixa capacidade de tamponamento.

5.3.2 RECUPERAÇÃO DE ALCALINIDADE DURANTE A DESNITRITAÇÃO:

Para análise da recuperação de alcalinidade durante a fase anóxica levou-se em consideração apenas os ciclos nos quais não houve inibição do processo de desnitrificação, ciclos: 02, 03, 04 e 05 da etapa realizada com concentração de nitrogênio amoniacal no afluente aproximadamente igual a 300 mg N/L. O valor médio de alcalinidade recuperada foi igual a 1,68 mg $\text{CaCO}_3/\text{mg N}_{\text{reduzido}}$, porém de acordo com os cálculos estequiométricos (ver Item 3.4.1) esperava-se uma recuperação de 3,57 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{mgN}^{-1}_{\text{reduzido}}$. Observando os perfis temporais de pH correspondentes aos ciclos analisados (Figuras: 46, 49, 52 e 55) constata-se que durante a etapa anóxica ocorre uma redução do pH proveniente da adição gradual da água residuária, tal fato, possivelmente, deve-se ao comportamento do fenol em meio aquoso (Figura 66).

O lançamento gradual da água residuária fenólica ao longo da etapa anóxica (alimentação com reação), associada à liberação de íons H^+ oriunda da dissociação do fenol em meio aquoso, certamente, contribuiu para o consumo daquela alcalinidade que foi recuperada durante a desnitrificação. Além disso antes do início da etapa anóxica descartava-se 5,0 litros de efluente nitritado (ver figura 11), cerca de 25% da massa de nitrito que não foi reduzida e portanto, não contribuiu para a recuperação da alcalinidade.

Figura 66: Dissociação do fenol em meio aquoso.

5.4 RELAÇÃO D.Q.O/N OBTIDA DURANTE A DESNITRITAÇÃO:

A realização das análises D.Q.O. pelo método do refluxo aberto (APHA, AWWA, WEF; 1998), apresentaram resultados erráticos ao longo da condução da pesquisa, apontados pelos valores bastantes discrepantes obtidos para relação fenol/D.Q.O. (> 6,0) daqueles de outros trabalhos (BETRAME, 1980; ALEM SOBRINHO et al., 1983; AUN, 2001; DOMBROSKI, 2003; SARFARAZ et al., 2004), nos quais essa relação foi próxima de 2,5 mg D.Q.O./mg fenol. Outras pesquisas utilizando água residuária sintética similar a utilizada na presente pesquisa (AUN, 2001; DOMBROSKI, 2003) já haviam apontado dificuldades na realização dessa determinação para alíquotas filtradas retiradas do conteúdo dos reatores.

A interferência de íons livres, da família dos halogênios, sofrendo oxidação e criando valores de D.Q.O. artificialmente superiores é reportada na literatura (APHA, AWWA, WEF, 1998). Usualmente essa interferência é causada por íons Cl^- e minimizada, com sucesso, pela adição de sulfato de mercúrio antes da etapa de digestão; porém a presença concomitante de amônia e íons Cl^- torna ineficaz a adição de sulfato de mercúrio e

resultam em valores de D.Q.O. superiores aos efetivamente existentes nas amostras. (KIM, 1989). Outro fator de desvio, nas determinações de D.Q.O., é a excessiva concentração de nitrito no meio líquido (APHA, AWWA, WEF, 1998; SU et al., 2001) nem sempre minimizada pela adição de ácido sulfâmico em excesso.

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

Utilizando os valores obtidos para relação fenol removido/ N-NO_2^- removido durante a etapa anóxica dos ciclos de tratamento que não apresentaram inibição do processo de desnitrificação, foi possível calcular, teoricamente, a relação $\text{mg D.Q.O.}_{\text{consumida}} / \text{mg N-NO}_2^- \text{ removido}$. Para a obtenção da relação fenol/D.Q.O. utilizada nos cálculos considerou-se a equação para D.Q.O. teórica de uma substância qualquer ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$): (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999).

Realizando os cálculos estequiométricos tem-se que a D.Q.O. teórica por grama da substância $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ é igual a:

$$\text{D.Q.O. (teórica)} = 8 (4x+y-2z) / (12x+y+16z) \text{ g D.Q.O. / g C}_x\text{H}_y\text{O}_z$$

Utilizando a fórmula do fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) obtém-se a relação: 1 g fenol = 2,4 g D.Q.O.

Tabela 27 - Dados para realização dos cálculos da relação D.Q.O./N teórica:

Ciclos	Nitrogênio amoniacal afluente = 200 mg N/L								Nitrogênio amoniacal afluente = 300 mg N/L			
	03	04	05	08	09	10	11	12	02	03	04	05
$\frac{N-NO_2^-}{(N-NO_2^- + N-NO_3^-)}$	83%	84%	97%	94%	99%	98%	95%	97%	97%	98%	96%	97%
Remoção de NOt na fase anóxica	95%	99%	97%	97%	100%	97%	99%	99%	99%	99%	99%	98%
Fenol removido N-NOt removido na etapa anóxica	2,2	2,6	3,4	2,6	3,0	2,2	2,3	2,6	3,1	2,9	2,5	3,0

Considerando os valores da tabela 27, o valor médio da relação fenol removido/N-NOx removido, durante a etapa anóxica os ciclos de tratamento, foi igual a 2,7 g fenol removido / g N-NOx removido, o que, respeitando a relação 2,4 g D.Q.O./ g fenol, resulta em uma relação $D.Q.O._{\text{removida}}/N-NOx_{\text{removido}} = 6,5$. Portanto, o valor obtido é cerca de 20% superior ao calculado estequiometricamente (Item 3.4.3), porém, é corroborado por outros pesquisadores ($D.Q.O._{\text{consumida}}/N_{\text{removido}} > 6,0$) como ideal para atingir altas eficiências de remoção biológica de nitrogênio, via nitrito. (RANDALL, BARNARD e STENSEL, 1995; CHOI et al., 2004). Além disso a relação $D.Q.O._{\text{removida}}/N_{\text{removido}} = 6,5$ quando comparada ao valor teórico de consumo de substrato para desnitrificação ($D.Q.O._{\text{consumida}}/N-NO_3^-_{\text{removido}} \cong 8,6$) representa uma economia de aproximadamente 25% na necessidade de fonte de carbono para o processo, embora a economia teórica esperada para desnitrificação seja igual a 40%.

5.5 INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DE NITROFENÓIS ATRAVÉS DO CONTATO ENTRE FENOL E NITRITO NO CONTEÚDO DO REATOR PILOTO.

Os resultados das análises (Tabela 28) acusaram a formação de 2 e 4 – nitrofenóis, mesmo quando as condições no conteúdo do reator ($\text{pH} \cong 8,3$ e $T \cong 25^\circ\text{C}.$) não favoreciam essa reação⁶. Recentemente, outras pesquisas também identificaram e quantificaram 2 e 4 - nitrofenóis em sistemas de tratamento de águas residuárias submetidos à temperatura ambiente ($\cong 23^\circ\text{C}.$), em ampla faixa de pH (2 a 10) e na presença ou ausência de luz. A formação de 2 – nitrofenol, através do contato entre fenol e nitrito, é imediata, enquanto a formação de 4 – nitrofenol ocorre a uma taxa mais lenta após um curto período de indução. (VIONE et al., 2002; PATNAIK e KHOURY, 2004).

Tabela 28 - Resultados das análises de compostos fenólicos:

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO	
	24 HORAS	36 HORAS
2 -NitroFenol	2,3 mg/L	1,43 mg/L
4 - Nitrofenol	2,2 mg/L	1,67 mg/L
2 - Metilfenol	0,014 mg/L	0,017 mg/L
4 - Metilfenol	0,007 mg/L	0,005 mg/L
2,4 - Diclorofenol	ND	ND
2,5-Diclorofenol	ND	ND
2,3 – Diclorofenol	ND	ND
2,6- Diclorofenol	ND	ND
2,3,5- Triclorofenol	ND	ND
2,3,4 -Triclorofenol	ND	ND
2,4,5 – Triclorofenol	ND	ND
2,4,6 – Triclorofenol	ND	ND
3,5 - Diclorofenol	ND	ND
2,3,6 – Triclorofenol	ND	ND
3,4 - Diclorofenol	ND	ND

ND – não detectado pelo método analítico empregado.

⁶ condições ácidas, baixas temperaturas ($T < 10^\circ\text{C}.$) ou foto-indução sob luz ultra-violeta.

A análise qualitativa apresenta indícios da existência no conteúdo do reator piloto de alguns compostos intermediários da biodegradação de compostos fenólicos como 4 – nitrocatecol, cujo acúmulo transiente já havia sido observado em culturas isoladas degradando fenol e *p*-nitrofenol. (CHO et al., 1998; THOMAS et al., 2002). Muitas classes de compostos fenólicos, a exemplo do fenol, *p*-nitrofenol, *o*-nitrofenol e *m*-nitrofenol são biodegradados apresentando o catecol como composto intermediário. (HEALY JR. e YOUNG, 1979; ZEYER e KEARNEY, 1984; CHO et al., 1998).

Ainda que exploratórias, a detecção de compostos fenólicos, nesse caso 2 e 4 – nitrofenóis, em concentrações significativas, demonstram a necessidade de avaliar-se a toxicidade do efluente final de sistemas de tratamento biológicos de águas residuárias ricas em compostos fenólicos e nitrogênio amoniacal, é importante avaliar, também, as condições de formação desses compostos em sistemas de tratamento, como as concentrações mínimas de N-NO_2^- e fenol, temperatura, possíveis catalisadores e faixa de pH que favoreceriam a reação.

5.6 INVESTIGAÇÃO DA APLICAÇÃO DO ETANOL COMO FONTE DE CARBONO ALTERNATIVA AO FENOL PARA DESNITRITAÇÃO:

Analizando a figura 11 (ver item 4.5.2) o descarte do sobrenadante foi realizado após o período aerado do ciclo de tratamento. Portanto, esse efluente, necessitava de um tratamento para redução da quantidade de N-NO_2^- ($\cong 25\%$ da massa de nitrogênio oxidado) antes do descarte. Realizaram-se, então, testes exploratórios com etanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$) como fonte de carbono utilizando a própria biomassa aclimatada ao fenol, apenas com a finalidade de verificar a adequação dessa fonte de carbono complementar. Outra possibilidade seria a oxidação dessa quantidade de N-NO_2^- até N-NO_3^- antes do descarte.

Para realização desses testes, foram utilizados 5 litros do sobrenadante descartado após a etapa aeróbia dos ciclos realizados com concentração afluente igual a 500 mg N/L. Mantido sob refrigeração a 4°C. e adicionado em 15 litros de lodo biológico, contando com a diluição para evitar a inibição causada por elevadas concentrações de N-NO_2^- . Os testes com etanol só foram realizados após o término da etapa de pesquisa da utilização de fenol como fonte de carbono para "desnitritação".

A dosagem de etanol foi igual a duas vezes o valor requerido pelos cálculos estequiométricos. Tal procedimento evitaria uma limitação da fonte de carbono para redução do nitrogênio oxidado.

Portanto, os cálculos estequiométricos resultam em uma relação igual a 1,1 mg etanol / mg N-NO_2^- , a dosagem foi igual a 2,2 mg etanol / mg N-NO_2^- .

A figura 67 apresenta os perfis calculados como a média das concentrações dos três testes realizados, a figura 68 apresenta os perfis médios de pH e Redox monitorados durante os testes.

Figura 67: Perfis das concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- , calculadas como a média de três testes anóxicos utilizando etanol como fonte de carbono para "desnitritação". ($T \cong 25^\circ\text{C}$.);

Figura 68: Perfis dos valores médios de pH e Redox de três testes anóxicos utilizando etanol como fonte de carbono para "desnitrificação". ($T \cong 25^{\circ}\text{C}.$);

O caráter exploratório desses testes permite afirmar, apenas, que o etanol pode ser utilizado como fonte de carbono para desnitrificação alternativa ao fenol, sem a necessidade de um inóculo específico, nem a observação de fase de adaptação, uma vez que as eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal oxidado foram próximas de 100%, com a mesma biomassa aclimatada a elevadas concentrações de fenol (1.000 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$). Tal fato, provavelmente, deve-se ao caráter de fácil assimilação do etanol pelos microrganismos heterotróficos, em cerca de quatro horas as concentrações de N-NOx, no conteúdo do reator, eram próximas de 3,0 mg N-NOx/L, conforme constatado na figura 67.

