



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E
RECURSOS HÍDRICOS**

ANA LINDA TIAGO SOARES FERREIRA

**REMOÇÃO BIOLÓGICA SIMULTÂNEA DE FÓSFORO E
NITROGÊNIO DE ESGOTO SANITÁRIO EM REATORES
SEQUÊNCIAIS EM BATELADA**

RECIFE

2014

ANA LINDA TIAGO SOARES FERREIRA

**REMOÇÃO BIOLÓGICA SIMULTÂNEA DE FÓSFORO E
NITROGÊNIO DE ESGOTO SANITÁRIO EM REATORES
SEQUÊNCIAIS EM BATELADA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil (Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos).

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Maria de Lourdes Florêncio dos Santos.

Recife
2014

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

F383r Ferreira, Ana Linda Tiago Soares.
Remoção biológica simultânea de fósforo e nitrogênio de esgoto sanitário em reatores sequenciais em batelada / Ana Linda Tiago Soares Ferreira. - Recife: O Autor, 2014.
164 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Maria de Lourdes Florêncio dos Santos.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2014.
Inclui Referências.

1. Engenharia Civil. 2. Lodos ativados. 3. EBPR. 4. Fósforo. 5. Remoção simultânea. 6. Nitrogênio. 7. Fatores operacionais. I. Santos, Maria de Lourdes Florêncio dos. (Orientadora). II. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2015-67



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

A comissão examinadora da Defesa de Tese de Doutorado

**REMOÇÃO BIOLÓGICA SIMULTÂNEA DE FÓSFORO E NITROGÊNIO DE ESGOTO
SANITÁRIO EM REATORES SEQUENCIAIS EM BATELADA**

defendida por

Ana Linda Tiago Soares Ferreira

Considera a candidata APROVADA

Recife, 30 de junho de 2014

Prof.^a Dr.^a Maria de Lourdes Florencio dos Santos – UFPE
(orientadora)

Prof. Dr. Roque Passos Piveli – USP
(examinador externo)

Prof. Dr. Miguel Mansur Aisse – UFPR
(examinador externo)

Prof. Dr. Mario Takayuki Kato – UFPE
(examinador interno)

Prof.^a Dr.^a Sália Gavazza dos Santos Pessôa – UFPE
(examinadora interna)

Ao Leitor, seja muito feliz na sua vida!
“O período de maior ganho em conhecimento e experiência é o período mais difícil da vida de alguém.” *Dalai Lama*

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento desta tese, longe das minhas raízes fez com que crescesse muito e fez-me ver a vida de uma outra forma. Hoje aproveito para agradecer a todos os que me trouxeram preciosos ensinamentos que carregarei comigo para toda a vida, pois é isso que fica conosco, aquilo que aprendemos! Quero agora expressar a minha gratidão a todos aqueles que, de uma forma ou outra, contribuíram para que chegasse até aqui.

A CAPES e à Universidade Federal de Pernambuco pela oportunidade de complementar a minha formação e aprender tanta coisa.

À minha orientadora Professora Doutora Maria de Lourdes Florêncio, por quem tenho profunda admiração, agradeço a oportunidade para desenvolver o trabalho sob sua orientação ao longo deste percurso. Agradeço as palavras sempre cheias de sabedoria. Agradeço a oportunidade de poder aprender tanta coisa ao longo destes anos. Pela sua paciência, estímulo e apoio nas várias fases do trabalho. Foram muitas horas de trabalho em conjunto.

A minha gratidão ao Professor Doutor Mario Kato pela oportunidade de poder pertencer e trabalhar no LSA. Pelas palavras de apoio nos momentos mais difíceis.

À Professora Doutora Sávia Gavazza, pelo apoio, ensinamentos e amizade.

Ao Ronaldo e a todos os amigos do laboratório, pela ajuda e aconselhamento que me deram, assim como pela gentileza que sempre tiveram para comigo.

A todos os colaboradores dos projetos em que estive envolvida agradeço a ajuda na concretização do trabalho, a partilha de reagentes e equipamento assim como de dores de cabeça, métodos e conhecimentos.

Agradeço aos todos os meus colegas de laboratório, os que continuam e os que já passaram mesmo que por breves momentos pelo LSA e pelo projeto. A todos os “RENUTRIANOS”... Agradeço pelos muitos momentos de alegria e boa disposição, as conversas e os lanchinhos e as palavras de incentivo nos momentos bons e nos menos bons. Valeu!!

À Rayzinha, Laise e Valéria pelas horas (muitas de noite ou na madrugada) cuidando dos reatores na mangueira.

Ao Edmilson pelo incansável apoio na Mangueira e pela amizade. Por me ajudar a salvar o dia, sempre que os reatores não cooperavam. Dia, após dia.

Ao Sr. Paulo que carregava nos seus 83 anos muita sabedoria, que quebrava a cabeça comigo para montar cada pedacinho das nossas “crianças”.

Ao Renê, meu companheiro de luta nestes quase dois anos na Mangueira e LSA, pelo estudo e pelo “virar a noite”. É muito bom poder contar com sua ajuda, sua amizade, compreensão e cumplicidade nestes novos caminhos ☺. A muitos colegas com quem me cruzei neste trajeto, agradeço as palavras de incentivo, os conselhos sábios e muitos pormenores que, parecendo pequenos, no seu conjunto foram fundamentais para a realização deste trabalho. Especial menção à Poliana, Valéria, Igor e as equipes de mutirão na última etapa.

Agradeço à minha família de “adoção”, à Inalda (Ada) e Ivanise (Vanda), aos primos Dani, Gui e JJ por me acolherem em sua casa e por me permitirem fazer parte da vossa vida. Por me fazerem esquecer a saudade do lado de lá.

Aos amigos que aqui fiz e que me ajudaram a sentir em casa.

Aos amigos que lá deixei, mas que nem por isso deixaram de ser amigos e que mesmo à distância sempre me apoiaram.

A todos aqueles que, não tendo sido mencionados, me têm acompanhado e apoiado.

Por último, um agradecimento muito especial à minha grande família, em especial à Tiadrinha (Paula) que veio de longe para me dar os mimos no fim do caminho.

Ao meu papi e mami e ao mano por todo o amor e carinho hoje e sempre, por me acolherem sempre no ninho e por me ensinarem a voar... Por me lembrarem que não há limite para sonhar sem vocês eu não poderia ser feliz ! O maior Obrigado irá sempre para vocês.

RESUMO

O aporte excessivo de nutrientes como o fósforo e o nitrogênio são uma das principais causas da eutrofização das águas, um grave problema ambiental resultante de descargas de efluentes domésticos e industriais, bem como do uso intensivo de fertilizantes em campos agrícolas. Não obstante, é preocupante o facto das reservas de fósforo estarem a diminuir mundialmente. Este trabalho objetiva a remoção simultânea de fósforo e nitrogênio e o estudo das condições de funcionamento para o estabelecimento de uma comunidade específica de microrganismos para esse fim, tratando efluente real de origem doméstica. Para isso foram instalados dois reatores em batelada sequencial com 140L de volume útil na ETE Mangueira em Recife/PE. Os resultados revelam que a adição de propionato para o enriquecimento do lodo melhora a sua sedimentabilidade enquanto que a adição de acetato favorece o desenvolvimento de organismos filamentosos. A aplicação de aeração contínua inibiu a nitrificação e desnitrificação simultânea, enquanto que a aeração escalonada favoreceu esse processo. Dependendo da forma de como se procede a aeração do reator é possível reduzir a fonte de carbono na fase anóxica e também o TDH global de operação do reator. Foi possível remover DQO com eficiência acima de 90%, além de remover nitrogênio e fósforo em reatores RSB, mesmo com esgotos diluídos. A remoção de fósforo ocorreu através do mecanismo de remoção biológica de fósforo avançado (EBPR).

Palavras chave: Lodos ativados. EBPR. fósforo. remoção simultânea. nitrogênio. fatores operacionais.

ABSTRACT

Excessive discharges of nutrients like phosphorus and nitrogen are one of the main causes of water eutrophication, a serious environmental problem resulting mainly from discharges of domestic and industrial effluents as well as the intensive use of fertilizers in agricultural fields. Nevertheless, it is being motif of concern that phosphorus reserves are declining worldwide. This work aims for simultaneous removal of phosphorus and nitrogen and the study of the operating conditions for the establishment of a specific community of microorganisms for this purpose, treating real domestic wastewater. For this two reactors were installed in sequencing batch with 140L working volume in ETE Mangueira in Recife / PE. The results show that the addition of propionate to the enrichment of the sludge settle ability improves their while adding acetate favors the growth of filamentous organisms. The application of continued aeration inhibited simultaneous nitrification and denitrification (SND), while the stepped aeration favored this process. Depending on how one proceeds as aeration reactor is possible to reduce the carbon source in the anoxic phase and also the overall HRT of reactor operation. COD could be removed with efficiency above 90%, in addition to removing nitrogen and phosphorus in SBR reactors, even with diluted sewage. The phosphorus removal occurred through the mechanisms of *Enhanced Biological Phosphorus Removal*(EBPR).

Keywords: Activated sludge. EBPR. phosphorus. nitrogen. simultaneous clearing. operative factors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo do nitrogênio considerando rotas tipicamente observadas em sistemas de tratamento biológico de esgoto doméstico. FONTE: Adaptado por Almeida, 2012.	27
Figura 2. Forma nitrogenada em função do pH. Fonte: Metcalf e Eddy, 2003.	29
Figura 3. Reservas globais de Fósforo remanescentes em 2010. FONTE: <i>Fertilizer Development Center</i> (IFDC).	43
Figura 4. Metabolismo do processo EBPR, fase anaeróbica, inferido a partir do genoma de <i>A. phosphatis</i> (MARTÍN <i>et.al.</i> , 2006).	50
Figura 5. Metabolismo do processo EBPR, fase aeróbica, inferido a partir do genoma de <i>A. phosphatis</i> (MARTÍN <i>et.al.</i> , 2006).	51
Figura 6. Representação do Sistema <i>Phoredox</i> e suas principais reações.	55
Figura 7. Sistema Pré - D modificado e A ₂ /O.	56
Figura 8. Sistema <i>Bardenpho</i> modificado constituído por cinco reatores e um decantador para a remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo.	56
Figura 9. Sistema UCT representado para três ou cinco reatores.	57
Figura 10. Modificação do Sistema UCT com a adição de um segundo reator anóxico.	57
Figura 11. Representação esquemática do sistema Johannesburg.	58
Figura 12. Diagrama do processo A ₂ /N (Adaptado de Hongbo <i>et.al.</i> , 2008).	58
Figura 13. Diagrama de funcionamento do processo A ₂ /N modificado (Adaptado de Hongbo <i>et.al.</i> , 2008).	59
Figura 14. Vista da Estação de tratamento de efluentes da Mangueira, Recife - Pernambuco.	76
Figura 15. Desenho esquemático da instalação experimental.	77
Figura 16. Reatores para a remoção simultânea de carbono, nitrogênio e fósforo em sistema de Batelada.	78
Figura 17. a) Instalação e motores na posição vertical sobre estrutura reforçada. b) Luva para colocação do motor.	78
Figura 18. (a) Detalhe das alturas de retirada do efluente tratado (b) Válvula solenoide para a entrada de efluente no esgoto (c) Torneiras de descarga de efluente.	79
Figura 19. Vista dos compressores (automatizados) que fornecem oxigênio aos reatores.	80
Figura 20. Quadro de controle de automação dos reatores em estudo.	81
Figura 21. (a) Bombona colocada para a recuperação do lodo perdido por problemas mecânicos. (b) Proteção colocada nos reatores.	82
Figura 22. Comportamento esperado para os sistemas propostos.	86
Figura 23. Temperatura do Afluente ao longo do experimento.	89
Figura 24. Temperaturas máxima, média e mínima no Recife (1961-1990).	89
Figura 25. pH afluente aos reatores.	90
Figura 26. DQO, nitrogênio e relação carbono/nitrogênio no esgoto afluente aos reatores RSB.	
Figura 27. Valores de pH afluente.	93
Figura 28. Valores de DQO _T afluentes e Efluentes para o reator R1 e reator R2.	93
Figura 29. Eficiências de remoção de DQOT na Fase I do experimento.	94
Figura 30. Valores de DQO _F afluente e efluente dos reatores R1 e R2 na Fase I do experimento.	95
Figura 31. Eficiência de remoção de DQOF na Fase I do experimento, valores para o reator R1 e para o reator R2.	95
Figura 32. Valores afluentes e efluentes de NTK e NH ₄ ⁺ para a FASE I.	96
Figura 33. Ciclo típico da Fase I. Avaliação dos parâmetros DQO _T , DQO _F , N-Total e P-PO ₄	97
Figura 34. Remoção de DQOT e DQOS do reator R1 após a adição de fonte de carbono no decorrer da aplicação de estratégia de enriquecimento do lodo.	99
Figura 35. Eficiência de remoção de DQOT e DQOS do reator R1 com adição de fonte de carbono e o reator 2 sem adição de carbono.	100
Figura 36. Eficiência de remoção de DQO _T e DQO _S para o reator R1, com adição de ácido propionico e o reator R2 – sem adição de ácido propionico.	100

Figura 37. Eficiência de remoção de DQOT e DQOF para os reatores R1 e R2 durante a fase de adição.	101
Figura 38. Representação dos valores de NTK e N-amoniacoal para o reator R1 com a adição de fonte de carbono extra e para o reator sem adição (Reator R2) durante a fase II de enriquecimento do lodo.	102
Figura 39. Valores afluentes e efluentes de NTK e N-amoniacoal para a fase de estratégia de partida.	102
Figura 40. Eficiências de nitrificação desnitrificação e remoção de N-total para o reator R1, com adição de fonte de carbono e para o reator R2, sem adição de fonte de carbono.	103
Figura 41. Eficiência de remoção de DQOT, valores afluentes e efluentes de NTK, N-amoniacoal e de entrada, acumulo, captura e efluente de P- PO ₄	104
Figura 42. Valores P- PO ₄ no afluente, acumulo anaeróbio de P- PO ₄ , captura aeróbia de P- PO ₄ e valor de P- PO ₄ no efluente. A) Reator R1; B) Reator R2.	105
Figura 43. Estatística dos mecanismos EBPR para o reator R1 (a) com adição de fonte de carbono e para o reator R2 (b), sem adição de fonte de carbono.	106
Figura 44. Alterações no mecanismo EBPR após alteração dos valores de adição de fonte de carbono. A) reator R1, com adição excessiva de fonte de carbono e B) reator R2, sem adição de fonte de carbono.	109
Figura 45. Ciclo de 8 horas, típico de um reator com adição de fonte de carbono.	110
Figura 46. Ciclo de 8 horas, típico de um reator sem adição de fonte de carbono.	111
Figura 47. Avaliação estatística das concentrações de DQOT e DQOS para o ciclo de 6 horas.	116
Figura 48. Valores de DQO _T e DQO _F para o ciclo de 6 horas, em condições normais (DQO _T e DQO _F) e em período de chuva intensa (DQO _{TDIL} e DQO _{F dilu.}).	117
Figura 49. Valores de concentração de NTK e N- amoniacoal do afluente, na entrada do reator e após tratamento, em ciclo de 6 horas.	118
Figura 50. Valores de eficiência de nitrificação, desnitrificação e remoção de N-total para o ciclo de 6 horas.	118
Figura 51. Valores entrada, liberação de fósforo, acumulo e saída do fosforo no efluente para o ciclo de 6 horas.	119
Figura 52. Valores de eficiência de remoção de P-PO ₄ no reator em ciclos de 6 horas. Representação do mecanismo EBPR para os ciclos de 6 horas. Valores típicos de entrada de P-PO ₄ no afluente, acumulo de fosforo, liberação de fósforo, e saída no efluente.	120
Figura 53. Representação de um ciclo típico de 6 horas com aeração escalonada.	121
Figura 54. Desestabilização do mecanismo EBPR em decorrência de períodos de chuvas intensas com perda de SSV.	123
Figura 55. Valores de DQO _T e DQO _F para o efluente e afluente para o ciclo de 8 horas.	124
Figura 56. Valores de eficiência da remoção de DQO _T e DQO _F para o ciclo de 8 horas em condições normais e em período de chuvas intensas.	125
Figura 57. Valores de NTK e N-amoniacoal na entrada do reator e valores na saída, após tratamento em ciclo de 8 horas.	126
Figura 58. Valores de eficiência de nitrificação, desnitrificação e remoção de N-total no sistema para o ciclo de 8 horas.	126
Figura 59. Valores de entrada, liberação de P-PO ₄ , acumulo e saída do P-PO ₄ no efluente para o ciclo de 8 horas.	127
Figura 60. Valores de eficiência de remoção de fósforo para o ciclo de 8 horas. Valores típicos de entrada, liberação de fósforo, acumulo e saída do fosforo no efluente para o ciclo de 8 horas.	128
Figura 61. Perfil de remoção de DQO, NTK, Nitrogênio amoniacoal, nitrito e nitrato e o mecanismo EBPR de um ciclo de 8h, em regime aeróbico escalonado.	129