Esse excelente desempenho também ficou refletido no comportamento das curvas de potencial oxi-redução e pH, monitorados durante os testes. A curva de potencial redox apresentou um perfil similar a outros sistemas desnitrificantes eficientes, com valor final negativo (- 87,7 mV), evidenciando a baixa concentração iônica do meio (CASTELLÓ et al., 2002; CECIL, 2003; ARIMA, 2005).

6. CONCLUSÕES:

A presente pesquisa permitiu concluir que:

- Para concentrações afluentes da ordem de 200; 300 e 500 mg N/L, as condições para predominância do nitrito, como forma oxidada do nitrogênio, no conteúdo do reator piloto (20 litros) operado em bateladas sequenciais foram: valor do pH $\cong$ 8,3 associado à extensão do período aeróbio do ciclo de tratamento que garantisse uma concentração mínima de amônia livre ($> 0,3$ mg NH_3/L) na massa líquida do reator ao final da etapa aeróbia. Com estas condições, a relação $\text{N-NO}_2^- / (\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$ ao longo da pesquisa variou entre 89 e 99%.
- Concentrações de amônia livre da ordem de 16 mg NH_3/L e de ácido nitroso livre entre 0,001 e 0,009 HNO_2/L no conteúdo do reator piloto não inibiram a oxidação do nitrogênio amoniacal.
- Mantendo uma concentração de 1,0 mg O_2/L durante a etapa aeróbia, as remoções de N-NH_3 variaram entre: 89 e 98% com concentrações no afluente próximas a 200 mg N/L ao longo de nove ciclos de remoção; 95 e 98% para concentrações no afluente da ordem de 300 mg N/L durante a realização de cinco ciclos de tratamento e 95 e 97% com concentrações no afluente próximas a 500 mg N/L, no decorrer de três ciclos de tratamento. Para temperaturas entre 23,5 e 33°C. e concentrações de sólidos em suspensão voláteis no conteúdo do reator piloto entre 2.175 e 3.420 mg SSV/L, as taxas específicas de nitrificação variaram entre 0,01 e 0,05 kg $\text{N-NO}_2^-/\text{kg SSV.dia}$.

- Fenol, em concentrações no afluente próximas a 1.000 mg C_6H_5OH/L , mostrou-se adequado como única fonte de carbono para remoção de nitrogênio, via nitrito, para concentrações afluentes da ordem de 200 e 300 mg N/L , com alimentação contínua ao longo de parte da etapa anóxica. As eficiências de remoção do nitrogênio oxidado variaram entre 97 e 100%, utilizando taxas de aplicação volumétricas próximas a 0,03 kg fenol / m^3 .hora.. As taxas de desnitrificação específicas variaram entre 0,01 e 0,05 kg $N-NO_2^-$ / kg SSV .dia; a relação alimento/microrganismo (A/M) esteve compreendida entre 0,06 e 0,13 kg fenol / kg SSV. dia.
- As eficiências de remoção de fenol ao longo da etapa anóxica variaram entre 37 e 67%, resultando em valores entre 2,1 e 3,2 g fenol removido/g $N-NO_x$ removido, correspondendo teoricamente a um valor médio para relação DQO/N, efetivamente consumida durante a etapa anóxica, igual a 6,5 $D.Q.O._{removida}/N-NO_x_{removido}$. Este valor quando comparado ao valor teórico de consumo de substrato para desnitrificação ($D.Q.O._{consumida}/N-NO_3^-_{removido} \cong 8,6$) representa uma economia de aproximadamente 25% na necessidade de fonte de carbono para o processo, ainda que a economia teórica esperada fosse igual a 40%.
- Concentrações iguais ou superiores a 80 mg $N-NO_2^-/L$ no conteúdo do reator piloto inviabilizaram a utilização do fenol (1.000 mg C_6H_5OH/L no afluente) como fonte de carbono para os microrganismos heterotróficos, durante a etapa anóxica. Para valor da relação alimento/microrganismos igual a 0,06 kg fenol / kg SSV. dia, taxas de aplicação volumétricas da ordem de 0,07 kg fenol / m^3 .hora também inibiram a ocorrência da desnitrificação no conteúdo do reator piloto.

- Investigações exploratórias da formação de nitrofenóis no conteúdo do reator piloto durante a etapa com concentração no afluente próxima a 500 mg N/L, revelaram a formação de 2 e 4 – nitrofenol em concentrações significativas ($\cong 4,5$ mg/L para 24 horas e 3,0 mg/L para 36 horas de contato entre o N-NO_2^- e fenol) ainda que as condições na massa líquida do reator biológico ($\text{pH} \cong 8,3$ e temperatura $\cong 25^\circ\text{C}.$) não favorecessem essa reação.

7. SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS:

Para futuras pesquisas visando a remoção biológica do nitrogênio amoniacal utilizando fenol como fonte de carbono em etapa anóxica, recomenda-se:

- Observar as condições para predominância do nitrito como nitrogênio oxidado, em sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias, à temperaturas inferiores a 20°C no conteúdo do reator.
- Estudar a tratabilidade de águas residuárias ricas em fenol e nitrogênio amoniacal, utilizando sistemas biológicos de tratamento com biomassa aderida.
- Uma melhor investigação das condições de formação e remoção de nitrofenóis em sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias, a exemplo de águas residuárias das unidades de destilação do carvão em indústrias siderúrgicas, inclusive com realização de ensaios de toxicidade e toxidez.
- A obtenção de parâmetros cinéticos para degradação do fenol em meio anóxico, tanto para culturas isoladas, quanto para culturas mistas, cultivadas em suspensão na massa líquida ou imobilizadas em meio suporte, pode ajudar na definição de parâmetros de projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELING, U.; SEYFRIED, C. F. Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater. Nitrogen removal via nitrite. **Water Science and Technology**, Londres, v. 26, n. 5-6, p. 1007 - 1015, 1992.

AKERMAN, A. **Feasibility of nitrate-shunt (nitrification) on landfill leachate..** Tese (Mestrado) – Instituto de Tecnologia, Universidade de Lund. Lund (Suécia), 2005. Disponível em: <http://www.sysav.se/upload/ovright>. Acesso em: 14 de set. de 2005.

ALEM SOBRINHO, P.; GARCIA JÚNIOR, A. D.; RODENAS, M. DE L. A. Tratamento de águas residuárias com elevadas concentrações de fenóis pelo processo de lodos ativados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 12. Balneário Camboriú, 1983. **Anais**. p. 7,1 – 7,13.

ALMEIDA, J. S.; JÚLIO, S. M.; REIS, M. A. M.; CARRONDO, M. J. T. Nitrite inhibition of denitrification by *Pseudomonas fluorescens*. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 46, n. 3, p. 194 – 201, 1995.

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

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20.ed., Washington, 1998.

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.

ANTHONY, R. M.; BREIMHURST, L. H. Determining maximum influent concentrations of priority pollutants for treatment plants. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 53, n. 10, p. 1457-1468, out. 1981.

ARIMA, G. A. **Otimização de reator seqüencial em batelada para remoção biológica de carbono e nitrogênio com controle difuso**. 2005. 182p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ARORA, M. L.; BARTH, E. F.; UMPHRES, M. B. Technology evaluation of sequencing batch reactors. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 57, n. 8, p. 867-875, aug. 1985.

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.

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.

BAUMANN, B.; VAN DER MEER, J. R.; SNOZZI, M.; ZEHNDER, J. B. Inhibition of denitrification activity but not of mRNA induction in *Paracoccus denitrificans* by nitrite at a suboptimal pH. **Antonie van Leeuwenhoek**. v.72 p. 183–189, 1997.

BECCARI, M.; PASSINO, M.; RAMADORI, R.; TANDOI, V. Kinetics of dissimilatory of nitrate and nitrite reduction in suspended growth culture. **Journal of WPCF**, v. 55, p. 58 – 69, 1983.

BLACKALL, L. L. A summary of recent microbial discoveries in biological nutrient removal from wastewater. **Biodegradation**, v. 10, n. 3, p. 29 – 31, 2000.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo, ABES, 1993.

BRASIL. 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.

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.

CASTELLÓ, E.; GHISLIERI, D.; ONO, A.; BORZACCONI, L. Optimización del funcionamiento de un SBR para la remoción de materia orgánica y nutrientes. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIARÍA SANITARIA Y AMBIENTAL. 28., 2002. Cancún. México.

CECIL, D. Controlling nitrogen removal using redox and ammonium sensors. **Water Science and Technology**, Londres v. 47, n. 11, p. 109– 114, 2003.

CHANG, Y. J.; NISHIO, N.; NAGAI, S. Characteristics of granular methanogenic sludge grown on phenol synthetic medium and methanogenic fermentation of phenolic wastewater in a UASB reactor. **Journal Fermentation Bioengineering**, v. 79, n. 4, p. 348 – 353, 1995.

CHEN, M.; KIM, J-H; KISHIDA, N.; NISHIMURA, O.; SUDO, R. Enhanced nitrogen removal using C/N load adjustment and real-time control strategy in sequencing batch reactors for swine wastewater treatment. **Water Science and Technology**, Londres v. 49, n. 5-6, p. 309 – 314, 2004.

CHO, Y-G; YOON, J-H; PARK, Y-H; LEE, S-T. Simultaneous degradation of p-nitrophenol and phenol by a newly isolated *Nocardioide* sp. **Journal of genetic applied microbiology**. v. 44, p. 303 – 309, 1998.

CHOI, E.; YUN, Z.; CHUNG, T. H. Strong nitrogenous and agro-wastewater: current technological overview and future direction. **Water Science and Technology**, Londres v. 49, n. 5-6, p. 1– 5, 2004.

CHUNG, J.; BAE, W. Nitrite reduction by a mixed culture under conditions relevant to shortcut biological nitrogen removal. **Biodegradation**, v. 13, p. 163–170, 2002.

COLLINS, G. ; FOY, C.; MCHUGH, S.; MAHONY, T.; O'FLAHERTY V. Anaerobic biological treatment of phenolic wastewater at 15-18°C. **Water Research**, Oxford, v. 39, n. 08, p. 1614 - 1620, 2005.

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

DAIMS, H. Novel Nitrospira-like bacteria as dominant nitrite-oxidizers in biofilms from wastewater treatment plants: diversity and *in-situ* physiology. **Water Science and Technology**, Londres, v. 41, n. 4-5, p. 85– 90, 2000.

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

DOMBROSKI, S. A. G. **Nitrificação e desnitrificação de água residuária de coqueria utilizando fonte interna de carbono.** 2003. 420p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

DWYER, D. F.; KRUMME, M. L.; BOYD, A. S.; TIEDJE J. M. Kinetics of Phenol biodegradation by an immobilized methanogenic consortium. **Applied Environment Microbiology**. v.46, n.1, p. 50 – 54, July., 1983.

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.

FANG, H. H. P.; CHEN, T.; LI Y. Y.; CHUI, H. K. Degradation of Phenol in wastewater in a Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor. **Water Research**, Oxford, v. 30, n. 6, p. 1353 - 1360, 1996.

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.

FURUMAI, H.; TAGUI, H.; TUJITA, K. Effects of pH and alkalinity on sulfur denitrification in a biological granular filter. **Water Science and Technology**, Londres, v. 34, n. 1 - 2, p. 355 - 362, 1996.

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

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.

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

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.

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 influece 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.

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**, Oxford, v. 24, n. 3, p. 297 - 302, 1990.

HEALY, JR. J. B; YOUNG, L. Y. Catechol and phenol degradation by a methanogenic population of bacteria. **Applied Environment Microbiology**. v.35, n.1, p. 216 – 218, Jan., 1978.