Figura 62. a) Concentrações de Nitrato e Nitrito acumuladas em regime de aeração escalonada. b) Concentrações de Nitrato e Nitrito acumuladas em regime de aeração contínua.	134
Figura 63. Ciclo típico de 8 horas em aeração contínua para um reator sem adição de fonte de carbono (reator R1)	135
Figura 64. Ciclo típico de 8 horas em aeração contínua para um reator com adição de fonte de carbono (reator R2)	136
Figura 65. Aumento do período anóxico em decorrência do regime de aeração contínua.	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características dos esgotos domésticos. FONTE: Adaptado de Von Sperling, 2005.	25
Tabela 2. Enquadramento dos corpos de água em função das formas nitrogenadas. FONTE: Adptado por Silva Filho (2009) da Resolução nº357 do CONAMA.	31
Tabela 3. Parâmetros de interesse para o controle da eutrofização no que concerne o fosforo. FONTE: Adaptado Brasil, 2005.....	45
Tabela 4. Duração e principais objetivos das fases operacionais.....	82
Tabela 5. Diferentes tempos para as fases dos ciclos de 6 horas e 8 horas.	83
Tabela 6. Parâmetros e variáveis de controle que foram manipuladas no decorrer do projeto. Valores retirados da literatura que servem como base para o projeto.	84
Tabela 7. Monitoramento do sistema piloto.	87
Tabela 8. Características médias dos esgotos da ETE Mangueira.	88

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS.....	19
2.1. Objetivos gerais.....	19
2.2. Objetivos específicos.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. ÁGUA E SANEAMENTO BÁSICO.....	20
3.1.1. Saneamento básico no Brasil.....	20
3.1.2. Poluição dos corpos hídricos.....	22
3.1.3. Efeito do excesso de nutrientes nos corpos hídricos - Eutrofização.....	23
3.1.4. Tratamento de efluentes.....	24
3.2. REMOÇÃO DE NUTRIENTES.....	26
3.2.1. NITROGÊNIO.....	26
NITRIFICAÇÃO/DESNITRIFICAÇÃO.....	32
3.2.2. FÓSFORO.....	41
3.3. PROCESSO BIOLÓGICO – SISTEMA DE LODOS ATIVADOS.....	48
3.3.1. Processo EPBR e aspectos bioquímicos.....	48
3.3.2. Remoção biológica simultânea de P e N.....	52
3.3.3. Configurações dos sistemas de lodo ativado.....	55
3.3.4. Parâmetros operacionais do sistema de lodos ativados.....	60
3.3.5. Sistema de lodos ativados – operação em batelada.....	62
3.4. ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS.....	64
3.4.1. Aspectos microbiológicos - Biologia molecular: Uma ferramenta para o conhecimento das populações microbiológicas.....	64
3.4.2. Identificação de PAO's e DPAO's.....	67
3.4.3. Enriquecimento de culturas.....	70
3.4.4. Competição entre PAO's e GAO's.....	71
4. MATERIAIS E MÉTODOS	76
4.1. LOCALIZAÇÃO DO TRABALHO EXPERIMENTAL.....	76
4.2. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL.....	76
4.2.1. Agitação dos reatores.....	78

4.2.2. Sistema de distribuição e entrada do esgoto e saída do efluente.....	78
4.2.3. Aeração do sistema	79
4.2.4. Automação do sistema.....	80
4.3. Cuidados operacionais	81
4.3.1. Testes hidráulicos	81
4.3.2. Solução para a indicação de nível máximo.....	81
4.3.3. Entupimentos das válvulas solenoides	81
4.4. Operação dos reatores	82
4.4.1. Inóculo, partida e estabilização dos reatores	83
4.4.2. Adaptação inicial	84
4.4.3. Estratégia de enriquecimento do lodo	85
4.5. Funcionamento geral	85
4.6. Análises laboratoriais	87
4.6.1. Análises físico-químicas	87
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
5.1. Composição do esgoto bruto utilizado	88
5.1.1. Temperatura.....	88
5.1.2. pH e alcalinidade.....	90
5.1.3. DQO, Nitrogênio e Relação C/N.....	90
5.2. FASE I.....	92
5.2.1. pH.....	92
5.2.2. Remoção de DQO.....	93
5.2.3. Remoção de NTK e N-AMONIACAL.....	96
5.2.4. Ciclo típico da fase de adaptação	96
5.3. FASE II - ADIÇÃO DE FONTE DE CARBONO EXTRA	98
5.3.1. Remoção de DQO.....	99
5.3.2. Remoção de NTK e N-AMONIACAL.....	101
5.3.3. Remoção de P-PO ₄	104
5.3.4. Ciclo típico com e sem adição de fonte de carbono	110
5.4. FASE III - CICLO DE 6 HORAS E CICLO DE 8 HORAS	114
5.4.1. FASE IIIA – Ciclo de 6 horas	116
5.4.2. FASE IIIB - CICLO 8 HORAS	125
5.5. FASE IV - CICLO COM REGIME DE AERAÇÃO CONTÍNUA.....	133
5.5.1. Ciclo típico de 8 horas aeração contínua	134
Sedimentabilidade do lodo em ciclos de aeração contínua.....	138

6. CONCLUSÕES.....	139
7. RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES.....	140
7.1. Análises e abordagens físico-químicas:.....	140
7.2. Análises e abordagens microbiológicas:	141
7.3. Respirimetria:.....	142
7.4. Análises e abordagens de biologia molecular:.....	142
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143

1. INTRODUÇÃO

A qualidade dos ecossistemas aquáticos tem sido profundamente afetada, especialmente nas últimas décadas, em decorrência dos múltiplos usos dados à água pelo homem. Estas atividades sejam elas domésticas comerciais ou industriais, geram poluentes característicos e o despejo de águas residuais, sem tratamento adequado, resulta numa degradação ambiental significativa, na considerável diminuição da disponibilidade de água de qualidade e na consequente dificuldade do seu aproveitamento.

Um problema ambiental extremamente sério resulta das descargas excessivas de nutrientes como o fósforo e o nitrogênio, principais causas da eutrofização (BRANCO, 1978). Estes nutrientes, que podem provir diretamente de águas residuárias ou de escoamentos agrícolas e lixiviação de lodo depositado em aterro sanitário ou em campos agrícolas (BRANCO; ROCHA, 1979), provocam o crescimento exarcebado de organismos autotróficos (em especial, algas – floração de algas e cianobactérias). Este crescimento é responsável pela cobertura vegetal na superfície do corpo aquático receptor, que pode bloquear, parcialmente ou totalmente, a luz solar. Como consequência, a atividade fotossintética de plantas situadas sob a superfície da água é, normalmente, afetada. O florescimento das algas é também responsável pelo aumento da anoxia, resultado do aumento das taxas de respiração, no fundo dos corpos receptores e à noite na superfície em condições quentes e de águas calmas (SCHINDLER *et.al.*, 2008). A baixa concentração de oxigênio dissolvido causa a morte de animais aquáticos e a liberação de muitos materiais, normalmente ligados a sedimentos de fundo, incluindo várias formas de P que vão intensificar o fenômeno. Concentrações excessivas de P e N são a causa de eutrofização em lagos, reservatórios, correios e nascentes de sistemas estuarinos. Assim, a remoção destes nutrientes das águas residuais é uma preocupação atual e cada vez mais considerada quando se projeta o tratamento de efluentes.

Dada a importância destes nutrientes e considerando que o carbono está prontamente disponível na maioria das águas continentais e o nitrogênio pode ser assimilado da atmosfera por algumas plantas aquáticas, o fósforo é um nutriente essencial e deve ser controlado (KATO *et. al.*, 1999).

O fósforo (P) é um dos macronutrientes fundamentais para a sustentabilidade da vida. Compostos contendo fósforo estão presentes em moléculas indispensáveis ao metabolismo energético como adenosina trifosfato (ATP) e adenina trifosfato (ADP), nas membranas, em elementos estruturais como ossos e dentes, em componentes genéticos como o DNA (do inglês *deoxyribonucleic acid*, ou ácido desoxirribonucleico) e RNA (do inglês *ribonucleic acid* ou ácido ribonucleico), etc. Não obstante, são elementos imprescindíveis à fotossíntese, à transformação de energia solar e dióxido de carbono em compostos orgânicos (contendo energia) pelos organismos fotossintéticos, fenômeno essencial ao crescimento das plantas. Se ocorrer uma deficiência no teor de fósforo no solo, o crescimento de plantas, e conseqüentemente toda a produção agrícola, na demanda atual, estará comprometida (SMIT *et.al.*, 2009; CORDELL *et.al.*, 2009).

No ciclo do fósforo, a sua reciclagem acontece em escalas de tempo bem diferentes. Uma parte do elemento é reciclado localmente entre o solo, as plantas, consumidores e decompositores, em uma escala de tempo relativamente curta, o chamado “ciclo de tempo ecológico”. Outra parte do fósforo ambiental sedimenta-se e é incorporada às rochas; seu ciclo envolve uma escala de tempo muito mais longa, que pode ser chamada “ciclo de tempo geológico”.

Atualmente, poucos países (Estados Unidos, Marrocos e China) detêm o monopólio do mercado do fosfato (JASINSKI, 2008). Todos os anos milhares de toneladas são retiradas para a fabricação de fertilizantes, como forma de responder à crescente demanda populacional e alterações nas dietas (MAENE, 2007), assim como ao crescente interesse na produção de agro combustíveis (MSANGI *et.al.*, 2007; HORN; SARTORIUS, 2009). Com esta estrutura oligopólica o acesso às fontes de fosfato, apesar deste ser comercializado a nível global, é extremamente limitado e importantes tensões e questões geopolíticas assumem, cada vez mais, um papel significativo e determinante num futuro próximo (HORN; SARTORIUS, 2009). Embora seja discutível a verdadeira extensão das reservas de rocha fosfórica, os pesquisadores reconhecem a rápida depleção deste recurso não renovável e esta realidade

têm-se refletido no crescente preço dos fertilizantes (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2009).

A produção de fertilizantes a partir da rocha fosfórica implica ainda problemas ambientais relacionados com as emissões de carbono, radioatividade e de metais pesados (DRIVER *et.al.*, 1999; WILSENACH *et.al.*, 2003). Por outro lado, a própria utilização destes fertilizantes causa a eutrofização dos corpos receptores (GATERELL *et.al.*, 2000; SCHINDLER *et.al.*, 2008).

Face à conjectura atual, considerando toda a problemática da depleção do fósforo e a necessidade de remoção dos nutrientes para evitar a eutrofização dos corpos receptores e respeitar a legislação, é muito mais interessante que se procure aliar a remoção simultânea de nutrientes à preocupação de sua recuperação de forma que possam ser reciclados como fertilizante ou como produtos de interesse.

Alternativas de tecnologia de remoção bastante promissoras, que permitem a reutilização do fósforo como fertilizante, são: a cristalização de estruvita (compostos cristalinos de fosfato-amônio-magnésio), e a precipitação de hidroxiapatita - fosfato de cálcio (LE CORRE *et.al.*, 2005). Anteriormente considerados como sendo um grave problema de deposição natural nos processos em tubulações e reatores, estes subprodutos se formados de forma controlada podem tornar-se solução para resolver a problemática da depleção da rocha fosfórica e constituir uma alternativa desta fonte (GILBERT, 2009). A melhor solução para atingir uma cristalização eficiente e, conseqüente, o reuso do fósforo como fertilizante é combiná-la com os processos de Remoção Biológica de Fósforo Avançada, do inglês *Enhanced Biological Phosphorus Removal* (EBPR). A conjugação das duas tecnologias permite reduzir a utilização de reagentes químicos, reduzir o tamanho das estações de tratamento e o volume de efluente a tratar o que resulta em significativas reduções de custos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Promover a remoção biológica simultânea de fósforo e nitrogênio de esgoto sanitário operando dois reatores SBR.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar as estratégias de enriquecimento que permitirão o desenvolvimento dos microrganismos acumuladores de fósforo e de desnitrificantes acumuladores de fósforo, através da adição de acetato ou propionato na fase anaeróbia de adaptação;
- Avaliar a influência do tamanho das fases operacionais (tempo de reação); idade do lodo (global) e intensidade e forma de aeração no processo de remoção biológica simultânea de carbono nitrogênio e fósforo nos reatores em regime de batelada.
- Avaliar o desenvolvimento das populações microbianas (organismos acumuladores de fósforo e organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Água e saneamento básico

A água é o elemento fundamental à vida, no entanto, a sua utilização pelo Homem tem gerado resíduos, ocasionando graves desequilíbrios nos recursos hídricos e ecossistemas aquáticos nas suas mais variadas formas. Desta utilização desmesurada e não planejada resulta a degradação da sua qualidade e cada vez mais este é visto como um recurso, que embora fundamental, é cada vez mais escasso (BRANCO, 1978; 1979).

A legislação em vigor define a poluição hídrica como: "qualquer alteração nas características físicas, químicas e/ou biológicas das águas, que possa constituir prejuízo à saúde, à segurança e ao bem estar da população e, ainda, possa comprometer a fauna ictiológica e a utilização das águas para fins comerciais, industriais, recreativos e de geração de energia" (BRASIL, 2005).

Não obstante, mudanças globais estão a intensificar-se, entre elas as mudanças climáticas, o crescimento da população e a urbanização intensa, fatores que tendem a diminuir a disponibilidade da água no planeta. Assim, mudanças da população urbana relacionadas aos recursos hídricos devem ser analisadas no contexto dos níveis de urbanização e taxas de crescimento urbano, alterando estilos de vida da população e a exacerbada necessidade de consumo de água.

Atualmente, é reconhecido que o saneamento é de suma importância para o desenvolvimento da sociedade e que a sua carência tem efeitos diretos devastadores na saúde pública e o meio ambiente. São necessárias abordagens inovadoras para lidar com as complexas questões decorrentes do aumento mundial da população, o esgotamento dos recursos e diminuição da qualidade de vida (BOTEQUILHA-LEITÃO, 2012).

3.1.1. Saneamento básico no Brasil

Pesquisas da Organização Mundial da Saúde (WHO) em conjunto com a UNICEF demonstram que aproximadamente 13 milhões de brasileiros não dispõem de instalações sanitárias em suas habitações. A situação se agrava quando se fala de coleta ou tratamento de águas residuais (WHO/UNICEF, 2010).

O último Censo realizado em 2010, pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, alerta que além de deficiências nos sistemas de eliminação de dejetos, existem no Brasil desigualdades regionais no que diz respeito ao saneamento, que vão desde a qualidade do serviço prestado até disparidades na oferta entre os estratos sociais. Enquanto no Sudeste 82,3% dos domicílios possuem saneamento adequado, no Norte esta cobertura é de apenas 22,4%. Essas diferenças também ocorrem relativamente aos serviços ofertados à população urbana e rural. Na área urbana, com o crescimento e ocupação desordenada, o número de pessoas sem saneamento adequado tem aumentado significativamente. No entanto, é nas áreas rurais que a situação se mostra mais drástica com sete em cada dez pessoas vivendo sem saneamento adequado (IBGE, 2010).

Segundo a última edição do “Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos”, que divulga anualmente a base de dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), o atendimento por redes de água nas áreas urbanas das cidades brasileiras era, em 2011, relativamente elevado, com uma média nacional de 93,2%. No entanto, a situação é contrastante com o atendimento de redes coletoras de esgotos que alcança um contingente de população urbana bem menor (SNIS, 2011).

Atualmente, o índice médio de rede no país é de 56,1%, sendo a região Sudeste a mais favorecida, com uma média de 80,3%. Já a média do país para o tratamento dos esgotos gerados chega a 38,6% e dos esgotos coletados a 69,4%, em ambos os casos destacando-se a região Centro-Oeste, com 44,2% e 90,0%, respectivamente (SNIS, 2014).

Nos últimos anos, o Brasil tem perspectivado a ampliação dos serviços de tratamento de efluentes. Neste contexto, principalmente no campo da pesquisa, procuram-se sistemas mais adequados ao nível de investimentos e de operação numa tentativa de aliar a inovação e o desenvolvimento de tecnologias simplificadas e sustentáveis, fatores-chave nos processos de decisão e escolha de tecnologias de tratamento do esgoto doméstico (PLANSAB, 2010).

Além de gerar benefícios para saúde, o saneamento básico reduz taxas de mortalidade e serve como ferramenta capaz de reduzir e até erradicar a

pobreza e a marginalização, além de reduzir as desigualdades sociais e regionais. A concretização de tais objetivos dará dignidade a qualquer cidadão visto que é um direito garantido constitucionalmente. (WHO/UNICEF, 2010; PLANSAB, 2010).

3.1.2. Poluição dos corpos hídricos

Atualmente, os corpos hídricos encontram-se amplamente poluídos. De uma forma geral, de entre os poluentes podemos destacar:

- Materiais sólidos de grandes dimensões, tais como: papéis, trapos, sacos de plástico, entre outros. Os seus efeitos prejudiciais são a poluição visual provocada pela sua acumulação nos meios hídricos e o risco para a saúde pública provocada pela proliferação de agentes infecciosos.
- Matéria orgânica como, por exemplo, restos de comida, matéria fecal e alguns resíduos industriais. A ação das bactérias, na decomposição deste material, causa a diminuição dos níveis de oxigênio nos meios hídricos receptores, provocando a diminuição da biodiversidade já que o meio hídrico torna-se incapaz de suportar a maior parte dos seres vivos. Há ainda o risco de proliferação de agentes infecciosos.
- Óleos e gorduras, cuja presença provoca a formação de espuma nas superfícies do meio hídrico com a consequente degradação da paisagem e consequências negativas para a biodiversidade do meio. Na presença destes poluentes, em geral, forma-se uma película impermeável na superfície do líquido, reduzindo-se a capacidade de troca gasosa, dificultando a transferência de oxigênio da atmosfera para o meio líquido.
- Nutrientes, tais como o nitrogênio e o fósforo que funcionam como fertilizantes e estimulam o crescimento de algas, tóxicas ou não, e outras plantas aquáticas que obstruem os cursos de água e poluem as margens dos meios hídricos com material em decomposição, que eventualmente se transforma em resíduos orgânicos, com as consequências nefastas daí decorrentes.
- Bactérias e vírus causadores de doenças, tais como cólera, febre tifóide e salmonelas, cuja presença em recursos hídricos onde se faz captação de água para consumo humano ou irrigação de culturas, que serão posteriormente

ingeridas por pessoas ou animais, provoca um evidente risco para a saúde pública.

- Substâncias tóxicas, geralmente com origem em efluentes industriais e que, dependendo da toxicidade e concentrações nos meios receptores, podem danificar ou destruir a vida aquática e/ou serem acumuladas ao longo da cadeia alimentar até chegarem ao ser humano.

3.1.3. Efeito do excesso de nutrientes nos corpos hídricos - Eutrofização

Nos corpos hídricos, condições específicas como: a presença de luz solar para a fotossíntese, temperatura elevada, fluxo turbulento e a presença de nutrientes, conferem às algas a capacidade de se desenvolver.

Estas algas, consideradas como os elementos primários da cadeia alimentar, servem de base para todas as outras formas de vida: invertebrados, peixes, pássaros e mamíferos (BERNARD, 2007). No entanto, o aumento dos nutrientes disponíveis na água, decorrente de lançamentos de efluentes sem tratamento ou parcialmente tratados promove o aumento da produção de algas. Enquanto isso, a presença de outros componentes tóxicos prejudica a capacidade do zooplâncton, potencialmente os organismos mais sensíveis da cadeia alimentar, de responder ao aumento de alimento disponível.

Quando o equilíbrio dinâmico produção / consumo é comprometido, geralmente, há o crescimento exacerbado dos autótrofos. Este crescimento descontrolado, conhecido como eutrofização, pode provocar o desaparecimento de outras plantas aquáticas, particularmente das espécies de fundo, que se tornam incapazes de captar, através das colunas de água agora turvas, a luz necessária ao seu metabolismo básico. Em casos de eutrofização avançada ocorre a desoxigenação da água, ocorrendo a morte de peixes (SCHINDLER *et.al.*, 2008).

Um corpo hídrico eutrofizado perde as funções primárias com consequências prejudiciais ao desenvolvimento sustentável da economia e da sociedade local. Assim sendo, a problemática da eutrofização tornou-se uma preocupação chave para a comunidade científica e a busca de soluções para a recuperação das funções dos corpos receptores constitui um dos maiores desafios ambientais (YANG, 2008). A eutrofização afeta o índice de proteção

da vida aquática (IVA), não só pelo índice de estado trófico como também através da toxicidade, detectada nas florações de cianobactérias, grupos de algas potencialmente tóxicos (AGUJARO, 2002; LAMPARELLI, 2004). Em casos extremos, a floração de cianobactérias com características tóxicas, pode desencadear casos mais drásticos como a morte de sessenta pacientes de hemodiálise, na cidade de Caruaru (LORENZI, 2004; MOLICA *et.al.*, 2002).

Descargas excessivas de nutrientes como o fósforo e o nitrogênio são uma das principais causas da eutrofização (ZHANG *et.al.*, 2010). Em águas doces de lagos e rios o fósforo é o principal nutriente limitante (80%). Em 10% dos casos, o principal impulsionador da eutrofização é o nitrogênio e nos 10% restante o fenômeno está associado, essencialmente, a outros fatores (ZHAO, 2004).

Estes nutrientes podem provir diretamente de águas residuárias, escoamentos agrícolas e lixiviação de lodo depositado em aterro sanitário ou em campos agrícolas (GATERELL *et.al.*, 2000; KHAN, ANSARI, 2005). De facto, a eutrofização é, claramente, acentuada e intensificada por atividades antropológicas como a urbanização exagerada e sem planejamento, industrialização e agricultura intensiva. Estas atividades em bacias hidrográficas podem levar à perda de espécies dominantes e grupos funcionais, alta rotatividade de nutrientes, baixa resistência, de alta porosidade de nutrientes e sedimentos e a perda de produtividade (LIU, QIU, 2007).

3.1.4. Tratamento de efluentes

O esgoto doméstico é composto por 99,9% de água e 0,1% de impurezas. São estas impurezas que conferem às águas residuais características indesejáveis, constituídas, essencialmente, por matéria orgânica, aos sólidos suspensos, nutrientes e microrganismos patogênicos (METCALF e EDDY, 2003). O tratamento de esgoto tem como finalidade reduzir a concentração dessas impurezas, adequando-as e possibilitando a sua disposição final sem riscos de contaminação e poluição.

A combinação do aumento excessivo de nutrientes e da variedade de outros compostos orgânicos e inorgânicos, potencialmente tóxicos, lançados

nos corpos receptores pode ter efeitos realmente nefastos nos ecossistemas aquosos.

Os esgotos sanitários são, como mencionado, função de inúmeras variáveis e são característicos de determinado local e hábitos culturais vigentes, assim como condições socioeconômicas, clima, entre outros. Por outro lado, a sua composição varia também ao longo do tempo, o que torna complexa sua caracterização. De uma forma geral (METCALF e EDDY, 2003) classificam os esgotos em concentrado, médio e diluído, conforme as contribuições *per capita* características. Na Tabela 1, são apresentadas as características de esgoto doméstico:

Tabela 1. Características do esgoto doméstico típico.

Parâmetro	Contribuição <i>per capita</i> (g/hab.dia)	Concentração (mg/L)
Nitrogênio Total	6,0 – 10,0	35 - 60
Nitrogênio Orgânico	2,5 – 4,0	15 -25
Amônia	3,5 – 6,0	20 - 30
Nitrito	0	0
Nitrato	0,0 – 0,2	0 - 1
Fósforo	0,7 – 2,0	4 - 12
Fósforo Orgânico	0,2 – 0,8	1 - 5
Fósforo Inorgânico	0,5 – 1,2	3 - 7

FONTE: Adaptado de Von Sperling, 2005.

As consequências da presença de determinado poluente, num corpo receptor, dependem da sua concentração, do tipo de corpo de água que o recebe e dos usos propostos para esse corpo hídrico. No Brasil, a Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005 regulamenta 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, compilava outras providências. Já a Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011 estabelece condições, parâmetros, padrões e diretrizes para a gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

Nas estações de tratamento de esgoto pode considerar-se, essencialmente, um tratamento preliminar e três níveis de tratamento: primário, secundário e terciário. O tratamento preliminar visa a remoção de material grosseiro e areia, enquanto o primário remove sólidos sedimentáveis. O tratamento secundário tem como objetivo a remoção de matéria orgânica e o tratamento terciário objetiva a remoção de nutrientes e organismos patogênicos (METCALF e EDDY, 2003).

3.2. REMOÇÃO DE NUTRIENTES

Fósforo (P) e nitrogênio (N) são elementos básicos na constituição das algas, fundamentais para a sua constituição e crescimento. Concentrações excessivas destes nutrientes, que provocam um desequilíbrio em relação à concentração de sílica presente nas águas, combinado com situações de “águas paradas”, temperaturas elevadas, atividades microbianas e biodiversidade específicas condicionam e incentivam o florescimento de algas (LI, LIAO, 2002; DAUVIN *et.al.*, 2007). Uma vez que o dióxido de carbono é facilmente obtido através do ciclo natural do Carbono, a redução das descargas de nitrogênio e fósforo no corpo receptor vão limitar o crescimento das algas e conseqüentemente o fenômeno de eutrofização (BERNARD, 2007).

3.2.1. NITROGÊNIO

3.2.1.1. Formas e ciclo biológico

O nitrogênio tem um papel fundamental na constituição das proteínas, ácidos nucléicos, vitaminas, enzimas e hormônios – elementos vitais aos seres vivos.

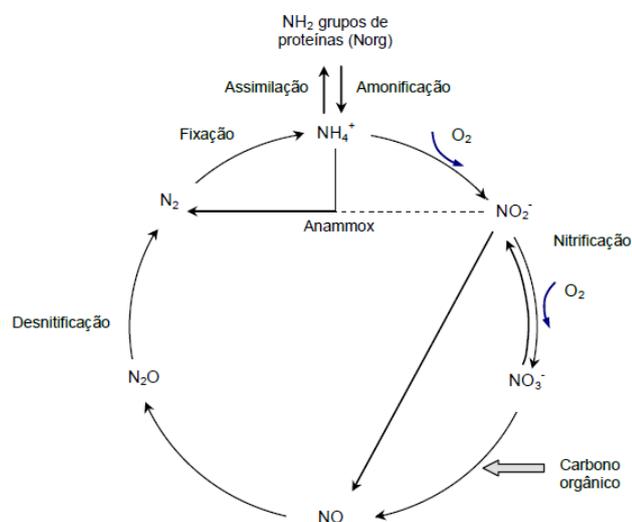
A maioria do nitrogênio existe, no planeta, sob a forma de nitrogênio gasoso (aproximadamente 80%) e está inacessível para a biota terrestre. De fato, as plantas só conseguem utilizá-lo na forma de amônia (NH_3) ou nitrato (NO^{-3}) e os animais conseguem aproveitá-lo, apenas, na forma de aminoácidos. O suprimento e o reciclo ambiental das formas disponíveis deste elemento estão assim dependentes da decomposição biológica do nitrogênio acumulado nos componentes do meio ambiente.

O processo de transformação do N_2 em formas assimiláveis pelos organismos é designado por fixação do nitrogênio. Esta fixação pode ser

atmosférica ou biológica. A fixação atmosférica fornece aproximadamente 58% do nitrogênio fixado, é mediada pelos relâmpagos e resulta na formação de monóxido de hidrogênio, uma vez que a energia elevada dos relâmpagos provoca a separação das moléculas de nitrogênio e possibilita a ligação dos seus átomos com moléculas de oxigênio do ar. Eventualmente, o monóxido de nitrogênio é dissolvido na água da chuva e depositado no solo.

A fixação biológica faz uso de compostos orgânicos complexos, tais como: proteínas, aminoácidos, ácidos nucleicos e nucleotídeos, que provém de materiais orgânicos mortos. Estes compostos são rapidamente decompostos em substâncias mais simples por organismos que vivem nos solos (bactérias saprófitas e várias espécies de fungos) e que utilizam as proteínas e os aminoácidos como fonte para a síntese celular e liberam o excesso de nitrogênio sob a forma de amônio (NH_4^+). Entre estes organismos, existem bactérias que estabelecem relações de simbiose com algumas espécies de plantas (leguminosas) e bactérias que vivem livres no solo (LEHNINGER, 2010; BROCK, 2011). Assim, no decorrer das transformações biológicas do nitrogênio da forma orgânica para a forma molecular gasosa, ocorrem reações de amonificação, assimilação (incorporação de N ao conteúdo celular), nitrificação (oxidação da amônia– N-NH_4^+ a nitrato– N-NO_3^- , via nitrito– N-NO_2^-), desnitrificação (conversão de N-NO_3^- e N-NO_2^- a nitrogênio gasoso – N_2) e fixação (incorporação de N_2 ao conteúdo celular), como mostrado na Figura 1.

Figura 1. Ciclo do nitrogênio considerando rotas tipicamente observadas em sistemas de tratamento biológico de esgoto doméstico.



FONTE: Adaptado por Almeida, 2012.

As principais fontes do nitrogênio orgânico lançado na natureza podem provir de detritos orgânicos ou ser decorrentes da atividade humana, seja através da utilização de fertilizantes, seja pela descarga direta de efluentes domésticos, de efluentes altamente proteicos de indústrias ou efluentes agropecuários ou por escoamento superficial (METCALF e EDDY, 2003).

No caso do esgoto sanitário, o nitrogênio presente é originário, maioritariamente, de proteínas do metabolismo do corpo humano e é encontrado, essencialmente, sob as formas de compostos orgânicos nitrogenados (40%) e amônia (60%) resultante da amonificação do nitrogênio orgânico e da hidrólise da ureia pela ação da uréase. Dentre os compostos orgânicos, os principais são os aminoácidos, proteínas e ureia (GERARDI, 2002; WEF; ASCE; EWRI, 2005).

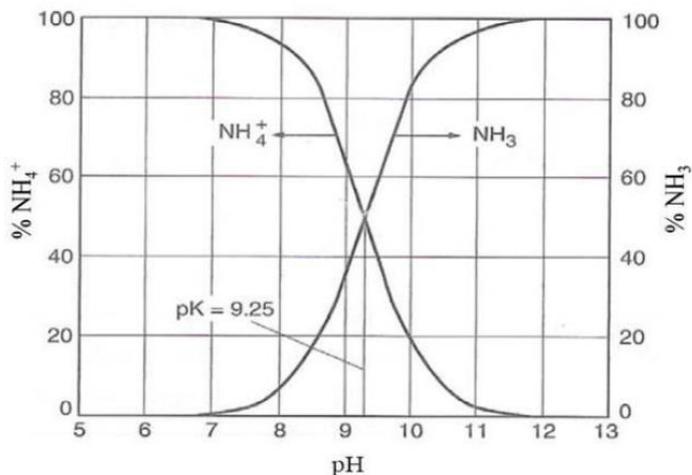
Em águas residuais, o nitrogênio pode apresentar-se segundo duas formas: não biodegradável e biodegradável. A parte não biodegradável está associada à demanda bioquímica de oxigênio não biodegradável e não sofre degradação. A porção biodegradável pode dividir-se em nitrogênio orgânico solúvel e nitrogênio orgânico particulado, sendo este último passível de ser hidrolisado a nitrogênio orgânico solúvel. Assim, tem as formas amônio (NH_4^+); nitrogênio amoniacal, composto pelas cotas de íon amônio (NH_4^+) e de gás amoníaco (NH_3); o nitrogênio orgânico (N-Orgânico) e duas formas oxidadas, o nitrito (N-NO_2^-) e o nitrato (N-NO_3^-), não tão comumente encontrados (HENZE *et.al.*, 2000; WEF; ASCE; EWRI, 2005).

Segundo Anthonisen *et. al.* (1976), o nitrogênio amoniacal pode apresentar-se na forma de amônia (N- NH_3) ou na forma de íon amônio (NH_4^+), e as proporções em que se apresentam dependem do pH e da temperatura do meio (Figura 1). Este comportamento assume especial importância na medida em que os padrões nacionais para o enquadramento dos corpos hídricos superficiais são determinados em função deste parâmetro.

Segundo Metcalf e Eddy (2003), para valores de pH do efluente próximo à neutralidade (pH entre 6 e 8), praticamente todo nitrogênio amoniacal está na forma de íon amônio (NH_4^+). Para valores de pH mais alcalinos (pH entre 10 e 12), mais de 90% do nitrogênio amoniacal está na forma de amônia livre (NH_3),

a forma mais tóxica de todas as formas nitrogenadas, mesmo que em pequenas concentrações.

Figura 2. Forma nitrogenada em função do pH.



FONTE: Metcalf e Eddy, 2003.

Em esgotos domésticos, a concentração de NTK - Nitrogênio Total *Kjeldahl* (Nitrogênio orgânico + Nitrogênio amoniacal) é da ordem de 40mgN/L a 60 mgN/L, o que corresponde a, aproximadamente, 6% a 12% da DQO afluente. Da concentração afluente, aproximadamente 75% está sob a forma de nitrogênio amoniacal e 25% sob a forma de nitrogênio orgânico (METCALF e EDDY, 2003).

Nos processos de tratamento biológico dos esgotos, o nitrogênio orgânico é prontamente convertido pelas bactérias heterotróficas, em nitrogênio amoniacal num processo designado por amonificação. O NH₄⁺ servirá como fonte de nitrogênio para a síntese da biomassa heterotrófica e como energia para o crescimento de bactérias autotróficas nitrificantes (HENZE *et.al.*, 2000).

3.2.1.2. Legislação brasileira – padrões de lançamento do nitrogênio

Para adequar um efluente de um sistema de tratamento de esgotos aos padrões legais para o seu lançamento é importante considerar as normas estaduais e/ou municipais. Caso o estado ou município não disponha de leis específicas considera-se como referência a Resolução CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

No que concerne ao nitrogênio e suas variadas formas, a legislação federal vigente só dispõe de limite de emissão para o nitrogênio amoniacal,

parâmetro que serve como padrão de classificação das águas naturais, constituição de índices de qualidade e de emissão de esgotos. Do ponto de vista biológico, a amônia é extremamente tóxica restringindo a vida dos peixes, uma vez que muitas espécies não suportam concentrações acima de 5 mg/L. Não obstante, como mencionado anteriormente, a amônia é oxidada biologicamente provocando o consumo de oxigênio dissolvido das águas naturais. Uma vez que esta forma é tida como a mais nociva ao meio ambiente, a resolução fixa o valor máximo de 20 mg de N-NH₄/L.

Atualmente, não há um padrão de lançamento para o nitrato e o nitrito, apesar de se considerar que apresentam riscos ao meio ambiente. Estudos demonstram que as duas formas de nitrogênio estão envolvidos na patogenicidade para os seres vivos. De fato, estas formas têm implicações diretas no organismo. Quando ingeridas podem ser reduzidas no trato gastrointestinal, no entanto, o nitrito pode combinar-se com aminoácidos para formar nitrosaminas, passíveis de provocarem ou estimularem o aparecimento de carcinomas (RAMOS *et.al.*, 2006).