HEALY, JR. J. B; YOUNG, L. Y. Anaerobic biodegradation of eleven aromatic compounds to Methane. **Applied Environment Microbiology**. v.38, n.1, p. 84–89, July, 1979.

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

HOCKENBURY, M. R.; GRADY JR., C. P. L. Inhibition of nitrification-effects of selected organic compounds. **Journal WPCF**, p. 769 – 777, May, 1977.

HOLUB, W.; PRZYTOCKA-JUSIAK, M.; BLASZCZYK, M.; MYCIELSKI, R. Nitrite as agent selecting anaerobic phenol degrading microflora in petroleum refining sediments. **Water Research**, v. 34, n. 4, p. 1354 – 1358, 2000.

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

HWANG, I. S.; MIN, K. S.; CHOI, E.; YUN, Z. Nitrogen removal from piggery waste using the combined SHARON and ANAMMOX process. **Water Science and Technology**, Londres, v. 52, n. 10-11, p. 487 – 494, 2005.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**. . Disponível em < <http://www.iarc.fr> > Acesso em: 06 jul. 2005.

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

JETTEN M. S. M.; STROUS, M.; VAN DE PAS-SCHOONEN, K. T.; SCHALK, J.; VAN DONGEN, G. J. M. U.; VAN DE GRAAF, A. A.; LOGEMANN, S.; MUYZER, G.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; KUENEN G. J. The anaerobic oxidation of ammonium. **Microbiology Reviews**, v. 22, n. 5, p. 421 – 437, 1999.

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.

KAMIYAMA, H. Lodo ativado por batelada (LAB): suas vantagens no tratamento de esgotos em comunidades de médio e pequeno porte (Parte 1). **Revista do DAE**, v.46, n.157, out/dez. 1988.

KIBRET, M.; SOMITSCH, W.; ROBRA, K. H. Characterization of a phenol degrading mixed population by enzyme assay. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 4, p. 1127 - 1134, 2000.

KIKUGAWA, K.; KATO, T. Formation of a mutagenic diazoquinone by interaction of phenol with nitrite. **Food Chemical Toxicology**, v. 26, n. 3, p. 209-214, 1988.

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, J. H.; CHEN, M; KISHIDA, N.; SUDO, R. Integrated real-time control strategy for nitrogen removal in swine wastewater treatment using sequencing batch reactors. **Water Research**, Oxford, v. 38, n. 8, p. 3340 - 3348, 2004.

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

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.

KULKARNI, M.; CHAUDHARI, A. Biodegradation of *p* – nitrophenol by *Pseudomonas putida*. **Bioresource Technology**. n. 97, p. 982 – 988, 2006.

KUMARAN, P.; PARUCHURI, L. Y. Kinetics of phenol biotransformation. **Water Research**, Oxford, v. 31, n. 1, p. 11 - 22, 1997.

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.

LAY, J. J.; CHENG, S.S. Influence of hydraulic loading rate on UASB reactor treating phenolic wastewater. **Journal Environmental Engineering**. v. 124. n. 9, p. 829 – 837, 1998.

LEE, D. S.; JEON, C. O.; PARK, J. M. Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in sequencing batch reactor using single sludge system. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 16, p. 3968 - 3976, 2001.

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.

LESLEY, A. R.; KUENEN, J. G. Aerobic denitrification: a controversy revived. **Archives of Microbiology**, Delft, v. 139, p. 351-354, 1984.

LI, P. H. Y.; RODDICK, F. A.; HOBDAV, M. D. Bioregeneration involving a Coal-based adsorbent used for removing nitrophenol from water. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 73, p. 405 – 413, 1998.

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.

LLOYD, D; BODDY, L; DAVIES, K. J. P. Persistence of bacterial denitrification capacity under aerobic conditions: The rule rather than the exception. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 45, n. 3, p. 185-190, 1987.

MAURET, M. P. E.; PUECH-COSTES, E.; MAURETTE, M. T.; BAPTISTE, P. Application of experimental research methodology to the study of nitrification in mixed culture. **Water Science and technology**, Londres, v. 34, n. 01, p. 245-252, 1996.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Brock Biology of Microorganisms**. 8^a edição. New Jersey. Prentice Hall, 1997.

MEHROTRA, I.; KUMAR, P.; GALI, V. Treatment of phenolic wastewater using UASB reactor. In: NATIONAL CONFERENCE ON BIOLOGICAL TREATMENT OF WASTEWATER AND WASTE AIR, Trinvadrum, India, 2003.

METCALF & EDDY INC. **Wastewater engineering: Treatment and Reuse**. Revisão de George Tchobanoglous, Franklin Burton e David Stensel. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

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

MORITA, D. M.; LEITE, J. V.; DA COSTA, A. J. M.; FERRARESI, G. N.; ALEM SOBRINHO, P. Avaliação da toxicidade do fenol ao tratamento biológico de águas residuárias de coqueria pelo método "fed-batch reactor" modificado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19., Foz do Iguaçu, 1997. **Anais.** p. 187 – 199.

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.

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

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 Ecology**, v.16, p.177-84, 1995.

MULDER, J. W.; VAN KEMPEN, R. N-removal by SHARON. **Water Quality International**, v. 2, p. 30 – 31, 1997.

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

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.

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

PENG, Y.; MA, Y.; WANG, S.; WANG, X. Fuzzy control of nitrogen removal in predenitrification process using ORP. **Water Science and Technology**, Londres, v. 52, n. 12, p. 161 – 171, 2005.

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.

PLISSON-SAUNE, S.; CAPDEVILLE, B.; MAURET, M.; DEGUIN, A.; BAPTISTE, P. Real-time control of nitrogen removal using three ORP bending-points: signification, control strategy and results. **Water Science and Technology**, Londres, v. 33, n. 1, p. 275 – 280, 1996.

POCHANA, K.; KELLER, J. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND). **Water Science and Technology**, Vol. 39, no. 6, pp. 61-68, 1999

POLLICE, A.; TANDOI, V.; LESTINGI, C. Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. **Water Research**, v.36, p.2541-46, 2002.

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

PUZNAVA, N.; PAYRAUDEAU, M.; THORNBERG, D. Simultaneous nitrification and denitrification in biofilters with real time aeration control. **Water Science and Technology**, Londres, v. 43, n. 1, p. 269 – 276, 2001.

RANDALL, C. W. The environmental, economic and societal consequences of inadequate nitrogen pollution controls. **Water Science and Technology**, Londres, v. 49, n. 5-6, p. 23 - 33, 2004.

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**, Vol 19, No 2, p. 195–198, Fev. 1997.

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

SANTOS, S. G. **Utilização de Metanol, Etanol e Metano como doadores de elétrons para a desnitrificação**. 2003. Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2003.

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.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente. Resolução SMA-3 de 22 de fevereiro de 2000. Implementa o controle ecotoxicológico de efluentes líquidos do Estado de São Paulo. **Gabinete do Secretário**, São Paulo, 22 de fev. 2000.

SARFARAZ, S.; THOMAS S.; TEWARI, U. K.; IYENGAR, L. Anoxic treatment of phenolic wastewater in sequencing batch reactor. **Water Research**, Oxford, v. 38, n. 4, p. 965 - 971, 2004.

SAUTER, L. J.; ALLEMAN, J. E. A streamlined approach to biological nitrogen removal. **Journal of Environmental Engineering**. p. 296 – 306, 1980.

SAWYER, C. N.; Mc CARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for environmental engineering**. 4 ed. New-York: McGraw-Hill, 1994.

SIJBESMA, W. F. H.; ALMEIDA, J. S.; REIS M. A. M.; SANTOS, H. Metabolic engineering and cell physiology uncoupling effect of nitrite during denitrification by *Pseudomonas Fluorescens*. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 52, n. 01, p. 176 – 182, 2000.

SOGAME, S.; AKIYAMA, M.; HONDA, T.; HASEGAWA, T. Application of biological denitrification method for cokeoven wastewater treatment. **Journal of the Iron and Steel Institute of Japan**, v 82, n 5, p. 447-452, May, 1996.

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.

STUVEN, R.; BOCK, E. Nitrification and denitrification as a source for NO and NO₂ production in high-strength wastewater. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 8, p. 1905 - 1914, 2001.

SU, J.-J.; LIU, B.-Y.; CHANG, Y.-C. Identifying an interfering factor on chemical oxygen demand (COD) determination in piggery wastewater and eliminating the factor by an indigenous *Pseudomonas stutzeri* strain. **Letters in Applied Microbiology**, n. 33, p. 440 – 444, 2001.

SUESCUN, J.; OSTOLAZA, X.; GARCIA-SANZ, M.; AYESA, E. Real-time strategies for predenitrification-nitrification control activated sludge plants biodegradation control. **Water Science and Technology**, Londres, v. 43, n. 1, p. 209 – 216, 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.

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, out. 1981.

TAY, J. H.; HE, Y. X.; YAN, Y. G. Improved anaerobic degradation of phenol with supplemental glucose. **Journal Environmental Engineering**, v. 127, n.1, p. 38 – 45, 2001.

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**, Londres, v. 52, n. 4, p. 47 – 54, 2005.

THOMAS, S.; SARFARAZ, S.; MISHRA, L. C.; IYENGAR, L. Degradation of phenol and phenolic compounds by a defined denitrifying bacterial culture. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**. n. 18, p. 57 – 63, 2002.

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.

TURNEY, T. A.; WRIGHT, G. A. Nitrous acid and nitrosation. **Chemical Reviews**, v. 59, n. 3 p. 497 – 513, 1959.

UNITED STATES DEPARTMENT OF LABOR; OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION. **Limits for air contaminants**. Disponível em < <http://www.osha.gov>> Acesso em: 06 jul. 2005.

UNITED STATES ENVIRONMENT PROTECT AGENCY. **Toxicological review of phenol**. Washington, D.C., set. 2002. Disponível em: < <http://www.usepa.gov/iris>>. Acesso em 06 jul. 2005.

UNITED STATES ENVIRONMENT PROTECT AGENCY. **Phenol analisys in water.** Washington, D.C. Disponível em: < <http://www.usepa.gov/sw-846/main.htm>. Acesso em 16 abr. 2006.

UYGUR, A.; KARGI, F. Phenol inhibition of biological nutrient removal in a four-step sequencing batch reactor. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 2123 – 2128, 2004.

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, 1998.

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.; TEN HAVE, C. C. R.; MEIJER, S. C. F.; MULDER, J. W.; DUIN, J. O. J; UIJTERLINDE, C. A.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. SHARON process evaluated for improved wastewater treatment plant nitrogen effluent quality. **Water Science and Technology**, Londres, v. 52, n. 4, p. 55 – 62, 2005.

VEERESH G.S., KUMAR P.; MEHROTRA I. Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review. **Water Research**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 154 - 170, Jan. 2005.

VERSTRAETE W.; VANSTAEN, H.; VOETS, J. P. Adaptation to nitrification of activated sludge systems treating highly nitrogenous waters. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 49, p. 1604-1608, 1977.

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

VILLAS BÔAS, D. M. **Bactérias degradadoras de fenol em sistemas de lodos ativados**. São Paulo, 1998. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

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. 04, p. 669 – 676, 2002.

VOLCKE, E. I. P.; VAN HULLE, S. W. H.; DONCKELS, B. M. R.; VAN LOOSDRECHT M. C. M.; VANROLLEGHEM, P. A. Coupling the SHARON process with Anammox: Model-based scenario analysis with focus on operating costs. **Water Science and Technology**, Londres, v. 52, n. 4, p. 107 – 115, 2005.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: lodos ativados**. 2ª edição. Belo Horizonte: DESA, UFMG, 2002. 4v.

WANG, B.; HE, S.; WANG, L.; SHUO, L. Simultaneous nitrification and de-nitrification in MBR. **Water Science and Technology**, Londres, v. 52, n. 10, p. 435 – 442, 2005.