O nitrito pode ainda estar na origem de problemas graves de anemia. Quando incorporado no sistema sanguíneo, o íon pode combinar-se com a hemoglobina formando a metahemoglobina, uma proteína incapaz de conduzir o oxigênio no sangue com a mesma eficácia da hemoglobina. Do fenômeno resulta a metahemoglobinemia ou síndrome do bebê azul (MATOS, 2004).

Considerando os estudos, os níveis de nitrito e nitrato são controlados em águas potáveis. A legislação estabelece a concentração máxima de nitrato em 10 mg N-NO₃/L e de nitrito em 1 mg N-NO₂/L e a concentração de nitrogênio amoniacal é fixada de acordo com o pH.

Por outro lado, a Resolução nº357 do CONAMA, estabelece que o lançamento de efluentes em corpos hídricos deve não só atender as condições e padrões de lançamento de efluentes como também respeitados padrões de qualidade da água estabelecidos para a classe em que o corpo receptor se enquadra (Tabela 2).

Tabela2. Enquadramento dos corpos de água em função das formas nitrogenadas.

Classe do corpo receptor	Forma nitrogenada	CMP - Concentração máxima permitida
Classe I - Águas Doces	Nitrato	10 mg/L N
	Nitrito	1 mg/L N
	Nitrogênio Amoniacal Total	3,7 mg/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
Classe II - Águas Doces	Nitrato	10 mg/L N
	Nitrito	1 mg/L N
	Nitrogênio Amoniacal Total	3,7 mg/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
Classe III - Águas Doces	Nitrato	10 mg/L N
	Nitrito	1 mg/L N
	Nitrogênio Amoniacal Total	13,3 mg/L N, para pH < 7,5 5,6 mg/L N, para 7,5 < pH < 8,0 2,2 mg/L N, para 8,0 < pH < 8,5 1,0 mg/L N, para pH > 8,5
Classe IV - Águas Doces	Nenhuma restrição de lançamento	
Classe I - Águas Salinas	Nitrato	0,40 mg/L N
	Nitrito	0,07mg/L N
	Nitrogênio Amoniacal Total	0,40 mg/L N
Classe II - Águas Salinas	Nitrato	0,70 mg/L N
	Nitrito	0,20mg/L N
	Nitrogênio Amoniacal Total	0,70 mg/L N
Classe III - Águas Salinas	Nenhuma restrição de lançamento	
Classe I - Águas Salobras	Nitrato	0,40 mg/L N
	Nitrito	0,07mg/L N
	Nitrogênio Amoniacal Total	0,40 mg/L N
Classe II - Águas Salobras	Nitrato	0,70 mg/L N
	Nitrito	0,20mg/L N
	Nitrogênio Amoniacal Total	0,70 mg/L N
Classe III - Águas Salobras	Nenhuma restrição de lançamento	

FONTE: Adaptado por Silva Filho (2009) da Resolução nº357 do CONAMA.

Ainda segundo a Resolução Nº357 do CONAMA, quando um corpo de água não tem enquadramento, ele é considerado Classe 2 e recebe as atribuições desta classe. Todavia, para águas doces, algumas condições e padrões da Classe 2 são estabelecidos pela Classe 1. Como, por exemplo, quanto às frações nitrogenadas: para nitrato limite aceitável de até 10 mgN/L; nitrito até 1 mgN/L e nitrogênio amoniacal total variando de 0,5 mgN/L a 3,7 mgN/L, conforme o pH.

3.2.1.3. Remoção de nitrogênio

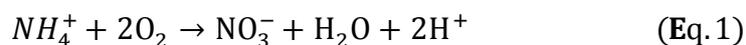
O tratamento de efluentes para a remoção de nitrogênio pode ser realizado através de processos físico-químicos, como na eliminação química do amônio através da precipitação com amônio-fosfato de magnésio ou por *stripping*, no entanto, estes processos são dispendiosos e geram muitos

resíduos (FUX *et. al.*, 2002). A melhor alternativa é a de se imitar, em situação controlada, as reações que ocorrem naturalmente no ciclo do nitrogênio. A remoção biológica de nitrogênio, alternativa mais eficiente e economicamente mais atrativa em relação às alternativas físico-químicas, é um método de remoção de nutrientes usado para garantir a estabilização das substâncias biodegradáveis que se processa em três fases consecutivas: amonificação, nitrificação e desnitrificação. (AHN, 2006; KIM *et. al.*, 2008). O tratamento biológico é um dos métodos mais comuns para remover baixas quantidades de nitrogênio amoniacal e tem sido extensivamente estudado e aplicado nas Estações de Tratamento de Efluentes (METCALF e EDDY, 2003).

NITRIFICAÇÃO/DESNITRIFICAÇÃO

NITRIFICAÇÃO

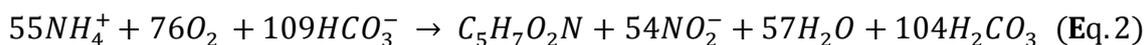
A Nitrificação é a oxidação biológica da amônia livre (NH₃), tendo como produto final o nitrato (NO₃⁻), como mostra a Equação 1.



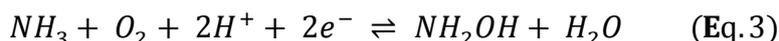
O processo ocorre em duas fases e é mediado pela ação de dois grupos de bactérias aeróbias quimiolitotróficas, isto é, que obtêm energia para as suas funções vitais a partir da oxidação de um composto inorgânico, no caso amônio ou nitrito, utilizando como fonte de carbono apenas o carbono inorgânico (MADIGAN *et.al.*, 1997). Os dois principais grupos de microrganismos envolvidos na nitrificação biológica são microrganismos litoautotróficos oxidadores de amônia (AOB) e microrganismos litoautotróficos oxidadores de nitrito (NOB). Os microrganismos predominantes variam segundo o ambiente no qual ocorre o fenômeno (KOOPS; POMMERENING-RÖSER, 2001; ROWAN *et. al.*, 2003).

NITRITAÇÃO

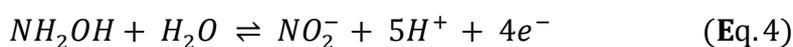
O primeiro grupo, microrganismos litoautotróficos oxidadores de amônia (AOB), é responsável pela nitritação, isto é, a oxidação da amônia a nitrito, segundo a Equação 2 (AHN, 2006).



A nitrificação ocorre no interior da membrana citoplasmática onde a amônia, por ação, da enzima amônia monooxigenase, é oxidada a hidroxilamina (NH_2OH), um composto intermediário, usando oxigênio molecular e energia para promover a reação representada na Equação 3, abaixo:

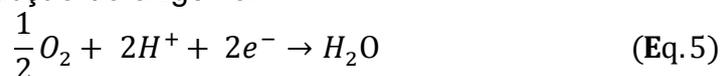


A hidroxilamina é transportada para o periplasma onde, por ação da enzima hidroxilamina oxidoreductase, é convertida a nitrito (Equação 4):



No processo de conversão são produzidos dois pares de elétrons. Um par é utilizado na etapa de oxidação da amônia (Equação 1) e o segundo par é utilizado para a produção de energia e na redução do oxigênio molecular a água, como evidenciado na Equação 5 (COLLIVER; STEPHENSON, 2000).

Reação de redução do oxigênio:

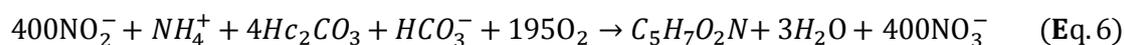


Em geral, em sistemas de tratamento de esgoto, os microrganismos responsáveis pela conversão de amônia a nitrito (Figura 3) pertencem aos gêneros *Nitrosomonas* e *Nitrosospira* (SCHMIDT *et.al.*, 2001), porém *Nitrosococcus*, *Nitrosovibrio* e *Nitrosolobus* são também, reconhecidamente, capazes de realizar a oxidação (AHN, 2006). Estas bactérias oxidadoras de amônia são geneticamente diferentes, mas todas pertencem ao domínio Bactéria e estão classificadas dentro da mesma subdivisão β -Proteobacterias (ETCHEBEHERE, 2007). Na nitrificação podem estar envolvidos outros gêneros como *Nitrosococcus*, *Nitrosovíbrio*, *Nitrospira*, *Nitrocystis* e *Nitrosolobus*, capazes de oxidar o amônio a nitrito, prevalecendo um ou outro gênero de acordo com as condições ambientais impostas aos microrganismos (SCHMIDT *et. al.*, 2001). Não obstante, *Nitrobacter* é o gênero mais conhecido de bactérias oxidadoras do nitrito e está geneticamente relacionado à subdivisão

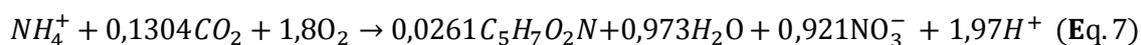
α-Proteobacterias (AHN, 2006). Há evidências de que *Nitrospira* é o gênero mais específico na oxidação de nitrito, enquanto os outros gêneros são mais versáteis, o que sugere a necessidade de se conhecer mais sobre os genomas destas espécies (SCHMIDT *et.al.*, 2003).

NITRATAÇÃO

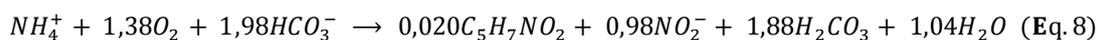
A nitratação ocorre pela ação da enzima nitrito oxidoreductase, em reações, (Equação 6), em que o oxigênio molecular pode ser suprido pela água. A reação libera um par de elétrons que também é utilizado na produção de energia e redução do oxigênio molecular em água (COLLIVER; STEPHENSON, 2000).



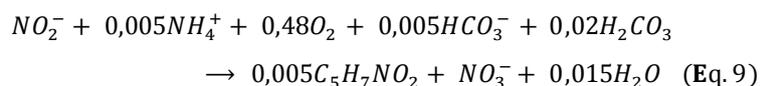
As reações de nitrificação e nitratação podem ser representadas considerando o crescimento celular, como observável na Equação 7, Equação 8 e Equação 9 (RITTMANN; MCCARTY, 2001):



Oxidação de amônio:



Oxidação de nitrito:



A oxidação da amônia a nitrito ocorre em três etapas e a oxidação do nitrito a nitrato ocorre numa única etapa. O intermediário entre a hidroxiamônia e o nitrito é ainda desconhecido, assume-se que, para cada passo da reação, se produz a mesma quantidade de energia. Pelo que, a oxidação da amônia a nitrito é cerca de 3 a 3,8 vezes mais energética do que a oxidação do nitrito a nitrato (WIESMANN *et.al.*, 2007).

Quando as condições para o crescimento das bactérias nitrificantes não são garantidas, a extensão do processo de nitrificação pode ser afetada. Para

que ocorram as reações de nitrificação é necessário que se reúnam algumas condições:

O processo de nitrificação pode ocorrer numa gama larga de temperatura, de 4°C a 45°C. A velocidade de crescimento das *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* é particularmente sensível à temperatura do sistema. A temperatura ótima para a nitrificação varia entre os 35°C e os 42°C, embora possa ocorrer a partir dos 25°C (ROQUES, 1980; SURAMPALI, 1997; WEF, ASCE, EWRI, 2005).

Temperaturas demasiado elevadas são desvantajosas; acima dos 45°C a atividade das bactérias diminui significativamente (MAYER *et.al.*, 2009). De um modo geral, a velocidade de nitrificação duplica por cada 8 a 10°C de aumento da temperatura (WEF, ASCE, EWRI, 2005), embora o valor ótimo se encontre no intervalo de 35°C a 45°C (FERREIRA, 2000).

O pH deve situar-se entre 7.2 e 9.0. No entanto, as duas etapas (nitritação e nitratação), em especial na fase de oxidação do amônio (nitritação), ocorre a produção de íons H^+ o que pode provocar a diminuição do pH do processo. Os valores necessários à manutenção da alcalinidade podem ser estimados, a partir das equações mostradas acima. Assim, por cada mol de amônio oxidado duas moles de alcalinidade são consumidos. Considerando que é o tampão carbonato que neutraliza a produção de prótons durante a oxidação de amônio por meio do *stripping* de CO_2 , são necessários 7,14 mg de alcalinidade, expressa como carbonato de cálcio, para cada 1,0 mg de nitrogênio amoniacal oxidado (AHN, 2006). Se não houver alcalinidade suficiente no sistema para tamponá-lo, podem atingir-se valores de pH em que a atividade dos nitritantes e nitratantes pode ser fortemente inibida (pH < 5,5).

A alcalinidade pode ser fornecida por fontes externas, ou ser retirada da combinação da nitrificação com outros processos biológicos, como a amonificação e a desnitrificação, os quais fornecem alcalinidade ao meio (METCALF e EDDY, 2003).

Outro fator fundamental prende-se com a oxigenação do sistema. As bactérias intervenientes no processo de nitrificação são autótrofas, ou seja, utilizam o CO_2 , produzido durante a degradação aeróbia da matéria carbonácea, como fonte de carbono. Em geral, sistemas biológicos de

tratamento de esgoto com nitrificação, tendem a necessitar de grandes quantidades de oxigênio, uma vez que o oxigênio dissolvido disponível é utilizado tanto pelos organismos heterótrofos, responsáveis pela remoção da matéria carbonácea em ambientes aeróbios, como pelos organismos autótrofos nitrificantes. Geralmente, nos sistemas de tratamento, há a predominância de bactérias heterotróficas em relação às bactérias nitrificantes, competindo assim pelo oxigênio disponível. A nitrificação só se desenvolve quando o carbono de fácil degradação já foi consumido (o O_2 é usado para a degradação da matéria orgânica e só depois fica disponível para a nitrificação). Durante o processo de nitrificação tem-se um consumo de oxigênio de cerca de 64g de O_2 / 14g de N, o que corresponde a aproximadamente 4,57mg O_2 /mg N (METCALF e EDDY, 2003).

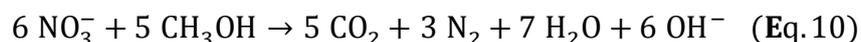
Quando se utiliza um processo anaeróbio/aeróbio combinado, a nitrificação é facilitada devido a pouca quantidade de matéria orgânica presente no reator aeróbio, após ter sido utilizada no reator anaeróbio precedente, o que reduz a quantidade de bactérias heterotróficas no reator aeróbio. Com isso, o consumo de oxigênio para a remoção de matéria orgânica é reduzido, bem como o tempo de detenção celular necessário para completar o processo de nitrificação, já que haverá maior disponibilidade de oxigênio, que é na maioria das vezes o composto limitante na nitrificação. Porém, ao se considerar a remoção de nitrogênio e não somente o processo de nitrificação, essa situação não é favorável, pois é comum a pouca disponibilidade de matéria orgânica para a desnitrificação, além da possibilidade da formação de compostos como sulfato e sulfito, que dependendo da sua concentração no meio, são capazes de inibir totalmente a nitrificação (DERKS, 2007; PORTO, 2007).

Deve considerar-se ainda que uma alta relação C/N inibe o processo. Estudos demonstram que são atingidas maiores eficiências na nitrificação quando há limitação da concentração de matéria carbonácea. Altas concentrações de matéria orgânica favorecem o estabelecimento de comunidades de microrganismos heterotróficos, caracterizadas por suas elevadas taxas de crescimento, que competem com as bactérias nitrificantes pelo oxigênio e nutrientes. (FIGUEROA; SILVERSTEIN, 1992).

As bactérias nitrificantes caracterizam-se por serem de crescimento muito lento. Como mencionado anteriormente, as bactérias intervenientes no processo são autotróficas, ou seja, utilizam apenas o carbono inorgânico para a síntese celular. Em termos energéticos esta é uma reação muito exigente, incompatível com a energia gerada na nitrificação, o que resulta em um baixo crescimento celular. Pelas equações do processo pode estimar-se o crescimento celular, assim, por cada grama de amônio oxidado são gerados 0,16g de células (PHILIPS, 2008). Considerando as características do processo de nitrificação a literatura ressalta a pertinência de se fazer uso do reciclo total ou parcial de células de forma a aumentar as velocidades de conversão dos substratos. Sistemas de lodos ativados são amplamente aconselhados e empregues se pretende a nitrificação no tratamento de esgotos domésticos (METCALF e EDDY, 2003).

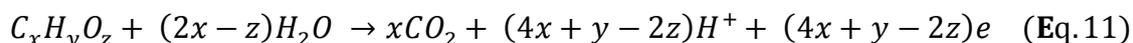
DESNITRIFICAÇÃO

A desnitrificação é a redução biológica do nitrato (NO_3^-), acceptor final de elétrons, a nitrogênio molecular (N_2), em meio anóxico, fazendo-se uso de material orgânico como agente redutor (AHN, 2006). De uma forma geral a desnitrificação pode ser descrita na Equação 10, abaixo.

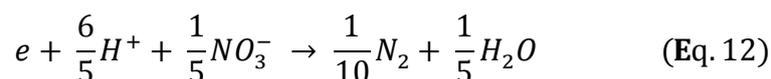


A desnitrificação via nitrato e via nitrito podem ser esquematizadas de acordo com as Equações 11 a 13 (VAN HAANDEL, *et.al.*, 2009).

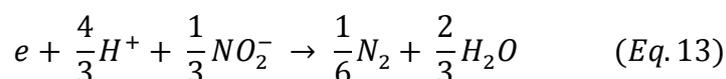
Oxidação da matéria orgânica:



Onde, a desnitrificação via nitrato:



E a desnitrificação via nitrito:



O processo tem como possíveis intermediários gasosos o óxido nítrico (NO) e óxido nitroso (N₂O), conhecido como gás hilariante, também podem ser emitidos para a atmosfera. Kampschreur *et. al.* (2009) relatam que a sua emissão em estações de tratamento de esgoto está relacionada com a baixa concentração de oxigênio dissolvido, o acúmulo do nitrito nos processos de nitrificação e desnitrificação, e a baixa relação DQO/N na etapa de desnitrificação.