WANG, J-H; BALTZIS, B. C.; LEWANDOWSKI, G. A. Fundamental denitrification kinetics studies with *Pseudomona denitrificans*. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 47, n. 1, p. 26 – 41, 1995.

WANG, S. Y.; GAO, D. W.; PENG, Y. Z.; YANG, Q. Nitrification-denitrification via nitrite for nitrogen removal from high nitrogen soybean wastewater with on-line fuzzy control. **Water Science and Technology**, Londres, v. 49, n. 5 - 6, p. 121 – 127, 2004.

WONG-CHONG, G. M.; LOEHR, R. C. Kinetics of microbial nitrification. Nitrite-nitrogen oxidation. **Water Research**, Oxford, v. 12, n. 8, p. 605 - 609, 1978.

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**, Londres, v. 49, n. 5 – 6, p. 57 – 64, 2004.

YAMAGISHI, T.; LEITE, J.; UEDA, S.; YAMAGUCHI, F.; SUWA, Y.. Simultaneous removal of phenol and ammonia by an activated sludge process with cross-flow filtration. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 13, p. 3089-3096, 2001.

YANG, L.; ALLEMAN, J. E. Investigation of batchwise nitrite build-up by an enriched nitrification culture. **Water Science and Technology**, Londres, v. 26, n. 5-6, p. 997-1005, 1992.

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.

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**, Oxford, v. 28, n. 3, p. 701-7046, 1994.

YIBO, W.; MIN, Z.; YI, Q. Biological treatment of coke-plant wastewater for COD and NH₃-N removal. **Water Science and Technology**, Londres, v. 23, n. 10 - 12, 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.

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.

ZEYER, J.; KEARNEY, P. C. Degradation of o-Nitrophenol and m -Nitrophenol by a *Pseudomonas putida*. **Journal of agricultural food chemistry**. v. 32, p. 238 – 242, 1984.

ANEXO A – Fotos do sistema de lodos ativados em escala piloto (volume útil de 20 litros) operado durante a presente pesquisa em bateladas sequenciais, instalado no Laboratório de Saneamento da Escola Politécnica da USP.

ANEXO B – Concentrações de N-NH₃, fenol, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻, NH₃ e HNO₂ no conteúdo do reator piloto ao longo dos ciclos de tratamento.

ANEXO B1 – Etapa 01 – Concentração no afluente em torno de 200 mg N/L

Etapa 01 - Ciclo 01

Q alim. - 2,6 mL/min

Concentração de N-NH₃ afluente - 197 mg N/L

Concentração de Fenol afluente - 986 mg C₆H₅OH/L

	Aerado						Anóxico					
							Alimentação					
Horas do ciclo	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33
mg N-NO ₂ -/L	0	6,3	8,9	9,1	13,0	24,6	22,5	19,6	11,5	7,1	3,0	0,0
mg N-NO ₃ -/L	0	2,1	2,0	1,6	2,8	2,8	1,9	1,4	0,9	0	0	0
mg C ₆ H ₅ OH/L	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	10,6	22,2	36,1	27,3	10,6	21,4
mg N-NH ₃ /L	26,7	22,8	22,2	18,3	4,8	0	0	0	0	0	0	0
mg NH ₃ /L	0,0	3,9	3,7	3,1	0,8	0,0						
mg HNO ₂ /L	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002						
Fenol aplicado	0						29,8	57,9	84,4	109,4	133,1	

Etapa 01 - Ciclo02

Q alim. - 2,5 mL/min

Concentração de N-NH₃ afluente - 203 mg N/L

Concentração de Fenol afluente - 1024 mg C₆H₅OH/L

	Aerado						Anóxico					
							Alimentação					
Horas do ciclo	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33
mg N-NO ₂ -/L	0	4,6	12,6	18,8	24,6	20,2	22,8	13,9	5,8	0,0	0,0	0,0
mg N-NO ₃ -/L	0	1,1	3,1	5,1	7,0	11,2	3,3	2,1	0,4	0,3	0	0
mg C ₆ H ₅ OH/L	23,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	32,9	23,0	16,9	13,0	28,3
mg N-NH ₃ /L	26,8	21,4	17,6	10,9	4,8	2,2	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
mg NH ₃ /L	4,4	3,5	2,9	1,8	0,8	0,4						
mg HNO ₂ /L	0,000	0,001	0,002	0,003	0,005	0,007						
Fenol aplicado	0						29,8	58,0	84,6	109,7	133,6	

Etapa 01 - Ciclo 03

Q alim. - 8,0 mL/min

Concentração de N-NH₃ afluente - 207 mg N/L

Concentração de Fenol afluente - 973 mg C₆H₅OH/L

	Aerado						Anóxico			
							Alimentação			
Horas do ciclo	0	3	6	9	12	15	18	21	24	25
mg N-NO ₂ -/L	0	2,9	6,3	12,0	28,4	40,8	24,2	11,3	6,3	1,9
mg N-NO ₃ -/L	0	1,6	2,4	3,3	6,2	8,2	9,8	2,3	0,6	0,8
mg C ₆ H ₅ OH/L	32,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	27,9	45,8	91,0	139,0
mg N-NH ₃ /L	48,3	29,7	20,5	9,5	3,5	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
mg NH ₃ /L	8,1	5,0	3,4	1,6	0,6	0,4				
mg HNO ₂ /L	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001				
Fenol aplicado	0						85,2	156,7	217,6	235,9

Etapa 01 - Ciclo 04

Q alim. - 8,3 mL/min

Concentração de N-NH₃ afluente - 189 mg N/LConcentração de Fenol afluente - 1012 mg C₆H₅OH/L

	Aerado						Anóxico			
							Alimentação			
Horas do ciclo	0	3	6	9	12	15	18	21	24	25
mg N-NO ₂ -/L	0	3,3	7,0	10,5	31,0	38,4	18,5	7,9	2,0	0,0
mg N-NO ₃ -/L	0,1	1,0	3,0	2,9	4,0	7,2	2,9	1,0	0,9	0,5
mg C ₆ H ₅ OH/L	40,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	29,2	62,3	86,0	137,0
mg N-NH ₃ /L	42,7	34,7	22,0	18,4	2,6	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
mg NH ₃ /L	7,1	5,8	3,6	3,1	0,4	0,3				
mg HNO ₂ /L	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001				
Fenol aplicado						0	91,7	168,1	232,8	252,2

Etapa 01 - Ciclo 05

Q alim. - 8,1 mL/min

Concentração de N-NH₃ afluente - 198 mg N/LConcentração de Fenol afluente - 981 mg C₆H₅OH/L

	Aerado				Anóxico			
					Alimentação			
Horas do ciclo	0	3	6	10	12	15	18	20
mg N-NO ₂ -/L	0,8	3,1	9,8	32,6	21,7	7,5	0,2	0,0
mg N-NO ₃ -/L	1,4	1,5	1,2	0,9	3,0	1,2	0,8	0,9
mg C ₆ H ₅ OH/L	47,6	0,1	0,1	0,0	54,5	61,3	94,0	126,0
mg N-NH ₃ /L	36,9	20,9	17,6	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
mg NH ₃ /L	6,1	3,5	2,9	0,5				
mg HNO ₂ /L	0,000	0,000	0,000	0,001				
Fenol aplicado				0	59,7	136,8	201,9	240,1

Etapa 01 - Ciclo 06

Q alim. - 16,0 mL/min

Concentração de N-NH₃ afluente - 208 mg N/LConcentração de Fenol afluente - 994 mg C₆H₅OH/L

	Aerado				Anóxico			
					Alimentação			
Horas do ciclo	0	3	6	10	12	15	18	20
mg N-NO ₂ -/L	2,4	5,5	14,1	36,4	28,4	20,6	18,3	18,5
mg N-NO ₃ -/L	0,9	1,3	3,9	3,7	3,0	0,8	0,9	0,9
mg C ₆ H ₅ OH/L	38,7	0,0	0,0	0,0	31,7	162,0	166,0	163,0
mg N-NH ₃ /L	42,5	32,7	11,5	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
mg NH ₃ /L	7,0	5,4	1,9	0,4				
mg HNO ₂ /L	0,000	0,000	0,000	0,001				
Fenol aplicado				0	59,6	136,7		

Etapa 01 - Ciclo 07

Q alim. - 16,0 mL/min

Concentração de N-NH₃ afluente -

204 mg N/L

Concentração de Fenol afluente -

1011 mg C₆H₅OH/L

	Aerado				Anóxico			
					Alimentação			
Horas do ciclo	0	3	6	10	12	15	18	20
mg N-NO ₂ -/L	0	0	16,6	37,1	28,2	27,2	25,3	27,0
mg N-NO ₃ -/L	0,6	0,2	1,6	1,0	0,8	1,0	0,9	1,1
mg C ₆ H ₅ OH/L	154,6	71,6	0,0	0,0	34,6	179,0	182,0	185,8
mg N-NH ₃ /L	41,7	29,4	11,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
mg NH ₃ /L	6,9	4,9	1,9	0,3				
mg HNO ₂ /L	0,000	0,000	0,001	0,001				
Fenol aplicado	0				117,3	249,7		

Etapa 01 - Ciclo 08

Q alim. - 8,0 mL/min

Concentração de N-NH₃ afluente -

206 mg N/L

Concentração de Fenol afluente -

984 mg C₆H₅OH/L

	Aerado				Anóxico			
					Alimentação			
Horas do ciclo	0	3	6	10	12	15	18	20
mg N-NO ₂ -/L	0,2	12,5	15,2	34,6	20,6	9,8	1,8	0,4
mg N-NO ₃ -/L	0,5	1,3	2,0	2,1	2,1	1,8	0,8	0,8
mg C ₆ H ₅ OH/L	94,3	1,7	0,0	0,0	50,4	43,5	66,0	149,0
mg N-NH ₃ /L	36,4	27,3	15,2	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
mg NH ₃ /L	6,0	4,5	2,5	0,4				
mg HNO ₂ /L	0,000	0,000	0,000	0,001				
Fenol aplicado	0				59,2	135,7	200,6	238,5

Etapa 01 - Ciclo 09

Q alim. - 8,1 mL/min

Concentração de N-NH₃ afluente -

207 mg N/L

Concentração de Fenol afluente -

1.016 mg C₆H₅OH/L

	Aerado				Anóxico			
					Alimentação			
Horas do ciclo	0	3	6	10	12	15	18	20
mg N-NO ₂ -/L	2,3	5,0	10,2	34,0	22,9	16,9	5,5	0,0
mg N-NO ₃ -/L	0,1	0,3	0,3	0,4	0,2	0,0	0	0
mg C ₆ H ₅ OH/L	0,0	0,0	0,0	0,0	38,2	64,0	83,0	147,0
mg N-NH ₃ /L	36,3	26,7	12,4	2,2	0,6	0,6	0,6	0,6
mg NH ₃ /L	6,0	4,4	2,1	0,4				
mg HNO ₂ /L	0,000	0,000	0,000	0,001				
Fenol aplicado	0,0				61,1	140,1	207,1	246,3

Etapa 01 - Ciclo 10

Q alim. - 8,0 mL/min

Concentração de N-NH₃ afluente -

209 mg N/L

Concentração de Fenol afluente -

981 mg C₆H₅OH/L

	Aerado				Anóxico			
	Alimentação							
Horas do ciclo	0	3	6	10	12	15	18	20
mg N-NO ₂ -/L	1,5	5,2	22,8	43,9	44,3	17,4	9,1	0,9
mg N-NO ₃ -/L	0,0	0,0	0,7	1,1	1,3	0,8	0,4	0,3
mg C ₆ H ₅ OH/L	68,7	0,0	0,0	0,0	46,5	71,0	64,8	144,0
mg N-NH ₃ /L	45,7	28,0	17,0	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
mg NH ₃ /L	7,6	4,6	2,8	0,4				
mg HNO ₂ /L	0,000	0,000	0,001	0,001				
Fenol aplicado				0,0	59,0	135,3	199,9	237,8

Etapa 01 - Ciclo 11

Q alim. - 8,0 mL/min

Concentração de N-NH₃ afluente -

211 mg N/L

Concentração de Fenol afluente -

1014 mg C₆H₅OH/L

	Aerado				Anóxico			
	Alimentação							
Horas do ciclo	0	3	6	10	12	15	18	20
mg N-NO ₂ -/L	0,8	4,6	27,2	38,5	38,6	16,1	5,7	0,4
mg N-NO ₃ -/L	0,2	0,2	2,5	1,9	0,9	0,7	0,8	0,2
mg C ₆ H ₅ OH/L	72,3	0,0	0,0	0,0	40,5	45,1	76,0	159,0
mg N-NH ₃ /L	41,0	23,0	6,5	1,8	1,2	1,2	1,2	1,2
mg NH ₃ /L	6,8	3,8	1,1	0,3				
mg HNO ₂ /L	0,000	0,000	0,001	0,001				
Fenol aplicado				0,0	61,0	139,9	206,7	245,8

Etapa 01 - Ciclo 12

Q alim. - 8,0 mL/min

Concentração de N-NH₃ afluente -

194 mg N/L

Concentração de Fenol afluente -

991 mg C₆H₅OH/L

	Aerado				Anóxico			
	Alimentação							
Horas do ciclo	0	3	6	10	12	15	18	20
mg N-NO ₂ -/L	1,6	5,3	8,3	35,0	23,6	18,8	8,0	0,0
mg N-NO ₃ -/L	0,0	0,5	1,0	1,0	1,0	0,6	0,4	0,1
mg C ₆ H ₅ OH/L	59,4	0,0	0,0	0,0	54,1	55,0	46,4	152,0
mg N-NH ₃ /L	37,4	24,1	10,4	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
mg NH ₃ /L	6,2	4,0	1,7	0,3				
mg HNO ₂ /L	0,000	0,000	0,000	0,001				
Fenol aplicado				0,0	59,6	136,7	202,0	240,2

ANEXO B2 - Etapa 02 – Concentração no afluente em torno de 300 mg N/L**Etapa 02 - Ciclo 01**

Q alim - 5,4 mL/min

Concentração de Fenol afluente - 974 mg C₆H₅OH/LConcentração de N-NH₃ afluente - 294 mg N/L

							Anóxico				
	Aerado						Alimentação				
Horas do ciclo	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
mg N-NO2-/L	0,1	9,7	17,7	26,4	36,4	65,7	65,7	51,2	50,6	46,3	38,2
mg N-NO3-/L	0,0	1,8	1,7	2,3	2,1	1,8	1,8	1,5	0,0	0,0	0,0
mg C6H5OH/L	0						0	33,6	82,3	103,7	148,5
mg N-NH3/L	75,0	53,8	47,0	36,4	25,8	4,3	3,1				
mg NH3/L	9,9	6,0	6,1	4,1	3,4	0,6					
mg HNO2/L	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002					
Fenol aplicado	0,0						59,3	111,7	158,5	200,5	238,4

Etapa 02 - Ciclo 02

Q alim - 5,0 mL/min

Concentração de Fenol afluente - 972 mg C₆H₅OH/LConcentração de N-NH₃ afluente - 284 mg N/L

							Anóxico								
							Aerado				Alimentação				
Horas do ciclo	0	3	6	9	12	15	18	21	24	30	39				
mg N-NO2-/L	0,5	0,1	11,5	35,1	47,6	59,0	32,1	9,8	5,7	2,9	0,4				
mg N-NO3-/L	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7	1,6	0	0	0	0	0				
mg C6H5OH/L	97,9	33,4	0	0	0	0	10,7	23,3	61,0	140,9	112,0				
mg N-NH3/L	66,1	66,1	52,6	30,2	17,4	2,9	2,9								
mg NH3/L	8,2	8,3	6,9	4,3	2,4	0,4									
mg HNO2/L	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,002									
Fenol aplicado						0	55,0	104,1	148,3	224,3					

Etapa 02 - Ciclo 03

Q alim - 5,0 mL/min

Concentração de Fenol afluente - 1.089 mg C₆H₅OH/LConcentração de N-NH₃ afluente - 306 mg N/L

							Anóxico				
							Aerado				
Horas do ciclo	0	3	6	9	12	15	18	21	24	30	39
mg N-NO2-/L	0,6	2,1	0,7	17,3	65,7	68,1	46,4	31,2	12,0	1,6	0,4
mg N-NO3-/L	0	0	0	0	0,6	1,6	0	0	0	0	0
mg C6H5OH/L	134,1	27,5	0	0	0	0	13,8	86,2	81,6	125,0	111,3
mg N-NH3/L	75,0	68,3	67,2	53,8	12,9	2,5	2,5				
mg NH3/L	9,3	8,8	6,9	7,1	1,6	0,3					
mg HNO2/L	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003					
Fenol aplicado						0	61,6	116,7	166,1	251,3	

Etapa 02 - Ciclo 04

Q alim - 5,0 mL/min

Concentração de Fenol afluente - 992 mg C₆H₅OH/LConcentração de N-NH₃ afluente - 321 mg N/L

							Anóxico				
	Aerado						Alimentação				
Horas do ciclo	0	3	6	9	12	15	20	23	26	30	39
mg N-NO2-/L	0,3	0,3	0,3	43,7	60,7	68,7	63,8	40,4	14,3	0,1	0,1
mg N-NO3-/L	0	0	0	0	2,34	2,77	0	0	0	0	0
mg C6H5OH/L	147,0	50,4	6,9	0	0	0	15,7	89,9	101,3	118,9	108,2
mg N-NH3/L	85,1	84,0	80,6	42,6	19,6	1,5	1,5				
mg NH3/L	7,0	9,5	9,7	5,2	2,3	0,2					
mg HNO2/L	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002	0,003					
Fenol aplicado						0	90,2	136,8	178,9	228,9	

Etapa 02 - Ciclo 05

Q alim - 5,0 mL/min

Concentração de Fenol afluente - 998 mg C₆H₅OH/LConcentração de N-NH₃ afluente - 284 mg N/L

							Anóxico				
	Aerado						Alimentação				
Horas do ciclo	0	3	6	9	12	15	20	23	26	30	39
mg N-NO2-/L	0,1	0,1	0,7	11,5	43,3	63,8	41,6	30,7	11,7	1,5	0,8
mg N-NO3-/L	0	0	0	0	1,2	2,1	0	0	0	0	0
mg C6H5OH/L	163,8	78,5	10,7	0	0	0	34,3	80,8	108,2	124,2	112,8
mg N-NH3/L	66,1	60,5	54,9	45,9	20,2	2,4	2,4				
mg NH3/L	3,1	4,4	6,2	5,7	2,3	0,3					
mg HNO2/L	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002					
Fenol aplicado						0	56,5	106,9	152,2	230,3	

ANEXO B3 - Etapa 03 – Concentração no afluente em torno de 500 mg N/L

Etapa 03 - Ciclo 01

Q alim - 5,2 mL/min

Concentração de Fenol afluente - 978 mg C₆H₅OH/LConcentração de N-NH₃ afluente - 495,6 mg N/L

										Alimentação							
	Aerado									Anóxico							
Horas do ciclo	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36	39	42	45	48
mg N-NO2-/L	0,2	1,6	6,8	17,3	35,9	53,4	58,2	64,8	75,4	68,3	68,7	71,5	82,3	84,9	78,5	86,3	87,1
mg N-NO3-/L	0	0	0	0,92	6,34	12,5	14,7	28,1	38	33,9	32,1	31,1	14,5	13,9	14,1	12,6	13,4
mg C6H5OH/L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	54,5	91,5	147,8	136,4	191,2	185,6	186,7	190,2
mg N-NH3/L	119,8	105,3	97,4	83,4	60,5	56,3	31,4	22,6	3,1	3,1							
mg NH3/L	4,6	4,2	4,0	3,8	2,6	2,2	1,3	1,0	0,1								
mg HNO2/L	0,000	0,000	0,001	0,002	0,004	0,007	0,007	0,007	0,008								
Fenol aplicado										57,4	108,5	154,2	195,3	232,6			

Etapa 03 - Ciclo 02

Q alim - 3,5 mL/min

Concentração de Fenol afluente - 989 mg C₆H₅OH/LConcentração de N-NH₃ afluente - 515,2 mg N/L

	Aerado									Alimentação								
										Anóxico								
Horas do ciclo	0	3	6	9	12	15	18	20	22	24	27	30	33	36	39	42	45	48
mg N-NO2-/L	0,0	0,1	9,5	19,6	28,6	46,4	62,4	95,6	94,8	92,9	87,5	85,8	86,4	87,3	85,2	84,6	83,9	84,3
mg N-NO3-/L	0,0	0,0	2,3	4,1	5,2	4,1	7,5	12,3	12,9	12,3	11,9	12,1	10,2	10,3	10,4	11,1	11,4	10,7
mg C6H5OH/L	131,0	128,4	42,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,0	20,7	45,4	73,1	90,7	124,3	167,3	184,5	194,7
mg N-NH3/L	125,4	131,0	128,2	102,5	76,2	53,8	27,2	6,9	5,9	6,9								
mg NH3/L	15,5	15,5	15,5	11,9	7,6	6,6	3,3	0,8	0,7									
mg HNO2/L	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,002	0,004	0,004									
Fenol aplicado										26,9	64,7	99,6	132,0	162,1	190,1	216,3	240,9	

Etapa 03 - Ciclo 03

Q alim - 3,5 mL/min

Concentração de Fenol afluente - 1.006 mg C₆H₅OH/L

Concentração de N-NH₃ afluente - 503 mg N/L

										Alimentação									
										Anóxico									
	Aerado																		
Horas do ciclo	0	3	6	9	12	15	18	20	22	24	27	30	33	36	39	42	45	48	
NO2- (mg/L)	1,4	7,1	22,0	40,4	46,4	51,4	68,3	71,5	97,4	89,6	89,4	88,7	87,9	86,1	86,3	86,5	86,1	84,3	
NO3- (mg/L)	0	3,8	4,2	3,9	3,9	4,1	4,3	4,8	4,6	1,9	0	0	0	0	0	0	0	0	
Fenol (mg/L)	137,4	84,1	37,3	0	0	0	0	0	0	13,2	37,4	78,5	106,7	140,8	165,3	179,5	192,4	192,37	
NH4+ (mg/L)	107,5	90,7	61,6	52,1	49,6	38,7	29,4	18,6	2,5	2,5									
NH3 (mg/L)	15,1	11,2	7,2	6,5	6,1	4,9	3,6	2,0	0,3										
HNO2 (mg/L)	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,004										
Fenol Aplicado											40,5	78,0	112,6	144,7	174,6	202,5	228,6	253,0	

ANEXO C – Análise qualitativa de compostos fenólicos utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa.