A desnitrificação, não é diretamente exigida pela resolução CONAMA (2011), no entanto, existem restrições da concentração de NO₃⁻ para o corpo receptor. É absolutamente recomendável, não só de forma geral para salvaguardar os corpos receptores, como também, no caso específico de tratamento com sistemas de lodo ativado, por trazer vantagens econômicas e operacionais para o processo. De entre as vantagens podem destacar-se: menor produção do lodo em excesso; menor gasto da energia para a aeração; melhor sedimentabilidade do lodo no decantador secundário; recuperação da alcalinidade, uma vez que a desnitrificação aumenta consideravelmente o pH, sendo um modo seguro de prevenir problemas operacionais decorrentes da sua variação (Von SPERLING, 1997).

Não obstante, a velocidade de crescimento das bactérias desnitrificantes é semelhante à das bactérias heterotróficas aeróbias e, portanto, maior do que a das nitrificantes. Isto pode ser uma vantagem, na medida em que será necessária uma idade do lodo menor do que exigida pelas bactérias nitrificantes.

As bactérias desnitrificantes são, na sua maioria, organismos aeróbios facultativos, ou seja, eles podem usar tanto o oxigênio dissolvido quanto o oxigênio do nitrato como receptor final de elétrons (EPA, 1993; METCALF e EDDY, 2003; HOFFMANN *et.al.*, 2004). Entre as bactérias heterótrofas responsáveis pela desnitrificação, podem destacar-se os gêneros: *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Hypomicrobium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Propioniaacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirillum* e *Vibrio*, sendo as *Pseudomonas* mais comuns entre as desnitrificantes (PAYNE, 1981 citado por METCALF & EDDY, 2003).

Também para esta fase do processo de remoção são consideradas condições típicas que o favorecem e que determinam a sua eficiência. A desnitrificação é influenciada pela concentração de matéria orgânica biodegradável e pela temperatura de operação e do efluente no reator. O nitrito é um produto intermediário da desnitrificação e dependendo do pH e da temperatura do reator pode prevalecer na forma ionizada ou não-ionizada.

A temperatura propícia à desnitrificação deve ser superior a 20°C, sendo mais favoráveis valores próximos de 30°C e o pH ideal para a ação enzimática está entre 6.0 a 8.5. (COSTA, 2005). O processo deverá ocorrer na ausência de oxigênio. Preferencialmente, as bactérias heterotróficas usam o oxigênio quando este está disponível, no entanto, na presença de baixas concentrações ou ausência de oxigênio as bactérias utilizam o oxigênio incorporado no nitrito e/ou nitrato para metabolizar a matéria orgânica, no processo designado por respiração anóxica (AHN, 2006). Von Sperling (2002), indica uma concentração máxima de 0,1 mgO₂/L para que a desnitrificação seja eficaz. Não obstante, a presença de oxigênio tem um efeito direto na síntese de enzimas como a oxido nítrico redutase e oxido nitroso redutase (WRAGE, 2001), que catalisam a redução do nitrato a óxidos de nitrogênio e interferem no sistema enzimático das células.

Outro fator de grande importância para o desenvolvimento da desnitrificação é a disponibilidade de fonte de carbono externa para promover a redução do nitrato. Como referido anteriormente, os nitratos e nitritos são geralmente reduzidos a nitrogênio molecular por ação de bactérias heterotróficas. Estes microrganismos necessitam dispor de uma fonte de carbono que servirá como doador de elétrons para a respiração. Para o processo pode recorrer-se à desnitrificação pré-anóxica, usando-se o carbono orgânico afluente, ao se criar uma zona anóxica no reator ou separando um reator anóxico no início do processo e reciclando o licor misto nitrificado. Pode também adicionar-se, ao licor misto, uma fonte externa de carbono após a amônia ter sido oxidada a nitrato ou utilizar a respiração endógena para reduzir o nitrato no processo designado como desnitrificação pós-anóxica (WEF, 2011).

Normalmente, a fonte de carbono pode ser obtida mediante recirculação de parte da água residuária, material celular, etc., o que constitui uma fonte de carbono interna. No entanto, considerando que a água residuária nitrificada é, naturalmente, deficiente em Carbono orgânico há, muitas vezes, a necessidade de se adicionar uma fonte de carbono suplementar (aminoácidos, etanol, acetato, succinato, acetona, glicose, óleo de oliva e benzoato), para possibilitar a desnitrificação. (METCALF e EDDY, 2003; OBAJA *et.al.*, 2005; ZHENG *et.al.*, 2009). Assim, para que o processo de desnitrificação não seja limitado, deve fornecer-se uma quantidade extra de carbono, de modo a que a remoção do nitrogênio ocorra até se atingirem valores reduzidos (OBAJA *et.al.*, 2005; ZHENG *et.al.*, 2009). A natureza e a quantidade de fonte de carbono têm um papel importante no custo e eficiência da desnitrificação e poderão ter efeitos na seleção da comunidade microbiana (GÜVEN, 2009). Potencial, extensão e eficiência da desnitrificação de águas residuais são função da biodegradabilidade da fonte de Carbono utilizada, geralmente expressa pela razão DQO/N ou DBO₅/N.

De acordo com a estequiometria da reação, para a desnitrificação de 1 grama de Nitrato são necessárias 2,86 gramas de DQO, se não houver crescimento bacteriano. No entanto, admitindo crescimento bacteriano, esta razão deve ser elevada para 3,5 a 4,5 (GÜVEN, 2009). Vários estudos referem um grande intervalo da razão DQO/N-total, que se encontra compreendido entre 4 e 15, para um nível de desnitrificação satisfatório ou completo (YONG ZHEN *et.al.*, 2007). Randall *et. al.* (1992) recomendaram o uso de fontes externas de Carbono com uma razão DQO/N-total acima de 9. Bernet *et. al.* (1996) referiram uma razão DQO/N-total de 1,7 para a remoção completa de nitratos e nitritos, enquanto Barth *et. al.* (1968) apontaram para razões DBO₅/N-NO₃⁻ de 4,0, e McCarty *et. al.* (1969) referiram razões de DQO/N-NO₃⁻ de 3,71. Segundo Komorowska-Kaufman *et. al.* (2006) a razão DQO/N-NO₃⁻ necessária depende da idade do lodo e deve ser igual ou superior a 3,45. Henze *et al.* (1997) relataram valores de DQO/N-total ótimo de 4 a 5 kgDQO/kg N quando se utiliza matéria orgânica e de 3,1 a 3,7 kgDQO/kg N quando se recorre ao ácido acético como fonte de carbono. Barnard (1991) relatou que a desnitrificação completa pode ser atingida em esgoto sanitário com relação

DQO/NTK de 7. Para fontes de carbono prontamente biodegradáveis, Narcis *et. al.* (1979) recomendam que relação DQO/NO₃⁻ de 3 a 6 (massa/massa) possibilita completa redução do nitrato a nitrogênio elementar.

3.2.2. FÓSFORO

3.2.2.1. Formas e ciclo biológico

O fósforo (P) é um dos macronutrientes fundamentais e insubstituíveis para a sustentabilidade da vida. Compostos contendo fósforo estão presentes em moléculas indispensáveis ao metabolismo energético como a adenosina trifosfato (ATP) e adenosina difosfato (ADP), nas membranas celulares, em elementos estruturais como ossos e dentes, em componentes genéticos (DNA e RNA), etc. Não obstante, são elementos imprescindíveis à fotossíntese, a transformação de energia solar e do dióxido de carbono em compostos orgânicos (contendo energia) pelos organismos fotossintéticos, fenômeno essencial ao crescimento das plantas. Se ocorrer uma deficiência no teor de fósforo no solo, o crescimento de plantas (produção secundária de alimentos) estará, inevitavelmente, comprometido (SMIT *et.al.*, 2009; CORDELL *et.al.*, 2009).

3.2.2.2. Ciclo do fósforo, reservas e extração

É comum uma discussão entre o conceito de recurso finito e recurso renovável no que diz respeito ao fósforo. O fósforo é renovável na biosfera, a problemática, no que concerne este nutriente, diz respeito ao diferentes *timings* na sua renovação.

No ciclo do fósforo, a reciclagem acontece em escalas de tempo bem diferentes. Uma parte do elemento é reciclado localmente entre o solo, as plantas, consumidores e decompositores, em uma escala de tempo relativamente curta - o chamado "ciclo de tempo ecológico". Assim, fontes orgânicas de fósforo como resíduos de plantações, resíduos de alimentos, excrementos são consideradas "renováveis".

No entanto, outra parte do fósforo ambiental sedimenta-se e é incorporada às rochas formando as reservas de rocha fosfórica. O seu ciclo envolve uma escala de tempo muito mais longa, que pode levar milhares de anos e é chamada "ciclo de tempo geológico". Esta fonte de fósforo

concentrado, é assim considerada, na comunidade científica como “não renovável” e finita.

A agricultura em grande escala alterou significativamente o ciclo do fósforo na medida em que globalizou colheitas e intensificou a produção e consumo de inúmeros alimentos. Ao contrário do ciclo bioquímico natural, que recicla o fósforo de volta para o solo através de matéria vegetal morta, com a produção industrializada, tornou-se necessário repor continuamente o fósforo perdido do solo através da aplicação de fertilizantes (CORDELL, 2010). Todos os anos, milhares de toneladas de fósforo são retiradas para a fabricação de fertilizantes, como forma de responder à crescente demanda populacional e a alterações nas dietas (MAENE, 2007), assim como ao crescente interesse na produção de agro combustíveis (MSANGI *et.al.*, 2007; HORN; SARTORIUS, 2009). Sem a constante e crescente injeção de fósforo nas plantações e solos é impossível produzir alimentos e manter colheitas que atendam às necessidades mundiais, nas escalas atualmente praticadas (CORDELL, 2010). A produção de fertilizantes a partir da rocha fosfórica implica ainda problemas ambientais relacionados com as emissões de carbono, radioatividade e de metais pesados (DRIVER *et.al.*, 1999; WILSENACH *et.al.*, 2003).

Em geral, todos concordam com o fato de que a humanidade está totalmente dependente do fósforo e apesar deste poder ser retirado das formações rochosas na sua forma concentrada, toda a nossa capacidade de produção está dependente de um recurso “não renovável” em tempo hábil (CORDELL, 2011).

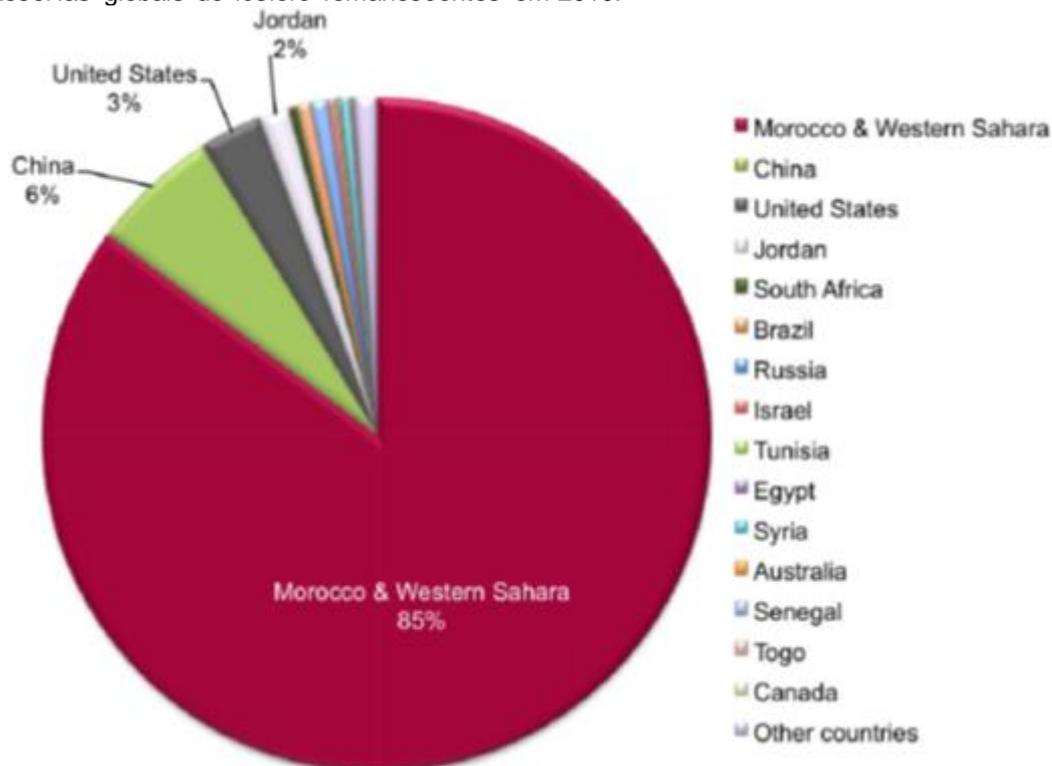
Assim, são cada vez maiores as preocupações ambientais, econômicas, geopolíticas e sociais a respeito da utilização a curto e longo prazo da rocha fosfórica e tem aumentado a ideia da necessidade de se encontrarem soluções alternativas para o fornecimento do nutriente para as plantações e, de uma forma mais geral, da forma como nos alimentamos.

Diversos autores têm se debruçado em estudos e previsões sobre a escassez e o futuro desaparecimento das reservas de fósforo. Por outro lado há uma preocupação crescente que concerne a inevitabilidade de sua utilização e fato de não existirem alternativas. Cordell, (2010), discute o fato de não haver ainda linhas e diretrizes internacionais para a regulamentação da

exploração e disposição destes recursos e reservas, de forma a se garantir uma preservação e exploração consciente a médio e longo prazo.

Atualmente, 95% das reservas mundiais estão, essencialmente, sob a alçada de cinco países (Estados Unidos, Marrocos, China, África do Sul e Jordânia) que detêm o monopólio do mercado do fosfato, como mostrado na Figura 3 (JASINSKI, 2009; VAN KAUWENBERGH, 2010).

Figura 3. Reservas globais de fósforo remanescentes em 2010.



FONTE: *Fertilizer Development Center (IFDC).*

Esta estrutura oligopólica cria um desequilíbrio na administração das reservas e no comércio do fosfato. Atualmente, começam a estabelecerem-se algumas tensões e questões geopolíticas que assumirão, à medida que as reservas forem escasseando, um papel cada vez mais significativo e determinante na política internacional (HORN; SARTORIUS, 2009, JASINSKI, 2011).

Os Estados Unidos, principal produtor, consumidor e exportador da rocha fosfórica, fertilizantes e adubos tem intensificado as relações de importação com Marrocos, detentor da maior reserva do mundo de rocha fosfórica (aproximadamente 85%), salvaguardando suas reservas. Esta relação

comercial tem causado algum desconforto internacional na medida em que, neste caso, o comércio das reservas é condenado pela Organização das Nações Unidas que não reconhece a propriedade marroquina já que a exploração é realizada em uma área do ocupada do Saara Ocidental desde 1975. Atualmente, a China, que tem aproximadamente 6% das reservas, considerada como um dos principais produtores tem aplicado taxas de exportação exorbitantes (aproximadamente 135%) numa tentativa de assegurar o consumo interno e garantir a permanência dos recursos.

Tweeten (1989) tem uma visão pessimista sobre a escassez das reservas de fósforo. Considerando 3,6% de crescimento na demanda pela rocha fosfórica, preveu que os recursos estejam totalmente explorados daqui a 61 anos. Smil (2006) e Vaccari (2009) basearam seus cálculos na taxa de extração de 2011 e as suas previsões foram de 80 e 90 anos, respectivamente. Segundo os autores, aproximadamente no ano de 2080 e 2099 deixarão de existir reservas. Fixen (2009) baseou os seus estudos na taxa de exploração de 2007/2008 e a sua previsão foi de 93 anos. Runge-Metzger (1995) tem uma previsão semelhante e baseiam o seu estudo numa taxa de crescimento de 2,1%, com base na FAO/UNIDO uma indústria de fertilizantes. Steen (1998), mais otimista em relação à atitude do ser humano, com base num crescimento de 2% a 3% da demanda e com um acréscimo de 2% até 2020, considera que são nossas atitudes que farão a diferença. No pior cenário deste estudo daqui a 60 anos (ano de 2058) as reservas estarão esgotadas. Caso sejam implementadas medidas de reuso este período poderá dobrar. Van Kowenbergh (2010) é o mais otimista e prevê que mesmo na taxa atual de exploração leve 3 a 4 séculos para que esgotem todas as reservas.

Apesar da discussão sobre o fim das reservas de rocha fosfórica, os pesquisadores reconhecem a rápida depleção deste recurso não renovável e esta realidade têm-se refletido no crescente preço dos fertilizantes (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2009).

Em 2008, em decorrência de fatores como: o aumento dos preços do petróleo, alteração das dietas, que passaram a englobar mais carnes e produtos laticínios; aumento significativo da demanda de fertilizantes quer para a alimentação quer para produção de biodiesel, ocorreu um aumento

significativo da procura do fósforo, resultando num desequilíbrio entre a demanda e capacidade de suprir a curto prazo. Naquele ano, os produtores foram surpreendidos com um aumento de aproximadamente 800% no preço dos fertilizantes. Com o aumento inesperado os produtores evitaram a compra dos fertilizantes e a lei da procura oferta acabou por, naturalmente, desinflacionar os preços. Entretanto, a crise econômica mundial teve um efeito sem precedentes no panorama da alimentação mundial. Como consequência, há atualmente no mundo, aproximadamente, um bilhão de pessoas com fome.

3.2.2.3. Legislação brasileira – padrões de lançamento do fósforo

Resolução CONAMA N° 357, 17/03/2005

No Brasil, a Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005 regulamenta a classificação dos corpos de água.

Nesta resolução, visando a proteção dos recursos hídricos, foram estabelecidos valores limite de fósforo de acordo com a classe de enquadramento do corpo de água (Tabela 3) e são estabelecidas alterações para situações específicas em que o nitrogênio é o nutriente limitante no processo de eutrofização. Não obstante, não foram definidos padrões qualidade e de lançamento para o fósforo em corpos receptores enquadrados como Classe 4. A Resolução, de âmbito federal, orienta e fornece diretrizes de gestão para que os órgãos estaduais delimitem os valores de acordo com a realidade local (Brasil, 2005).

Tabela 3. Parâmetros de interesse para o controle da eutrofização no que concerne o fósforo.

PARAMETROS	CLASSE 1	CLASSE 2	CLASSE 3
	Concentrações máximas		
Fósforo total (ambiente lentic)	0,020 mg P/L	0,03 mg P/L	0,05 mg P/L
Fósforo total (ambientes intermediários, com tempo de residência entre 2 e 40 dias e tributários de ambiente lentic)	0,025 mg P/L	0,05 mg P/L	0,075 mg P/L
Fósforo total (ambiente lótico)	0,100 mg P/L	0,100 mg P/L	0,150 mg P/L
Clorofila	10 mg/L	30 mg/L	60 mg/L
Densidade das cianobactérias	20.000 cel/mL	50.000 cel/mL	100.000 cel/mL

FONTE: Adaptado Brasil, 2005.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 359, 29/04/2005

A presente resolução estabelece critérios para a utilização de fósforo na produção de detergentes em pó para comercialização nacional, visando a redução e eventual eliminação deste elemento e consequente minimização de sua descarga em corpos receptores.

PORTARIA MS Nº2914 DE 12/12/2011

Considerando os acontecimentos que concernem o aparecimento de grupos de alga potencialmente tóxicos para a saúde humana esta portaria, que diz respeito ao Controle e Vigilância da Qualidade da Água para o Consumo Humano, substitui a Portaria MS nº518/2004. A Portaria 518 já estabelecia a obrigatoriedade de monitoramento de cianobactérias nas captações e a análise de suas toxinas, com ênfase apenas na microcistinas, e estabelecia os limites máximos aceitáveis. Na nova Portaria 2914/2011 em vigor, além da microcistinas também é necessária a determinação das saxitoxinas (Brasil, 2011).

PADRÕES ESTADUAIS BRASILEIROS PARA A EMISSÃO DE FÓSFORO

Atualmente, a situação de eutrofização dos corpos de água e recursos hídricos brasileiros é amplamente conhecida, assim como suas implicações no meio ambiente. No entanto, a maioria dos estados não dispõe de legislação e regulamentação para o lançamento de fósforo nos corpos receptores.

LEI Nº9.860 DO ESTADO DE PERNAMBUCO DE 12/08/1986

No Estado de Pernambuco há uma preocupação do poder político estadual em estabelecer limites apropriados à realidade de cada Bacia Hidrográfica local, fazendo-se uso dos dispositivos legais conquistados com a Lei nº 9.433/97. A posição do Estado de Pernambuco, através do Artigo 21º da Lei nº 9.860 de 12/08/1986 é a de instituir a Agencia Estadual do Meio Ambiente – CPRH como órgão regulamentador dos padrões de lançamento de fósforo nos corpos receptores, o que engloba definição das cargas máximas, sua alocação e os limites máximos de concentração de fósforo para lançamento em mananciais com tendência a eutrofização.

3.2.2.4. Remoção de fósforo

Atualmente, no tratamento de águas residuais, quando o objetivo é a remoção do fósforo dos efluentes, os métodos utilizados podem ser físicos, químicos ou biológicos.

Os métodos físicos compreendem, geralmente, a absorção do nutriente em diversos tipos de materiais como a calcite, escória de indústria metalúrgica, óxidos de Al e Fe, zeólitas, silicatos, carvão, entre outros. A capacidade de absorção vai depender, essencialmente, da granulometria do material, porosidade e do comportamento hidráulico. Apesar das diversas tentativas, poucos materiais têm de fato sido aplicados em tratamento de efluentes (KARAGEORGIU *et.al.*, 2007).

Outras formas de remoção física são a ultrafiltração e a osmose reversa. Apesar de eficientes, estes métodos revelam-se extremamente caros e por isso são, normalmente, economicamente inviáveis (METCALF e EDDY, 2003).

Os métodos químicos mais utilizados envolvem a precipitação/coagulação com adição de agentes químicos que contêm íons de Fe, Mg, Al ou Ca. Por vezes, são adicionados polímeros para complementar o processo. Apesar de apresentar certa eficiência, a precipitação com metais, traz algumas desvantagens, uma vez que o lodo formado não pode ser usado como fertilizante pela presença dos metais (MAURER; BOLLER, 1999).

Como alternativas biológicas têm-se: a absorção por vários microrganismos imobilizados em géis de polissacarídeos ou mesmo sem imobilização; a remoção biológica melhorada de fósforo em sistemas de lodos ativados, sistemas de microalgas; o uso de sistemas de *wetlands* construídos, compartimentos contendo algumas espécies de plantas aquáticas capazes de proceder à remoção concomitante de nitrogênio (MANN; BAVOR, 1993; MAURER; BOLLER, 1999).

A principal tendência atual da evolução do tratamento de esgotos sanitários está na otimização dos processos biológicos e a inclusão de tratamento terciário de forma a melhorar as remoções de nitrogênio e fósforo. Os estudos conduzem para o uso de sistemas híbridos anaeróbios-anóxicos-aeróbios de nitrificação-desnitrificação e remoção de fósforo.

Pesquisas são realizadas em sistemas de lodos ativados existentes, modificando-se o sistema de aeração no sentido de se produzir zonas anaeróbias e anóxicas.

3.3. PROCESSO BIOLÓGICO – SISTEMA DE LODOS ATIVADOS

O sistema de lodos ativados é um sistema biológico que oferece a possibilidade de se remover nitrogênio e fósforo de águas residuais. Este tipo de tratamento é extremamente utilizado em estações de tratamento por todo o mundo, inclusive no Brasil.

O sistema, que permite certa flexibilidade de aplicação em função da potencialização dos seus resultados, gera um efluente de qualidade com poucos requisitos de área (METCALF e EDDY, 2003).

Nestes sistemas a matéria orgânica é em parte convertida em biomassa bacteriana (lodo) e parte é mineralizada a CO_2 e H_2O . O lodo, característico dos sistemas de lodo ativado é composto por bactérias heterotróficas facultativas, que usam o material orgânico como fonte de energia e o oxigênio como acceptor final de elétrons. Estas bactérias tem a particularidade de, em situações onde o oxigênio não está presente, utilizar a energia contida no material orgânico, através da fermentação, ou utilizar o nitrito e o nitrato como acceptor final de elétrons com conseqüente remoção de nitrogênio como gás (N_2) num processo denominado de desnitrificação (SANTOS, 2009). O sistema convencional de lodos ativados dispõe de unidades específicas de tratamento biológico para atingir remoção de matéria orgânica e nutrientes concomitante.

3.3.1. Processo EPBR e aspectos bioquímicos

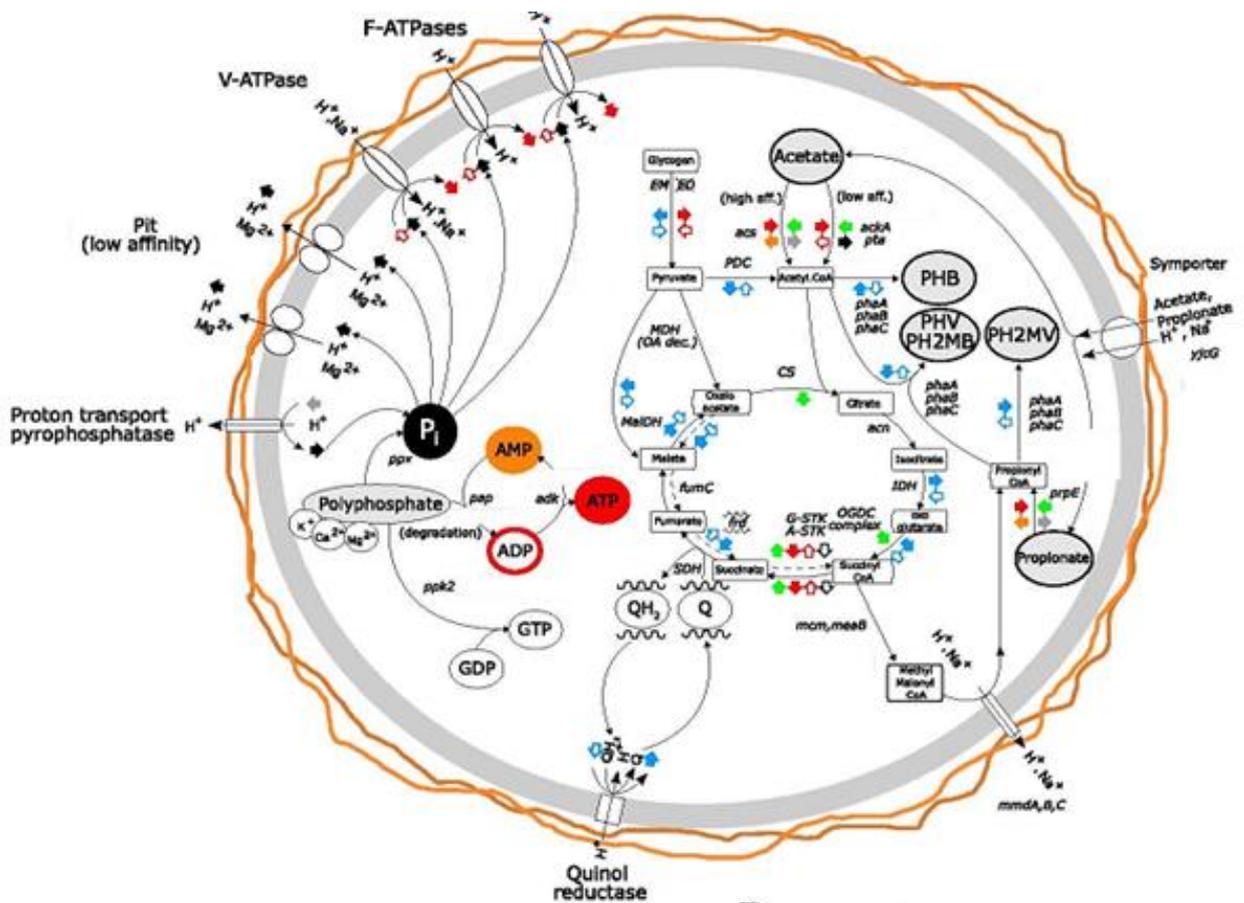
O Processo de remoção Biológica avançada, do inglês *Enhanced Biological Phosphorus Removal* (EPBR) – É um processo de tratamento de efluentes, uma opção ambientalmente sustentável para a remoção de fósforo que vem sendo cada vez mais usada (NIELSEN *et.al.*, 2010). No processo, microrganismos específicos os PAO's – organismos acumuladores de fósforo (do inglês *Phosphorus Accumulating organisms* - PAO's), que removem ortofosfatos (P_i) do efluente acumulando-os no interior das suas células como polifosfato. Estas células podem então ser removidas e o efluente clarificado, o que resulta num ambiente com uma menor concentração do nutriente alvo.

Segundo Martí *et. al.* (2006), o mecanismo de acúmulo excessivo de fósforo se processa em duas fases, sob condições anaeróbicas e aeróbicas respectivamente.

3.3.1.1. Fase anaeróbia

Sob condições anaeróbicas (Figura 4), o acetato e o propionato, ácidos graxos voláteis (AGV's) são rapidamente armazenados na célula sob a forma de quatro polihidroxialcanoatos (PHA's): polihidroxibutirato (PHB), formado do acetato; polihidroxivalerato (PHV) e polihidroxi-2-metilbutirato (PH₂MB), formados tanto do acetato quanto do propionato e o polihidroxi-2-metilvalerato (PH₂MV), formado a partir do propionato. A produção dos PHA's requer energia (ATP) e poder redutor (NAD(P)H). O ATP provém da degradação do polifosfato armazenado e, numa escala menor, da degradação da glicose (MINO *et.al.*, 1998; HESSELMANN *et.al.*, 2000; SAUNDERS *et.al.*, 2007). Relativamente ao poder redutor, alguns autores defendem que os elétrons necessários provêm do ciclo do ácido cítrico (WENTZEL *et.al.*, 1991). No entanto, outros autores demonstraram que o glicogênio pode ser catabolizado anaerobicamente pelos PAO's fornecendo os elétrons necessários (MINO *et.al.*, 1998). Atualmente, considera-se que ambos contribuem com poder redutor, uma vez que normalmente o glicogênio não consegue satisfazer todas as necessidades (HESSELMANN *et.al.*, 2000; OEHMEN *et.al.*, 2007). Com a degradação do polifosfato, os ortofosfatos (P_i) são liberados para o meio.

Figura 4. Metabolismo do processo EBPR, fase anaeróbica, inferido a partir do genoma de *A. phosphatis*.

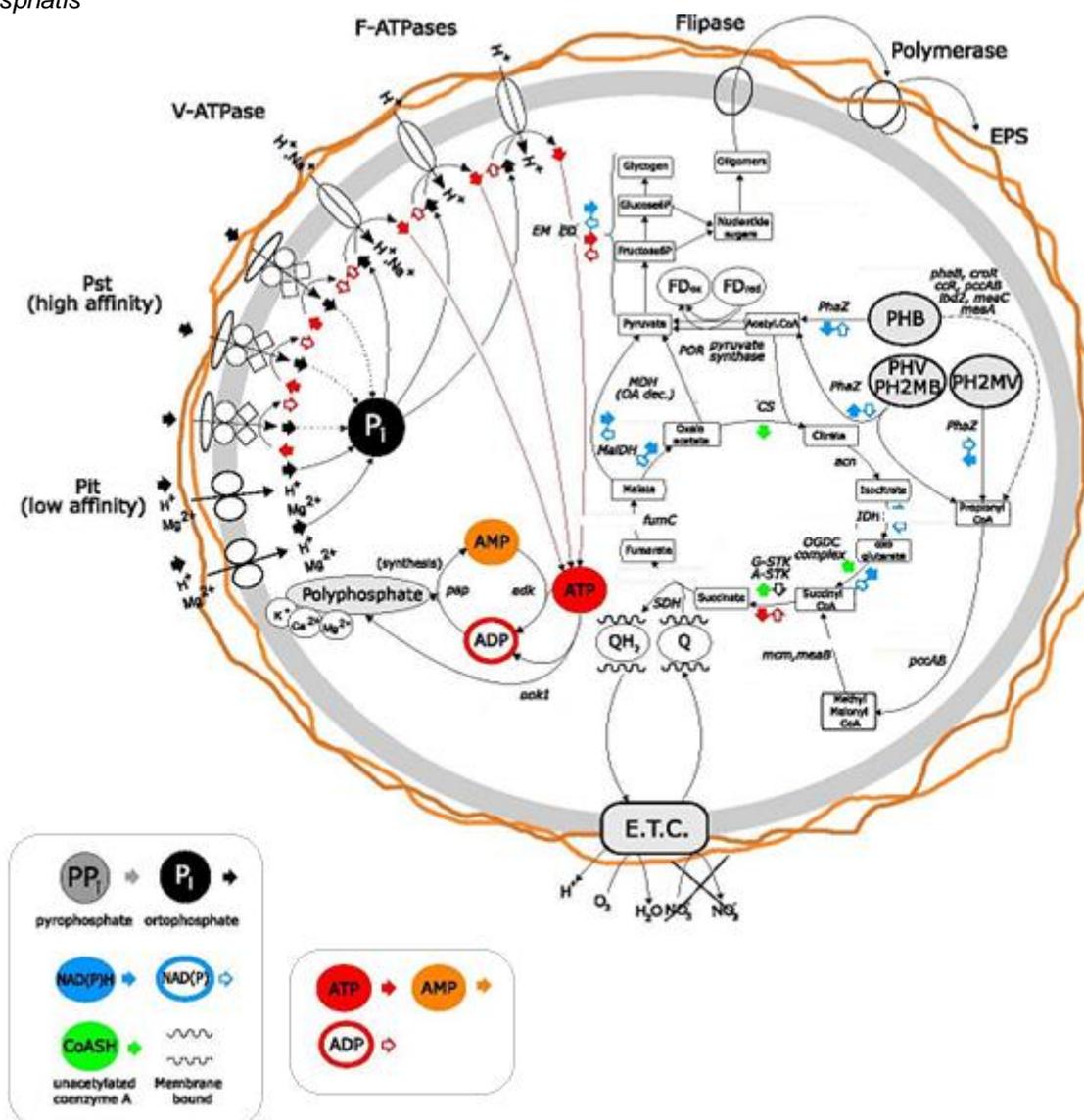


FONTE: MARTÍN *et.al.*,2006.