ANEXO C1 – Amostra retirada do conteúdo do reator com 24 horas anóxicas

ANEXO C2 – Amostra retirada do conteúdo do reator com 36 horas anóxicas:

ANEXO D - Cálculos

ANEXO D1 - Concentração no afluente em torno de 200 mg N/L

CICLO 01:

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 3420 mg/L

Carga de N-NH₃ = 461 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 2307 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,2 Litros

Etapa Anóxica = 0,6 Litros

Início da Etapa Aeróbia:

Massa de N-NH₃ = 454 mg N-NH₃

Massa de N-NO₂- = 0 mg N-NO₂-

Massa de N-NO₃- = 0 mg N-NO₃-

Início da Etapa Anóxica:

Massa de N-NO₂- = 414 mg N-NO₂-

Massa de N-NO₃- = 47 mg N-NO₃-

Massa de Fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa Aeróbia

Massa de N-NH₃ = 0 mg N-NH₃

Massa de N-NO₂- = 414 mg N-NO₂-

Massa de N-NO₃- = 47 mg N-NO₃-

Final da Etapa Anóxica

Massa de N-NO₂- = 0 mg N-NO₂-

Massa de N-NO₃- = 0 mg N-NO₃-

Massa de Fenol = 2114 mg fenol

Cálculos das Eficiências

Remoção de N-NH₃ = 100 %

Relação N-NO₂- / (N-NO₂- + N-NO₃-) = 90 %

Taxa de Nitrificação = 0,01 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 28 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 100 %

Remoção de Fenol:

3 hs. Massa de Fenol Aplicada = 586 mg

Massa de Fenol Final = 165 mg

Massa de Fenol Utilizada = 421 mg

6 hs. Massa de Fenol Aplicada = 1171 mg

Massa de Fenol Final = 358 mg

Massa de Fenol Utilizada = 814 mg

9 hs. Massa de Fenol Aplicada = 1757 mg

Massa de Fenol Final = 600 mg

Massa de Fenol Utilizada = 1157 mg

12 hs. Massa de Fenol Aplicada = 2343 mg

Massa de Fenol Final = 945 mg

Massa de Fenol Utilizada = 1398 mg

18 hs. Massa de Fenol Aplicada = 2928 mg

Massa de Fenol Final = 2114 mg

Massa de Fenol Utilizada = 814 mg

Massa Total de Fenol = 2928 mg

Massa de Fenol utilizada = 814 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,07 kg fenol/Kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,01 kg (N-NO₃- + N-NO₂-)/kgSSV.dia

Taxa de "desnitrificação" = 0,01 kg N-NO₂- / kg SSV.dia

Relação Fenol/ N-NO₂- = 1,8 kg fenol / kg N-NO₂-

CICLO 02:

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 3280 mg/L

Carga de N-NH₃ = 457 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 2304 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,2 Litros

Etapa Anóxica = 0,6 Litros

Início da Etapa Aeróbia:

Massa de N-NH₃ = 456 mg N-NH₃

Massa de N-NO₂⁻ = 0 mg N-NO₂⁻

Massa de N-NO₃⁻ = 0 mg N-NO₃⁻

Final da Etapa Aeróbia

Massa de N-NH₃ = 37 mg N-NH₃

Massa de N-NO₂⁻ = 340 mg N-NO₂⁻

Massa de N-NO₃⁻ = 189 mg N-NO₃⁻

Início da Etapa Anóxica:

Massa de N-NO₂⁻ = 340 mg N-NO₂⁻

Massa de N-NO₃⁻ = 189 mg N-NO₃⁻

Massa de fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa Anóxica

Massa de N-NO₂⁻ = 0 mg N-NO₂⁻

Massa de N-NO₃⁻ = 0 mg N-NO₃⁻

Massa de fenol = 1649 mg fenol

Cálculos das Eficiências

Remoção de N-NH₃ = 92 %

Relação N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) = 64 %

Taxa de Nitrificação = 0,01 kg N-NH₃ / Kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 40 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 100 %

Remoção de Fenol:

3 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	551 mg
	Massa de Fenol Final =	1 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	549 mg
6 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	1101 mg
	Massa de Fenol Final =	527 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	575 mg
9 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	1652 mg
	Massa de Fenol Final =	380 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1272 mg
12 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	2203 mg
	Massa de Fenol Final =	869 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1334 mg
18 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	2754 mg
	Massa de Fenol Final =	1649 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1105 mg

Massa Total de Fenol = 2754 mg

Massa de Fenol utilizada = 1105 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,08 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,01 kg (N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻)/kgSSV.dia

Taxa de "desnitrificação" = 0,01 kg N-NO₂⁻ / kg SSV.dia

Relação Fenol/ N-NO₂⁻ = 2,1 kg fenol / kg (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻)

CICLO 03:

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 3510 mg/L

Carga de N-NH₃ = 994 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 4670 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,5 Litros

Etapa Anóxica = 1 Litros

Início da Etapa Aeróbia:Massa de N-NH₃ = 966 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 0 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 0 mg N-NO₃⁻**Final da Etapa Aeróbia**Massa de N-NH₃ = 51 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 796 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 160 mg N-NO₃⁻**Início da Etapa Anóxica:**Massa de N-NO₂⁻ = 796 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 160 mg N-NO₃⁻

Massa de fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa AnóxicaMassa de N-NO₂⁻ = 35 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 15 mg N-NO₃⁻

Massa de fenol = 2697 mg fenol

Cálculos das EficiênciasRemoção de N-NH₃ = 95 %Relação N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) = 83 %Taxa de Nitrificação = 0,02 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 42 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 95 %

Remoção de Fenol:

3 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	1401 mg
	Massa de Fenol Final =	457 mg
6 hs.	Massa de Fenol Utilizada =	945 mg
	Massa de Fenol Aplicada =	2802 mg
9 hs.	Massa de Fenol Final =	810 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1992 mg
10 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4203 mg
	Massa de Fenol Final =	1731 mg
10 hs.	Massa de Fenol Utilizada =	2473 mg
	Massa de Fenol Aplicada =	4670 mg
10 hs.	Massa de Fenol Final =	2697 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1974 mg

Massa Total de Fenol = 4670 mg

Massa de Fenol utilizada = 1974 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,07 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,03 kg (N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻)/kgSSV.diaTaxa de "desnitrificação" = 0,03 kg N-NO₂⁻ / kg SSV.diaRelação Fenol/ N-NO₂⁻ = 2,2 kg fenol / kg (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻)

CICLO 04:

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 2608 mg/L

Carga de N-NH₃ = 941 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 5040 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,5 Litros

Etapa Anóxica = 1 Litros

Início da Etapa Aeróbia:Massa de N-NH₃ = 854 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 0 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 2 mg N-NO₃⁻**Final da Etapa Aeróbia**Massa de N-NH₃ = 35 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 749 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 141 mg N-NO₃⁻**Início da Etapa Anóxica:**Massa de N-NO₂⁻ = 749 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 141 mg N-NO₃⁻

Massa de fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa AnóxicaMassa de N-NO₂⁻ = 0 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 9 mg N-NO₃⁻

Massa de fenol = 2710 mg fenol

Cálculos das EficiênciasRemoção de N-NH₃ = 96 %Relação N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) = 84 %Taxa de Nitrificação = 0,03 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 46 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 99 %

Remoção de Fenol:

3 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	1512 mg
	Massa de Fenol Final =	478 mg
6 hs.	Massa de Fenol Utilizada =	1034 mg
	Massa de Fenol Aplicada =	3024 mg
9 hs.	Massa de Fenol Final =	1108 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1916 mg
10 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4536 mg
	Massa de Fenol Final =	1658 mg
10 hs.	Massa de Fenol Utilizada =	2878 mg
	Massa de Fenol Aplicada =	5040 mg
10 hs.	Massa de Fenol Final =	2710 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	2330 mg

Massa Total de Fenol = 5040 mg

Massa de Fenol Final = 2710 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,13 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,04 kg (N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻)/kgSSV.diaTaxa de "desnitrificação" = 0,04 kg N-NO₂⁻ / kg SSV.diaRelação Fenol/ N-NO₂⁻ = 3,1 kg fenol / kg (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻)

CICLO 05:

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 2808 mg/L

Carga de N-NH₃ = 962 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 4768 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,5 Litros

Etapa Anóxica = 1 Litros

Início da Etapa Aeróbia:Massa de N-NH₃ = 738 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 16 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 28 mg N-NO₃⁻**Final da Etapa Aeróbia**Massa de N-NH₃ = 60 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 636 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 17 mg N-NO₃⁻**Início da Etapa Anóxica:**Massa de N-NO₂⁻ = 636 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 17 mg N-NO₃⁻

Massa de fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa AnóxicaMassa de N-NO₂⁻ = 0 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 17 mg N-NO₃⁻

Massa de fenol = 2633 mg fenol

Cálculos das EficiênciasRemoção de N-NH₃ = 89 %Relação N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) = 97 %Taxa de Nitrificação = 0,03 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 45 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 97 %

Remoção de Fenol:

2 hs. Massa de Fenol Aplicada = 954 mg

Massa de Fenol Final = 865 mg

Massa de Fenol Utilizada = 89 mg

5 hs. Massa de Fenol Aplicada = 2384 mg

Massa de Fenol Final = 1057 mg

Massa de Fenol Utilizada = 1327 mg

8 hs. Massa de Fenol Aplicada = 3814 mg

Massa de Fenol Final = 1747 mg

Massa de Fenol Utilizada = 2067 mg

10 hs. Massa de Fenol Aplicada = 4768 mg

Massa de Fenol Final = 2633 mg

Massa de Fenol Utilizada = 2135 mg

Massa Total de Fenol = 4768 mg

Massa de Fenol Final = 2633 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,12 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,03 kg (N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻)/kgSSV.diaTaxa de "desnitrificação" = 0,03 kg N-NO₂⁻ / kg SSV.diaRelação Fenol/ N-NO₂⁻ = 3,4 kg fenol / kg (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻)

CICLO 06:

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 3040 mg/L

Carga de N-NH₃ = 998 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 4771 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,5 Litros

Etapa Anóxica = 1 Litros

Início da Etapa Aeróbia:Massa de N-NH₃ = 850 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 49 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 18 mg N-NO₃⁻**Final da Etapa Aeróbia**Massa de N-NH₃ = 46 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 710 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 72 mg N-NO₃⁻**Início da Etapa Anóxica:**Massa de N-NO₂⁻ = 710 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 72 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa AnóxicaMassa de N-NO₂⁻ = 351 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 18 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 3211 mg fenol

Cálculos das EficiênciasRemoção de N-NH₃ = 95 %Relação N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) = 91 %Taxa de Nitrificação = 0,03 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 33 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 53 %

Remoção de Fenol:

2 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	1908 mg
	Massa de Fenol Final =	534 mg
5 hs.	Massa de Fenol Utilizada =	1375 mg
	Massa de Fenol Aplicada =	4771 mg
8 hs.	Massa de Fenol Final =	3191 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1580 mg
10 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4771 mg
	Massa de Fenol Final =	3211 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1560 mg

Massa Total de Fenol = 4771 mg

Massa de Fenol utilizada = 1560 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,06 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,02 kg (N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻)/kgSSV.diaTaxa de "desnitrificação" = 0,01 kg N-NO₂⁻ / kg SSV.diaRelação Fenol/ N-NO₂⁻ = 3,8 kg fenol / kg (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻)

CICLO 07:

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 2945 mg/L

Carga de N-NH₃ = 1004 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 4974 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,5 Litros

Etapa Anóxica = 1 Litros

Início da Etapa Aeróbia:Massa de N-NH₃ = 834 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 0 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 11 mg N-NO₃⁻**Final da Etapa Aeróbia**Massa de N-NH₃ = 39 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 723 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 19 mg N-NO₃⁻**Início da Etapa Anóxica:**Massa de N-NO₂⁻ = 723 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 19 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa AnóxicaMassa de N-NO₂⁻ = 514 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 20 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 3661 mg fenol

Cálculos das EficiênciasRemoção de N-NH₃ = 95 %Relação N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) = 97 %Taxa de Nitrificação = 0,03 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 26 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 28 %

Remoção de Fenol:

2 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	1990 mg
	Massa de Fenol Final =	584 mg
5 hs.	Massa de Fenol Utilizada =	1405 mg
	Massa de Fenol Aplicada =	4974 mg
8 hs.	Massa de Fenol Final =	3548 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1426 mg
10 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4974 mg
	Massa de Fenol Final =	3604 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1371 mg
	Massa de Fenol Aplicada =	4974 mg
	Massa de Fenol Final =	3661 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1313 mg

Massa Total de Fenol = 4974 mg

Massa de Fenol utilizada = 1313 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,06 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,01 kg (N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻)/kgSSV.diaTaxa de "desnitrificação" = 0,01 kg N-NO₂⁻ / kg SSV.diaRelação Fenol/ N-NO₂⁻ = 6,30 kg fenol / kg (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻)

CICLO 08:

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 2460 mg/L

Carga de N-NH₃ = 989 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 4723 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,5 Litros

Etapa Anóxica = 1 Litros

Início da Etapa Aeróbia:Massa de N-NH₃ = 728 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 5 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 9 mg N-NO₃⁻**Final da Etapa Aeróbia**Massa de N-NH₃ = 51 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 675 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 41 mg N-NO₃⁻**Início da Etapa Anóxica:**Massa de N-NO₂⁻ = 675 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 41 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa AnóxicaMassa de N-NO₂⁻ = 8 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 15 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 2831 mg fenol