3.3.1.2. Fase aeróbia

Sob condições aeróbicas (Figura5), quando o oxigênio está disponível para a respiração, o acetato não está presente no meio para as outras espécies e os polihidroxicanoatos (PHA's) armazenados dos Organismos Acumuladores de Fósforo (PAO's) conferem-lhes a dominância no ecossistema microbiano. Estes microrganismos são capazes de capturar o polifosfato (P_i) do meio reconstituindo suas reservas, com conseqüente consumo de ATP, e usar o material previamente armazenado, os polihidroxicanoatos (PHA's), para o crescimento. Fundamentalmente, a energia requerida para a captura de fósforo e crescimento é produzida pelo consumo dos polihidroxicanoatos (PHA's) previamente armazenados (MARTÍN *et.al.*, 2006).

Figura 5. Metabolismo do processo EBPR, fase aeróbica, inferido a partir do genoma de *A. phosphatis*



FONTE: MARTÍN *et al.*, 2006.

Estudos de ressonância magnética (MRN) demonstraram que tanto o acetato como o glicogênio parecem contribuir para a síntese de polihidroxicanoatos (PHA's) na fase anaeróbica e estes por sua vez, são usados na produção aeróbica de glicogênio (MAURER *et al.*, 1997).

Assim, os organismos acumuladores de fósforo (PAO's) apresentam uma vantagem em relação a outras populações bacterianas quando se garantem as condições anaeróbicas/aeróbicas alternadas. Estes microrganismos são capazes, durante o período anaeróbico, de capturar rapidamente os ácidos graxos voláteis (AGV's) e armazená-los sob a forma de polihidroxicanoatos (PHA's), usando os polifosfatos (P_i) armazenados como

fonte de energia e liberando fósforo (P) para o meio. Durante a fase aeróbica, em que nenhuma fonte de carbono está à disposição, os organismos acumuladores de fósforo (PAO's) têm a capacidade de utilizar os polihidroxialcanoatos (PHA's) em reserva, como fonte de carbono e de energia para o crescimento, para repor o glicogênio e para assimilar os fosfatos (Pi) para a síntese de polifosfatos (SAUNDERS *et. al.*, 2007). Esta característica confere a estes microrganismos específicos uma vantagem seletiva em relação a outros membros da comunidade e o consequente domínio dos lodos da Remoção Biológica de Fósforo Avançada, do inglês *Enhanced Biological Phosphorus Removal* "EBPR" (SEVIOUR *et.al.*, 2003).

3.3.2. Remoção biológica simultânea de P e N

A entrada de nitrato na fase anaeróbica é um problema amplamente reportado como um dos causadores de ineficiência de sistemas de Remoção Biológica de Fósforo Avançada (EPBR). Com a entrada de nitrato ocorre a desnitrificação e as bactérias desnitrificantes consomem o substrato antes mesmo que este possa ser utilizado pelas bactérias removedoras de fósforo, inibindo a liberação do fosfato (AKIN; UGURL, 2004). Numa tentativa de solucionar esta questão muitos autores optaram por adicionar aos reatores em sistema de batelada material de suporte ou lodo granular aeróbico (ZHOU *et.al.*, 2008; WANG *et.al.*, 2009). O biofilme, que cresce aderido ao material suporte, pode formar zonas aeróbicas, zonas anóxicas e zonas anaeróbicas no sentido da direção de transferência de massa, promovendo o ambiente necessário para a nitrificação/desnitrificação simultâneas (LEIKNES *et.al.*, 2006; YANG *et.al.*, 2009). Presume-se que o biofilme melhore a remoção de nitrogênio na fase anaeróbica e inibe a transferência de nitrato para a fase anaeróbica (YANG *et.al.*, 2010). Assim, a imobilização de biomassa no suporte adicionado a um dos reatores é explicada pela tentativa de se limitar a entrada de nitrato na fase anaeróbica. Outro aspecto inibitório mais direto pode estar relacionado com a presença de óxido nítrico, um intermediário da desnitrificação, demonstrado como sendo responsável por inibir a ação da adenilato quinase, envolvida na degradação de polifosfatos (Pi), evitando assim a liberação anaeróbica de fósforo (P) no lodo (VAN NIEL *et.al.*, 1998). Contudo, quando o nitrato e o lodo rico em polihidroxialcanoatos (PHA's) estão presentes

no meio, pode ocorrer a desnitrificação e remoção de fósforo (P) simultâneas. A remoção de P e a desnitrificação simultâneas parecem ocorrer na presença de uma fração específica de organismos acumuladores de fósforo (PAO's) com características peculiares, capazes de usar o nitrato/nitrito como acceptor de elétrons na ausência de oxigênio.

A desfosfatação desnitrificante é o processo simultâneo de remoção de fósforo com desnitrificação. No processo faz-se uso das bactérias desnitrificantes removedoras de fósforo (do inglês *Denitrifying phosphorus removing bacteria*- DPB), microrganismos capazes de desnitrificar e remover o fósforo concomitantemente (KUBA *et.al.*, 1993).

Dentro dos DPB's podem distinguir-se dois grupos, ambos com características metabólicas similares aos PAO's: os DPAO's – organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (do inglês *denitrifying phosphorus-accumulation organisms*- DPAO's) sobre nitrato, microrganismos que podem usar oxigênio ou nitrato como acceptor de elétrons; e DNPAO'S sobre nitrito, microrganismos que podem usar oxigênio, nitrito ou nitrato como acceptor de elétrons (HU *et.al.*, 2003). Foram reportados DNPAO's que não conseguem utilizar o nitrato como acceptor de elétrons (CARVALHO *et.al.*, 2007; GUIASOLA *et.al.*, 2009). A desfosfatação com desnitrificação sobre nitrato resulta na remoção de P e desnitrificação somente quando combinada com nitrificação completa: oxidação do amônio a nitrato (KUBA *et.al.*,1996b). A desfosfatação com desnitrificação (*denitrifying dephosphation*) sobre nitrito, mediada pelos DNPAO's, resulta na remoção de P e desnitrificação quando combinada com nitrificação parcial (oxidação do amônio a nitrito).

Sob condições alternadas anaeróbias/anóxicas, os DNPAO's captam a fonte de carbono externa para sintetizar polihidroxialcanoatos (PHA's) através da liberação de fosfato e a degradação de glicogênio sob condições anaeróbias. Em condições anóxicas, utilizam o nitrito ou nitrato em detrimento do oxigênio, como acceptor de elétrons, para captar mais fosfato do meio e remover o nitrogênio (OEHMEN *et.al.*, 2007). Segundo Peng e Zhu (2006), este processo pode resultar numa economia significativa em relação ao processo com uso de nitrato, uma vez que a nitrificação parcial acarreta menos custos energéticos de aeração e uma menor produção de lodo. O processo de

remoção de fósforo com desnitrificação permite assim remover P e N dos efluentes mesmo com baixas relações DQO:N e DQO:P, uma vez que a mesma fonte de carbono pode ser usada para desnitrificação e remoção de P (LEMAIRE *et.al.*, 2006). Kuba *et. al.* (1993) demonstraram que bactérias desnitrificantes removedoras de fósforo, capazes de remover o fósforo em condições anaeróbicas/anóxicas, têm o mesmo potencial de remoção quando comparadas com as bactérias aeróbicas removedoras de fósforo convencionais sob condições anaeróbicas/aeróbicas. São bactérias facultativas que usam os PHA's como fonte de energia e como fonte de carbono o que faz com que a DQO seja usada eficientemente (KUBA *et. al.*, 1996b). Do ponto de vista bioquímico, o valor P/O (produção de ATP por molar de poder redutor) do nitrato como acceptor de elétrons é menor que o do oxigênio o que sustenta maior tempo de retenção celular e menor produção de lodo (cerca de 50% a menos). Por outro lado, usar o nitrato como acceptor de elétrons reduz os custos de fornecimento de O₂ já que o processo usa 30% a 40% do O₂ utilizado no convencional (KUBA *et. al.*, 1993, 1994; KERRNJESPERSEN; HENZE, 1993). Estes fatos são especialmente interessantes quando se pretende fazer esta remoção simultânea em efluentes com baixo valor de DQO e o uso destas bactérias pode solucionar a limitação de pouco carbono disponível (WANG *et. al.*, 2007).

A configuração base do sistema compreende: um tanque de aeração ou reator biológico, onde ocorrerão os processos de biodegradação; um sistema de aeração, para o fornecimento do oxigênio necessário à biodegradação aeróbia; um tanque de decantação ou decantador secundário para a separação do líquido da biomassa formada. Na sua generalidade, parte do lodo decantado é recirculado para o reator biológico de forma a manter uma concentração da biomassa ativa no reator (METCALF e EDDY, 2003). O sistema pode ser bastante vantajoso se garantirem as condições necessárias à ocorrência de desnitrificação o que acarreta vantagens econômicas e operacionais. Quando operado de forma correta o sistema tem menor produção do lodo de excesso e menos requisitos energéticos na aeração, principalmente se projetado para desnitrificação via nitrito. O lodo gerado apresenta melhor sedimentabilidade e há facilidade na recuperação da alcalinidade, necessária em esgotos com

baixa alcalinidade natural (HOFFMANN *et.al.*, 2004). Desde a sua idealização, foram testadas variações da sua concepção original, o que reforça a já mencionada flexibilidade, conferindo ao sistema a capacidade de ser ajustado a diferentes situações e aos objetivos específicos do tratamento proposto. De entre os sistemas mais utilizados podemos distinguir os arranjos denominados *Bardenpho* e UCT que são os mais difundidos. A bioquímica desses processos é bastante complexa, embora razoavelmente conhecida, necessitando-se prioritariamente de maior número de resultados práticos da operação destes sistemas.

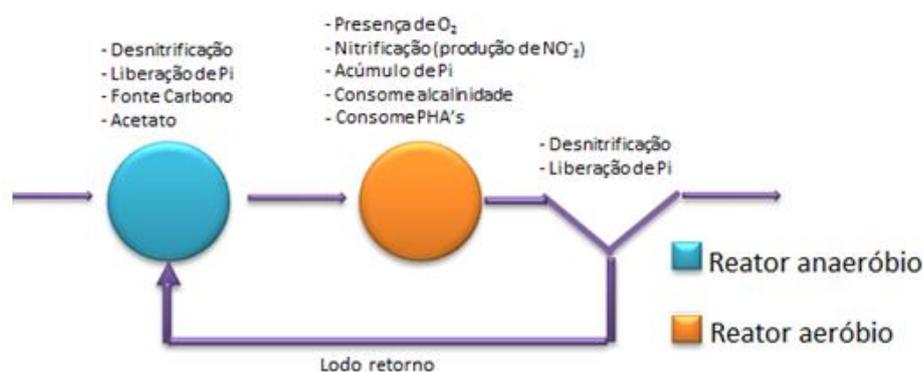
Infelizmente, o conceito atual é o de que, apesar destas modificações, o nível de remoção é insuficiente para diversas situações. No item seguinte são sumarizadas algumas configurações do Sistema de lodos ativados (VON SPERLING, 2002; METCALF e EDDY, 2003; VAN HAANDEL; VAN DER LUBBE, 2007; HAANDEL *et.al.*,2009).

3.3.3. Configurações dos sistemas de lodo ativado

3.3.3.1. Phoredox

O Sistema *Phoredox* é operado com uma idade do lodo específica de forma a evitar a nitrificação. Esta variante é pouco eficiente em climas quentes, já que é praticamente impossível suprimir a nitrificação (Figura 6).

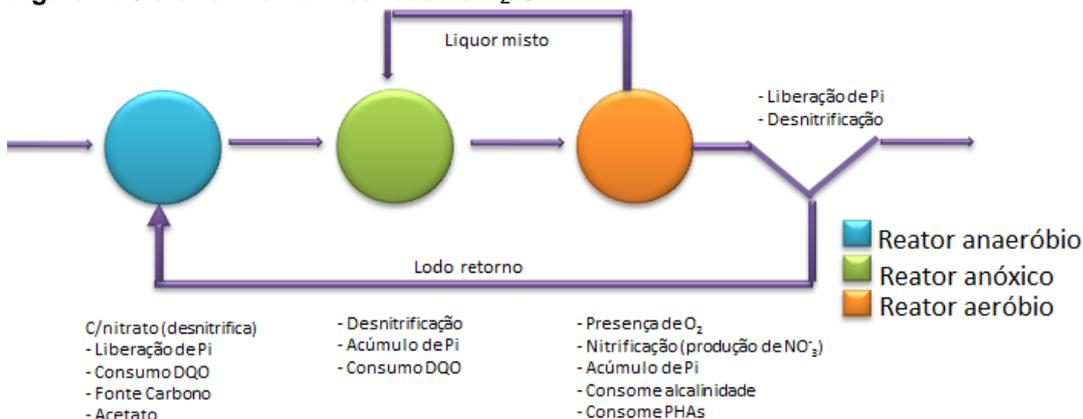
Figura 6. Representação do Sistema *Phoredox* e suas principais reações.



3.3.3.2. Pré-D modificado e A²/O

O Sistema Pré-D modificado resultou das alterações introduzidas por Barnard, em 1975, ao ser colocado um reator anaeróbio a montante do reator Pré-D (Figura 7).

Figura 7. Sistema Pré - D modificado e A₂/O.

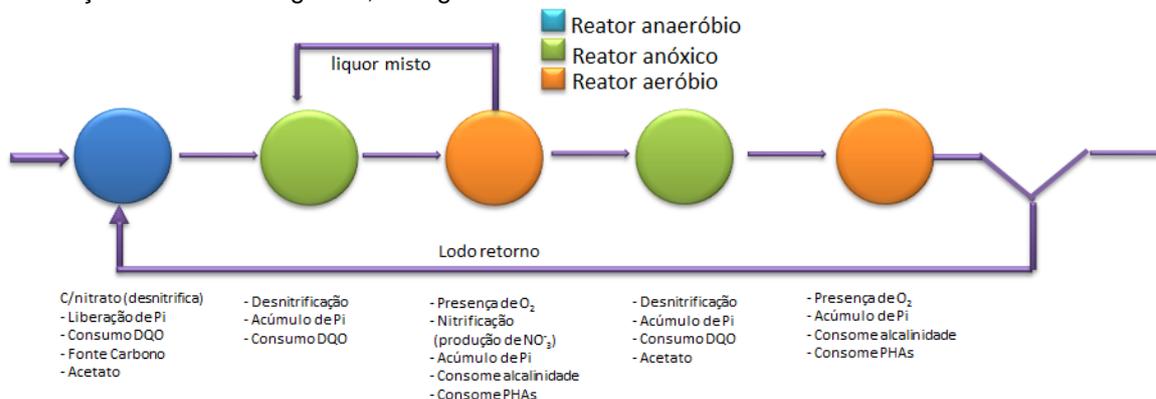


O reator anaeróbio recebe o afluente e o lodo de retorno e serão mantidas as condições de anaerobiose caso a remoção de nitrato no sistema seja completa. Se na decorrência do reciclo do lodo, se proporcionar a entrada de nitrato no reator anaeróbio, ocorrerá a sua remoção por desnitrificação com consumo do material rapidamente biodegradável. Como consequência, a remoção de fósforo estará comprometida, uma vez que não haverá matéria orgânica disponível suficiente para o processo.

3.3.3.3. *Bardenpho* modificado (5 reatores)

Sistemas de lodo ativado do tipo *Bardenpho* ou sistemas *Bardenpho* modificados são variantes projetadas para remover não só matéria orgânica como também os macronutrientes: nitrogênio, removido através de processos sequenciais de nitrificação e desnitrificação; e o fósforo, removido no processo de descarte de lodo. A Figura 8 apresenta o esquema de um sistema *Bardenpho* modificado, com cinco reatores e cada uma das reações gerais.

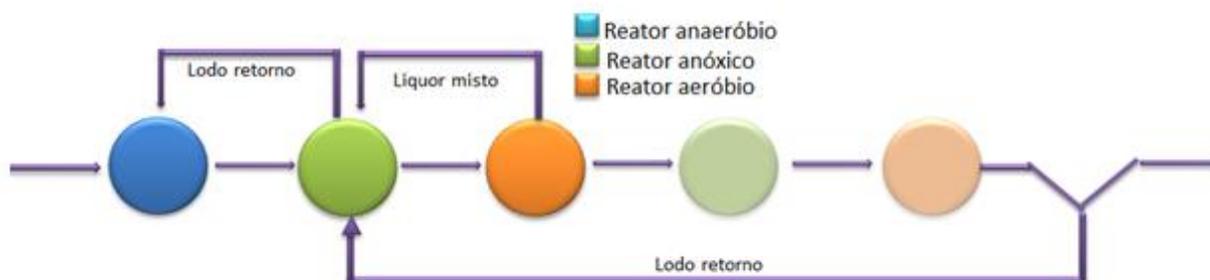
Figura 8. Sistema *Bardenpho* modificado constituído por cinco reatores e um decantador para a remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo.



3.3.3.4. UCT (3 ou 5 reatores)

Visando a minimização da entrada de nitrato na zona anaeróbia foi desenvolvido o sistema UCT, proposto por Rabinowitz e Marais em 1980 (Figura 9).

Figura 9. Sistema UCT representado para três ou cinco reatores.