Cálculos das EficiênciasRemoção de N-NH₃ = 93 %Relação N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) = 94 %Taxa de Nitrificação = 0,03 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 39 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 97 %

Remoção de Fenol:

2 hs. Massa de Fenol Aplicada = 945 mg

Massa de Fenol Final = 799 mg

Massa de Fenol Utilizada = 145 mg

5 hs. Massa de Fenol Aplicada = 2362 mg

Massa de Fenol Final = 749 mg

Massa de Fenol Utilizada = 1613 mg

8 hs. Massa de Fenol Aplicada = 3779 mg

Massa de Fenol Final = 1224 mg

Massa de Fenol Utilizada = 2555 mg

10 hs. Massa de Fenol Aplicada = 4723 mg

Massa de Fenol Final = 2891 mg

Massa de Fenol Utilizada = 1833 mg

Massa Total de Fenol = 4723 mg

Massa de Fenol Final = 2891 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,09 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,04 kg (N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻)/kgSSV.diaTaxa de "desnitrificação" = 0,03 kg N-NO₂⁻ / kg SSV.diaRelação Fenol/ N-NO₂⁻ = 2,6 kg fenol / kg (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻)

CICLO 09:

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 2230 mg/L

Carga de N-NH₃ = 994 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 4877 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,5 Litros

Etapa Anóxica = 1 Litros

Início da Etapa Aeróbia:Massa de N-NH₃ = 725 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 47 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 3 mg N-NO₃⁻**Final da Etapa Aeróbia**Massa de N-NH₃ = 43 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 663 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 7 mg N-NO₃⁻**Início da Etapa Anóxica:**Massa de N-NO₂⁻ = 663 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 7 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa AnóxicaMassa de N-NO₂⁻ = 0 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 0 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 2852 mg fenol

Cálculos das EficiênciasRemoção de N-NH₃ = 94 %Relação N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) = 99 %Taxa de Nitrificação = 0,04 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 42 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 100 %

Remoção de Fenol:

2 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	975 mg
	Massa de Fenol Final =	606 mg
5 hs.	Massa de Fenol Utilizada =	369 mg
	Massa de Fenol Aplicada =	2438 mg
8 hs.	Massa de Fenol Final =	1101 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1338 mg
10 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	3901 mg
	Massa de Fenol Final =	1539 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	2363 mg
	Massa de Fenol Aplicada =	4877 mg
	Massa de Fenol Final =	2852 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	2025 mg

Massa Total de Fenol = 4877 mg

Massa de Fenol Final = 2852 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,11 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,04 kg (N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻)/kgSSV.diaTaxa de "desnitrificação" = 0,04 kg N-NO₂⁻ / kg SSV.diaRelação Fenol/ N-NO₂⁻ = 3,0 kg fenol / kg (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻)

CICLO 10:

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 2175 mg/L

Carga de N-NH₃ = 1003 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 4709 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,5 Litros

Etapa Anóxica = 1 Litros

Início da Etapa Aeróbia:Massa de N-NH₃ = 914 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 30 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 0 mg N-NO₃⁻**Final da Etapa Aeróbia**Massa de N-NH₃ = 48 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 856 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 21 mg N-NO₃⁻**Início da Etapa Anóxica:**Massa de N-NO₂⁻ = 856 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 21 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa AnóxicaMassa de N-NO₂⁻ = 16 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 6 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 2794 mg fenol

Cálculos das EficiênciasRemoção de N-NH₃ = 95 %Relação N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) = 98 %Taxa de Nitrificação = 0,05 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 41 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 97 %

Remoção de Fenol:

2 hs. Massa de Fenol Aplicada = 942 mg

Massa de Fenol Final = 737 mg

Massa de Fenol Utilizada = 204 mg

5 hs. Massa de Fenol Aplicada = 2354 mg

Massa de Fenol Final = 1222 mg

Massa de Fenol Utilizada = 1132 mg

8 hs. Massa de Fenol Aplicada = 3767 mg

Massa de Fenol Final = 1202 mg

Massa de Fenol Utilizada = 2565 mg

10 hs. Massa de Fenol Aplicada = 4709 mg

Massa de Fenol Final = 2794 mg

Massa de Fenol Utilizada = 1915 mg

Massa Total de Fenol = 4709 mg

Massa de Fenol Final = 2794 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,11 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,05 kg (N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻)/kgSSV.diaTaxa de "desnitrificação" = 0,05 kg N-NO₂⁻ / kg SSV.diaRelação Fenol/ N-NO₂⁻ = 2,2 kg fenol / kg (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻)

CICLO 11:

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 2445 mg/L

Carga de N-NH₃ = 1013 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 4867 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,5 Litros

Etapa Anóxica = 1 Litros

Início da Etapa Aeróbia:Massa de N-NH₃ = 820 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 15 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 3 mg N-NO₃⁻**Final da Etapa Aeróbia**Massa de N-NH₃ = 24 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 751 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 37 mg N-NO₃⁻**Início da Etapa Anóxica:**Massa de N-NO₂⁻ = 751 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 37 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa AnóxicaMassa de N-NO₂⁻ = 7 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 4 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 3085 mg fenol

Cálculos das EficiênciasRemoção de N-NH₃ = 96 %Relação N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) = 95 %Taxa de Nitrificação = 0,04 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 37 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 99 %

Remoção de Fenol:

2 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	973 mg
	Massa de Fenol Final =	642 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	331 mg
5 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	2434 mg
	Massa de Fenol Final =	775 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1658 mg
8 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	3894 mg
	Massa de Fenol Final =	1409 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	2485 mg
10 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4867 mg
	Massa de Fenol Final =	3085 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1783 mg

Massa Total de Fenol = 4867 mg

Massa de Fenol Final = 3085 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,09 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,04 kg (N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻)/kgSSV.diaTaxa de "desnitrificação" = 0,04 kg N-NO₂⁻ / kg SSV.diaRelação Fenol/ N-NO₂⁻ = 2,3 kg fenol / kg (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻)

CICLO 12:

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 2485 mg/L

Carga de N-NH₃ = 931 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 4757 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,5 Litros

Etapa Anóxica = 1 Litros

Início da Etapa Aeróbia:Massa de N-NH₃ = 747 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 32 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 0 mg N-NO₃⁻**Final da Etapa Aeróbia**Massa de N-NH₃ = 33 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 683 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 20 mg N-NO₃⁻**Início da Etapa Anóxica:**Massa de N-NO₂⁻ = 683 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 20 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa AnóxicaMassa de N-NO₂⁻ = 0 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 2 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 2888 mg fenol

Cálculos das EficiênciasRemoção de N-NH₃ = 96 %Relação N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) = 97 %Taxa de Nitrificação = 0,04 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 38 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 100 %

Remoção de Fenol:

2 hs. Massa de Fenol Aplicada = 951 mg

Massa de Fenol Final = 858 mg

Massa de Fenol Utilizada = 93 mg

5 hs. Massa de Fenol Aplicada = 2378 mg

Massa de Fenol Final = 945 mg

Massa de Fenol Utilizada = 1433 mg

8 hs. Massa de Fenol Aplicada = 3805 mg

Massa de Fenol Final = 860 mg

Massa de Fenol Utilizada = 2945 mg

10 hs. Massa de Fenol Aplicada = 4757 mg

Massa de Fenol Final = 2949 mg

Massa de Fenol Utilizada = 1808 mg

Massa Total de Fenol = 4757 mg

Massa de Fenol utilizada = 2949 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,09 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,04 kg (N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻)/kgSSV.diaTaxa de "desnitrificação" = 0,03 kg N-NO₂⁻ / kg SSV.diaRelação Fenol/ N-NO₂⁻ = 2,6 kg fenol / kg (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻)

ANEXO D2 - Concentração no afluente em torno de 300 mg N/L

Ciclo 01

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 2210 mg/L

Carga de N-NH₃ = 1429 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 4734 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,4 litros

Etapa Anóxica = 0,1 litros

Início da Etapa Aeróbia:

Massa de N-NH₃ = 1126 mg N-NH₃

Massa de N-NO₂- = 1 mg N-NO₂-

Massa de N-NO₃- = 0 mg N-NO₃-

Final da Etapa Aeróbia

Massa de N-NH₃ = 62 mg N-NH₃

Massa de N-NO₂- = 960 mg N-NO₂-

Massa de N-NO₃- = 27 mg N-NO₃-

Início da Etapa Anóxica:

Massa de N-NO₂- = 960 mg N-NO₂-

Massa de N-NO₃- = 62 mg N-NO₃-

Massa de Fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa Anóxica

Massa de N-NO₂- = 744 mg N-NO₂-

Massa de N-NO₃- = 65 mg N-NO₃-

Massa de Fenol = 2879 mg fenol

Cálculos das Eficiências

Remoção de N-NH₃ = 94 %

Relação N-NO₂- / (N-NO₂- + N-NO₃-) = 89 %

Taxa de Nitrificação = 0,04 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 39 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 22 %

Remoção de Fenol:

3 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	947 mg
	Massa de Fenol Final =	0 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	947 mg
6 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	1893 mg
	Massa de Fenol Final =	555 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1338 mg
9 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	2840 mg
	Massa de Fenol Final =	1437 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1403 mg
12 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	3787 mg
	Massa de Fenol Final =	1909 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1878 mg
15 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4734 mg
	Massa de Fenol Final =	2879 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1855 mg

Massa Total de Fenol = 4734 mg

Massa Final de Fenol = 2879 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,11 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,01 kg (N-NO₃- + N-NO₂-)/kgSSV.dia

Taxa de "desnitrificação" = 0,005 kg N-NO₂- / kg SSV.dia

Relação Fenol/ N-NO₂- = n.d kg fenol / kg (N-NO₂- + N-NO₃-)

Ciclo 02

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 2275 mg/L

Carga de N-NH₃ = 1278 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 4374 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,25 litros

Etapa Anóxica = 0,14 litros

Início da Etapa Aeróbia:Massa de N-NH₃ = 991 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 7 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 0 mg N-NO₃⁻**Final da Etapa Aeróbia**Massa de N-NH₃ = 43 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 870 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 24 mg N-NO₃⁻**Início da Etapa Anóxica:**Massa de N-NO₂⁻ = 870 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 24 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa AnóxicaMassa de N-NO₂⁻ = 9 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 0 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 1637 mg fenol

Cálculos das EficiênciasRemoção de N-NH₃ = 96 %Relação N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) = 97 %Taxa de Nitrificação = 0,03 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 63 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 99 %

Remoção de Fenol:

3 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	875 mg
	Massa de Fenol Final =	168 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	707 mg
6 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	1750 mg
	Massa de Fenol Final =	385 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1364 mg
9 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	2624 mg
	Massa de Fenol Final =	1063 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1561 mg
15 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4374 mg
	Massa de Fenol Final =	2073 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	2301 mg
24 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4374 mg
	Massa de Fenol Final =	1637 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	2737 mg

Massa Total de Fenol = 4374 mg

Massa Final de Fenol = 1637 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,10 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,02 kg (N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻)/kgSSV.diaTaxa de "desnitrificação" = 0,02 kg N-NO₂⁻ / kg SSV.diaRelação Fenol/ N-NO₂⁻ = 3,1 kg fenol / kg (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻)

Ciclo 03

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 2460 mg/L

Carga de N-NH₃ = 1377 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 4900,5 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,2 litros

Etapa Anóxica = 0,1 litros

Início da Etapa Aeróbia:Massa de N-NH₃ = 1126 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 10 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 0 mg N-NO₃⁻**Final da Etapa Aeróbia**Massa de N-NH₃ = 36 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 1007 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 24 mg N-NO₃⁻**Início da Etapa Anóxica:**Massa de N-NO₂⁻ = 1007 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 36 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa AnóxicaMassa de N-NO₂⁻ = 7 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 0 mg N-NO₃⁻

Massa de Fenol = 1975 mg fenol

Cálculos das EficiênciasRemoção de N-NH₃ = 97 %Relação N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) = 98 %Taxa de Nitrificação = 0,04 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 60 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 99 %

Remoção de Fenol:

3 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	980 mg
	Massa de Fenol Final =	216 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	764 mg
6 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	1960 mg
	Massa de Fenol Final =	1427 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	534 mg
9 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	2940 mg
	Massa de Fenol Final =	1424 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1517 mg
15 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4901 mg
	Massa de Fenol Final =	2404 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	2496 mg
24 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4901 mg
	Massa de Fenol Final =	1975 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	2925 mg

Massa Total de Fenol = 4901 mg

Massa Final de Fenol = 1975 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,10 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,02 kg (N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻)/kgSSV.diaTaxa de "desnitrificação" = 0,02 kg N-NO₂⁻ / kg SSV.diaRelação Fenol/ N-NO₂⁻ = 2,9 kg fenol / kg (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻)

Ciclo 04

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 2544 mg/L

Carga de N-NH₃ = 1445 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 4464 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,3 litros

Etapa Anóxica = 0,2 litros

Início da Etapa Aeróbia:Massa de N-NH₃ = 1277 mg N-NH₃Massa de N-NO₂- = 4 mg N-NO₂-Massa de N-NO₃- = 0 mg N-NO₃-**Final da Etapa Aeróbia**Massa de N-NH₃ = 21 mg N-NH₃Massa de N-NO₂- = 1100 mg N-NO₂-Massa de N-NO₃- = 41 mg N-NO₃-**Início da Etapa Anóxica:**Massa de N-NO₂- = 1100 mg N-NO₂-Massa de N-NO₃- = 21 mg N-NO₃-

Massa de Fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa AnóxicaMassa de N-NO₂- = 2 mg N-NO₂-Massa de N-NO₃- = 0 mg N-NO₃-

Massa de Fenol = 1574 mg fenol

Cálculos das EficiênciasRemoção de N-NH₃ = 98 %Relação N-NO₂- / (N-NO₂- + N-NO₃-) = 96 %Taxa de Nitrificação = 0,04 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 65 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 100 %

Remoção de Fenol:

3 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	1488 mg
	Massa de Fenol Final =	255 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1233 mg
6 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	2381 mg
	Massa de Fenol Final =	1539 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	842 mg
9 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	3274 mg
	Massa de Fenol Final =	1824 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1450 mg
15 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4464 mg
	Massa de Fenol Final =	2273 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	2191 mg
24 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4464 mg
	Massa de Fenol Final =	1574 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	2890 mg

Massa Total de Fenol = 4464 mg

Massa Final de Fenol = 1574 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,09 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,02 kg (N-NO₃- + N-NO₂-)/kgSSV.diaTaxa de "desnitrificação" = 0,02 kg N-NO₂- / kg SSV.diaRelação Fenol/ N-NO₂- = 2,5 kg fenol / kg (N-NO₂- + N-NO₃-)

Ciclo 05

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 2604 mg/L

Carga de N-NH₃ = 1,278 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 4,491 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,3 litros

Etapa Anóxica = 0,2 litros

Início da Etapa Aeróbia:Massa de N-NH₃ = 991 mg N-NH₃Massa de N-NO₂- = 2 mg N-NO₂-Massa de N-NO₃- = 0 mg N-NO₃-**Final da Etapa Aeróbia**Massa de N-NH₃ = 34 mg N-NH₃Massa de N-NO₂- = 936 mg N-NO₂-Massa de N-NO₃- = 31 mg N-NO₃-**Início da Etapa Anóxica:**Massa de N-NO₂- = 936 mg N-NO₂-Massa de N-NO₃- = 31 mg N-NO₃-

Massa de Fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa AnóxicaMassa de N-NO₂- = 16 mg N-NO₂-Massa de N-NO₃- = 0 mg N-NO₃-

Massa de Fenol = 1633 mg fenol

Cálculos das EficiênciasRemoção de N-NH₃ = 97 %Relação N-NO₂- / (N-NO₂- + N-NO₃-) = 97 %Taxa de Nitrificação = 0,03 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 64 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 98 %

Remoção de Fenol:

3 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	898 mg
	Massa de Fenol Final =	531 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	368 mg
6 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	1796 mg
	Massa de Fenol Final =	1318 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	478 mg
9 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	2695 mg
	Massa de Fenol Final =	1861 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	833 mg
15 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4491 mg
	Massa de Fenol Final =	2358 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	2133 mg
24 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4491 mg
	Massa de Fenol Final =	1633 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	2858 mg

Massa Total de Fenol = 4491 mg

Massa Final de Fenol = 1633 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,09 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,02 kg (N-NO₃- + N-NO₂-)/kgSSV.diaTaxa de "desnitrificação" = 0,02 kg N-NO₂- / kg SSV.diaRelação Fenol/ N-NO₂- = 3,0 kg fenol / kg (N-NO₂- + N-NO₃-)

ANEXO D3 - Concentração no afluente em torno de 500 mg N/L

Ciclo 01

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 2370 mg/L

Carga de N-NH₃ = 2319,4 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 4577,0 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,4 Litros

Etapa Anóxica = 0,2 Litros

Início da Etapa Aeróbia:

Massa de N-NH₃ = 2397 mg N-NH₃

Massa de N-NO₂- = 0 mg N-NO₂-

Massa de N-NO₃- = 0 mg N-NO₃-

Final da Etapa Aeróbia

Massa de N-NH₃ = 61 mg N-NH₃

Massa de N-NO₂- = 1476 mg N-NO₂-

Massa de N-NO₃- = 744 mg N-NO₃-

Início da Etapa Anóxica:

Massa de N-NO₂- = 1476 mg N-NO₂-

Massa de N-NO₃- = 744 mg N-NO₃-

Massa de Fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa Anóxica

Massa de N-NO₂- = 1685 mg N-NO₂-

Massa de N-NO₃- = 259 mg N-NO₃-

Massa de Fenol = 3771 mg fenol

Cálculos das Eficiências

Remoção de N-NH₃ = 97 %

Relação N-NO₂- / (N-NO₂- + N-NO₃-) = 66 %

Taxa de Nitrificação = 0,05 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 18 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 17 %

Remoção de Fenol:

3 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	915 mg
	Massa de Fenol Final =	866 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	50 mg
6 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	1831 mg
	Massa de Fenol Final =	1541 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	290 mg
9 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	2746 mg
	Massa de Fenol Final =	2628 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	118 mg
12 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	3662 mg
	Massa de Fenol Final =	2553 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1108 mg
15 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4577 mg
	Massa de Fenol Final =	3758 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	819 mg
18 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4577 mg
	Massa de Fenol Final =	3822 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	755 mg
21 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4577 mg
	Massa de Fenol Final =	4019 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	558 mg
24 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4577 mg
	Massa de Fenol Final =	3771 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	806 mg

Massa Total de Fenol aplicada = 4577,04 mg

Massa final de Fenol = 3771 mg

Massa Total de Fenol utilizada = 806 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,03 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,00 kg (N-NO₃- + N-NO₂-)/kgSSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,00 kg N-NO₂- / kg SSV.dia

Ciclo 02

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 2277 mg/L

Carga de N-NH₃ = 2596,608 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 4984,56 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,6 Litros

Etapa Anóxica = 0,3 Litros

Início da Etapa Aeróbia:Massa de N-NH₃ = 2509 mg N-NH₃Massa de N-NO₂- = 0 mg N-NO₂-Massa de N-NO₃- = 0 mg N-NO₃-**Final da Etapa Aeróbia**Massa de N-NH₃ = 115 mg N-NH₃Massa de N-NO₂- = 1839 mg N-NO₂-Massa de N-NO₃- = 250 mg N-NO₃-**Início da Etapa Anóxica:**Massa de N-NO₂- = 1839 mg N-NO₂-Massa de N-NO₃- = 115 mg N-NO₃-

Massa de Fenol = 0 mg fenol

Final da Etapa AnóxicaMassa de N-NO₂- = 1614 mg N-NO₂-Massa de N-NO₃- = 113 mg N-NO₃-

Massa de Fenol = 3617 mg fenol

Cálculos das Eficiências:Remoção de N-NH₃ = 95 %Relação N-NO₂- / (N-NO₂- + N-NO₃-) = 88 %Taxa de Nitrificação = 0,05 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 24 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 13 %

Remoção de Fenol:

3 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	415 mg
	Massa de Fenol Final =	200 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	215 mg
6 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	1038 mg
	Massa de Fenol Final =	331 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	707 mg
9 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	1662 mg
	Massa de Fenol Final =	752 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	909 mg
12 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	2285 mg
	Massa de Fenol Final =	1257 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1028 mg
15 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	2908 mg
	Massa de Fenol Final =	1614 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1294 mg
18 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	3531 mg
	Massa de Fenol Final =	2286 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1244 mg
21 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4154 mg
	Massa de Fenol Final =	3179 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	975 mg
24 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4777 mg
	Massa de Fenol Final =	3617 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1160 mg

Massa Total de Fenol aplicada = 4777 mg

Massa final de Fenol = 3617 mg

Massa Total de Fenol utilizada = 1160 mg

Relação Alimento/Microrganismos =

0,04 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação =

0,00 kg (N-NO₃- + N-NO₂-)/kgSSV.dia

Taxa de desnitrificação =

0,00 kg N-NO₂- / kg SSV.dia

Ciclo 03

Concentração de Sólidos em Suspensão Voláteis = 2265 mg/L

Carga de N-NH₃ = 2535 mg N-NH₃/dia

Carga de Fenol = 5070 mg fenol/dia

Volumes retirados para realização de análises:

Etapa Aeróbia = 0,8 Litros

Etapa Anóxica = 0,2 Litros

Início da Etapa Aeróbia:Massa de N-NH₃ = 2150 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 28 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 0 mg N-NO₃⁻**Final da Etapa Aeróbia**Massa de N-NH₃ = 47 mg N-NH₃Massa de N-NO₂⁻ = 1875 mg N-NO₂⁻Massa de N-NO₃⁻ = 89 mg N-NO₃⁻**Início da Etapa Anóxica:**Massa de N-NO₂⁻ = 1875 mg N-NH₃Massa de N-NO₃⁻ = 48 mg N-NO₂⁻Massa de Fenol = 0 mg N-NO₃⁻**Final da Etapa Anóxica**Massa de N-NO₂⁻ = 1640 mg N-NH₃Massa de N-NO₃⁻ = 47 mg N-NO₂⁻Massa de Fenol = 3850 mg N-NO₃⁻**Cálculos das Eficiências**Remoção de N-NH₃ = 98 %Relação N-NO₂⁻ / (N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) = 95 %Taxa de Nitrificação = 0,05 kg N-NH₃ / kg SSV.dia

Eficiência de Remoção do fenol = 24 %

Eficiência de remoção de N-Nox = 16 %

Remoção de Fenol:

3 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	634 mg
	Massa de Fenol Final =	206 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	428 mg
6 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	1268 mg
	Massa de Fenol Final =	607 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	661 mg
9 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	1901 mg
	Massa de Fenol Final =	1323 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	578 mg
12 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	2535 mg
	Massa de Fenol Final =	1867 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	669 mg
15 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	3169 mg
	Massa de Fenol Final =	2552 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	617 mg
18 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	3803 mg
	Massa de Fenol Final =	3100 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	703 mg
21 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	4436 mg
	Massa de Fenol Final =	3479 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	957 mg
24 hs.	Massa de Fenol Aplicada =	5070 mg
	Massa de Fenol Final =	3850 mg
	Massa de Fenol Utilizada =	1220 mg

Massa Total de Fenol aplicada = 5070 mg

Massa final de Fenol = 3850 mg

Massa Total de Fenol utilizada = 1220 mg

Relação Alimento/Microrganismos = 0,04 kg fenol/kg SSV.dia

Taxa de desnitrificação = 0,00 kg (N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻)/kgSSV.dia