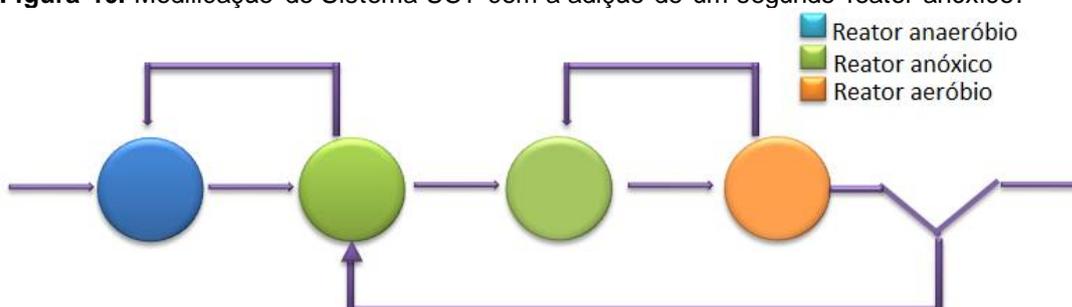


Este sistema é constituído por três ou cinco reatores, tendo sido adicionado um reciclo controlado de licor misto para o reator anóxico em vez do reator aeróbio. Com o reciclo, procurou-se minimizar a quantidade de NO_3^- que entra no reator anaeróbio. O reciclo de liquor é controlado, sendo enviada para o reator anóxico apenas a quantidade que pode ser desnitrificada. Na zona anóxica a concentração de nitrato é controlada a um baixo nível devido à manipulação do fator de recirculação (VAN HAANDEL; VAN DER LUBBE, 2007).

3.3.3.5. UCT modificado

Na Figura 10 é apresentado um modelo de uma das variantes do modelo UCT, o modelo UCT – modificado, com a adição de um segundo reator anóxico.

Figura 10. Modificação do Sistema UCT com a adição de um segundo reator anóxico.



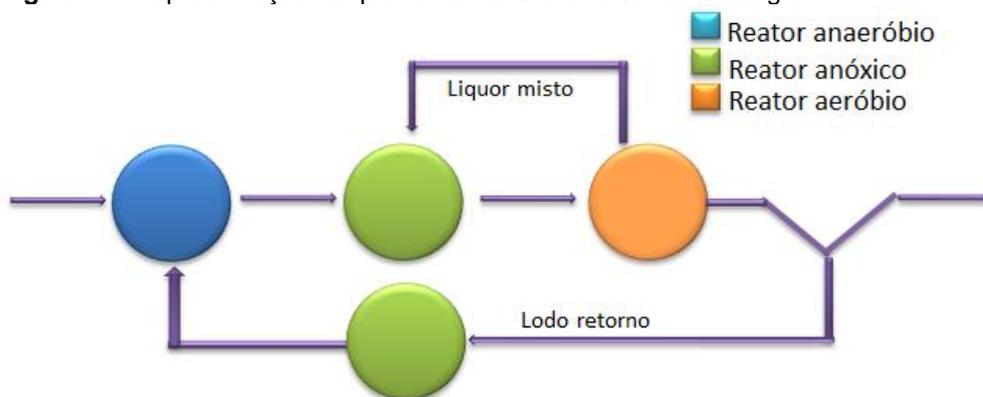
O sistema tem um funcionamento semelhante ao UCT, descrito anteriormente, com exceção da adição de um segundo reator anóxico que visa

minimizar a possível entrada de NO_3^- no reator anaeróbio prevendo-se possíveis variações de taxas de desnitrificação.

3.3.3.6. Sistema Johannesburg

Outro sistema proposto foi o Sistema Johannesburg composto por dois reatores anóxicos com reciclo de licor misto ao tanque anóxico e de lodo, que passa previamente em um reator anóxico e retorna para o reator anaeróbio. O esquema de funcionamento é apresentado na Figura 11.

Figura 11. Representação esquemática do sistema Johannesburg.



3.3.3.7. Sistema A2/N

Na Figura 12 é apresentado o esquema do modelo A₂/N, (HAO *et.al.*, 2001).

Figura 12. Diagrama do processo A₂/N (adaptado de Hongbo *et.al.*, 2008).



O sistema dispõe de um tanque anaeróbio, onde ocorre o consumo de DQO e a captura de AGV's armazenados sob a forma de PHA's. Posteriormente o licor misto segue para um sedimentador. Após separação, o sobrenadante rico em fósforo e amônio, segue para o tanque de nitrificação e o

lodo anaeróbio rico em PHA's segue para o tanque anóxico. Paralelamente, existe um tanque de nitrificação com biofilme fixo, que recebe o sobrenadante do sedimentador 1, onde é realizada a nitrificação com produção de nitrato que segue para o tanque anóxico. O tanque recebe o lodo anaeróbio do tanque anaeróbio e o efluente com nitrato (aceptor de elétrons), proveniente do tanque de nitrificação. O fósforo é capturado do efluente com consumo dos polihidroxicanoatos (PHA's) anteriormente sintetizados que servem tanto como fonte de energia como fonte de carbono (doadores de elétrons). Num segundo sedimentador, ocorre a liberação de Pi para a formação de adenosina Trifosfato (ATP) com a captura de ácidos graxos voláteis (AGV's) armazenados sob a forma polihidroxicanoatos (PHA's).

O sistema apresenta algumas desvantagens: o uso de dois sedimentadores torna o sistema dispendioso; com a separação lodo e sobrenadante, após o sedimentador 1, alguma amônia segue no lodo, saindo do sistema sem sofrer nitrificação e o lodo anóxico é de difícil sedimentabilidade.

3.3.3.8. Sistema A₂/N modificado

Para tentar contornar estas limitações, Hongbo *et. al.* em 2008, sugeriram um modelo modificado com os mesmos princípios fundamentais de funcionamento (Figura 13).

Figura 13. Diagrama de funcionamento do processo A₂/N modificado (Adaptado de Hongbo *et.al.*, 2008).



Consiste basicamente de um tanque anaeróbio para a síntese de PHA's que constituem a fonte de energia e de carbono para os organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO's) e organismos acumuladores

de fósforo (PAO's) aeróbicos, um tanque anóxico para a liberação de fósforo com desnitrificação e um tanque aeróbio para promover a nitrificação e a captura aeróbica de P_i . Ao contrário do processo anterior, o processo A_2/N modificado necessita de um único sedimentador (redução de custos) e possui duas linhas de remoção de lodo em excesso. Em relação ao processo original, esta proposta apresenta algumas vantagens: é possível a coexistência de organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO's) e organismos acumuladores de fósforo (PAO's) no processo; o lodo de organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO's) e de PAO's estão relativamente separados. O lodo proveniente do tanque anaeróbio é dividido em duas partes, uma parte entra no tanque anóxico onde os organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO's) dominam e a outra parte entra no tanque aeróbio onde os organismos acumuladores de fósforo (PAO's) predominam; toda a amônia no sistema passa pelo processo de nitrificação/desnitrificação o que melhora a qualidade do efluente; o sedimentador recebe o lodo aeróbico diretamente o que garante uma separação líquido/sólido mais eficiente.

3.3.4. Parâmetros operacionais do sistema de lodos ativados

No estudo dos sistemas de lodos ativados, alguns parâmetros operacionais como: idade do lodo, relação A/M (alimento/microrganismo), tempo de retenção hidráulica (TRH), teor de sólidos totais, mecanismo aeração do sistema, vazão, entre outros, são constantemente investigados para se obter a máxima eficiência na remoção dos poluentes.

Idade do lodo (θ_c) - considerado um parâmetro operacional de grande importância, uma variável fundamental para o processo, representando o tempo de retenção celular no reator. Este parâmetro indica o tempo médio de permanência de lodo no sistema e é definido como a razão entre a massa de lodo presente no sistema (m_v) e a massa de lodo descarregada diariamente (w), conforme a Equação 14.

$$\theta_c = \frac{m_v}{w} \quad (Eq. 14)$$

Num sistema no estado estacionário, a idade do lodo mantém-se constante: a quantidade de sólidos retirados do sistema é igual à quantidade produzida (MARAIS e EKAMA, 1976).

Relação Alimento/Microrganismos - A relação A/M é expressa pela equação e é a relação entre o alimento presente no esgoto afluente, e os microrganismos no tanque de aeração (Equação 15). Segundo Marais e Ekama (1976) recomenda-se que esta relação, seja mantida para lodos ativados, no intervalo de 0,07 a 1,1 kg DBO₅/ kg SSV d.

$$\frac{A}{M} = \frac{Q \times S_0}{V_R \times X} = \frac{kgDBO_5/d}{kgSSV} \quad (Eq.15)$$

Sendo:

Q - Vazão (m³/d)

S_0 - DBO (mg DBO₅/L)

V_R - Volume do Reator (m³)

X - Concentração de lodo (mgSSV/L)

Tempo de detenção hidráulica (TDH) - o tempo de retenção hidráulica (TRH) é definido como a razão entre o volume de líquido presente no reator e o volume de líquido retirado do reator por unidade de tempo. Como no balanço hídrico do sistema não há perdas líquidas, o volume de líquido que entra é o mesmo que sai (MARAIS e EKAMA, 1976)

$$TDH = \frac{V}{Q} \quad (Eq.16)$$

Sólidos Suspensos Totais (SST) - Os sólidos em suspensão são divididos em duas categorias: sólidos suspensos voláteis e sólidos suspensos fixos. Os sólidos voláteis (SSV) estão associados ao material particulado de origem orgânica, pois volatilizam entre 500-550°C. Os sólidos fixos (SSF) estão associados ao material particulado inorgânico. A razão SSV/SST fornece indicação a respeito do conteúdo orgânico do material sólido e, para o caso dos lodos biológicos, é muito usado como indicativo do grau de mineralização desse material.

3.3.5. Sistema de lodos ativados – operação em batelada

Tsuneda *et. al.*, 2006 propuseram um sistema anaeróbio/aeróbio/anóxico que visa explorar a capacidade de remoção simultânea do fósforo e nitrogênio com a vantagem de se poder utilizar um único reator operando em batelada. Neste sistema, na fase aeróbia, que antecede a fase anóxica, o nitrato e nitrito (aceptor final de elétrons), que servirão como fontes de carbono, são produzidos por ação das bactérias. Os Organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO's), sob condições anóxicas, usam o nitrato/nitrito produzido para realizarem a desnitrificação e remoção de fósforo simultâneas.

Reatores em bateladas sequenciais (batelada)

Os reatores RBS's são reatores de mistura completa que operam em fases, pelo que todas as reações acontecem em um mesmo tanque. A operação de reatores em batelada foi idealizada por Arder e Lockett, em 1914 e o sistema foi fortemente aplicado, principalmente, entre a sua criação e o ano de 1920. Até mesmo a versão original do sistema de lodos operava em bateladas sequenciais (SANTOS, 2006). No entanto, sem a tecnologia para automação do sistema e a falta de mão de obra para a adequada manutenção a operação em batelada perdeu espaço para os reatores em contínuo. Foi a partir do início da década de 80, com o desenvolvimento de uma instrumentação mais robusta, o conhecimento mais aprofundado do processo e a utilização de sistemas de controle automático que a utilização da tecnologia SBR foi impulsionada e aos poucos foi sendo aplicada no tratamento de águas residuárias domésticas e industriais (METCALF e EDDY, 2003; MANAV, 2009).

O funcionamento do ciclo engloba as fases de:

Alimentação do reator – Nesta fase o esgoto sanitário, contendo os poluentes a serem removidos pelos microrganismos, é colocado no tanque. O enchimento pode ser estático, com mistura e/ou com reação. O enchimento estático é o mais comum em sistemas que visam a remoção de nutrientes e envolve a introdução do afluente sem mistura ou reação o que minimiza a energia despendida e alta concentração de substrato até o final do enchimento (METCALF e EDDY, 2003).;

Reação – Nesta etapa ocorrem as reações metabólicas resultantes do contato entre os microrganismos e os poluentes das águas residuárias. Esta fase

compreende a mistura do líquido presente no reator e a aeração, ou ambos (METCALF e EDDY, 2003). No planejamento e operação, considerando os objetivos do tratamento podem definir-se fases anaeróbicas e anóxicas, para a promoção da desnitrificação e remoção biológica de fósforo, e até mesmo a nitrificação e desnitrificação simultânea, na fase aeróbia (METCALF e EDDY, 2003).

Sedimentação do lodo – A fase de sedimentação tem o mesmo propósito de um decantador secundário em uma estação de tratamento convencional, a separação entre os sólidos em suspensão e o efluente tratado (sobrenadante). No entanto, neste tipo de sistema intermitente, a eficiência de sedimentação pode ser superior quando comparada à decantação em regime contínuo, uma vez que não há interferência de entrada e saída de líquidos como no sistema convencional de lodos ativados;

Descarga do efluente– Na última fase do processo, o efluente tratado e clarificado é retirado do reator.

Entre ciclos é possível proceder a pequenos ajustes e o controle entre o final de um ciclo e o início do outro permite a remoção do lodo excedente. Similarmente aos processos convencionais de fluxo contínuo, a quantidade e a frequência de descarte do lodo são estabelecidas em função dos requisitos de desempenho (METCALF e EDDY, 2003). O número de ciclos e o tempo de duração de cada fase são definidos em função da quantidade de água residuária a ser tratada, da carga poluente aplicada, do nível de eficiência requerida e do número de reatores disponíveis operando em paralelo na estação de tratamento. O aumento da vazão afluente diminui o tempo de tratamento e aumenta o número de ciclos diários. O aumento da carga poluente aplicada implica em um maior tempo de tratamento e diminuição do número de ciclos diários. A alta necessidade de eficiência na remoção de nitrogênio e fósforo demanda maior tempo de tratamento e conseqüentemente diminui o número de ciclos operacionais diários (GERARDI, 2010).

A utilização de um sistema em batelada é justificada pelas suas vantagens em relação ao sistema de lodos ativados convencional. O processo intermitente incorpora todos os processos associados ao tratamento tradicional

(oxidação biológica e separação sólido/líquido) de forma sequencial em um tanque único e não em sequências de unidades separadas, como no ocorre no processo em regime contínuo. Como consequência, a área requerida para a construção dos SBR é, significativamente menor quando comparada com os sistemas tradicionais, favorecendo a sua aplicação em regiões nas quais a disponibilidade de espaço físico é um fator determinante. Em sua operação a biomassa permanece no reator de um ciclo para outro, fazendo com que o uso de decantadores externos não seja necessário. Nestes reatores são, geralmente, atingidas maiores percentagens de remoção de nitrogênio e fósforo, há uma redução significativa dos custos de operação e manutenção, a ocorrência de menos intumescimento do lodo (*bulking*). Concomitantemente, as características do processo operacional permitem uma maior flexibilidade dos ciclos de operação (CHIU *et.al.*, 2007; BLACKBURNE *et.al.*, 2008).

Algumas das desvantagens desses reatores estão associadas há descontinuidade na descarga do efluente final; exigência de um nível de manutenção relativamente mais sofisticado, quando comparados a outros sistemas e um maior consumo de energia decorrente da mistura da biomassa e da aeração dentro do reator (GRADY; DAIGGER; LIM, 1999).

A necessidade de automação era considerada uma desvantagem até há 20 anos atrás. Desde então muitos processos tem sido desenvolvidos na área e hoje a automação é considerada vantajosa para sistemas de tratamento, na medida em que garante uma operação estável e a realização da remoção de nutrientes sem custos elevados e sem necessidade de presença do operador (WILDERER *et.al.*,2001).

3.4. ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS

3.4.1. Aspectos microbiológicos - Biologia molecular: Uma ferramenta para o conhecimento das populações microbiológicas

Existem diversas técnicas de microbiologia molecular baseadas em análises do 16S rDNA. Todas estas técnicas envolvem inicialmente e após o isolamento do DNA, a ampliação de genes através da *polimerase chain reaction* – PCR, técnica económica e relativamente simples, utilizada para amplificar ou copiar pequenos segmentos de DNA que, neste caso, codificam

para o 16S RNA. (DE BEER; STOODLEY, 2005). Esta ferramenta da biologia molecular permite a obtenção de grandes quantidades de DNA e é aplicável ao estudo de bactérias, fungos e vírus em amostras de solos, sedimentos, água, etc (HAUGLAND *et.al.*, 1999). Após amplificação pode recorrer-se às técnicas *finger printing*, ou seja, técnicas de obtenção das impressões digitais genéticas dos microrganismos. De entre elas podem destacar-se: ARDRA (*Amplified ribosomal DNA restriction analysis*), DGGE (*denaturing gradient gel electrophoresis*), TGGE (*temperature gradient gel electrophoresis*) e T-RFLP (*terminal restriction fragment length polymorphism*) (DE BEER; STOODLEY, 2005).

A técnica de *restriction fragment length polymorphism* só pode ser utilizada para espécies únicas de microrganismos. Logo, a análise de populações mistas, a amostra deve primeiro ser separada por cultura, por PCR com *primers* específicos, ou por PCR e técnicas de clonagem. A aplicação de RFLP é mais adequada para análise de culturas isoladas de microrganismos, ou amostras com baixa biodiversidade (ATKINS, 2000).

Por outro lado, a técnica de *denaturing gradient gel electrophoresis* - DGGE é uma técnica, baseada na diferente mobilidade de fragmentos de DNA desnaturado, que pode ser usada para separar fragmentos de DNA com o mesmo comprimento diferindo apenas em uma base. Fragmentos de DNA com diferentes sequências de nucleotídeos desnaturam-se em diferentes graus na presença de um desnaturante químico em condições específicas. Quanto maior a desnaturação do fragmento, mais baixa é a sua mobilidade eletroforética no gel de poliacrilamida. A técnica gera diferentes padrões de bandas que traduzem a diversidade microbiana da amostra. As bandas podem posteriormente ser cortadas e sequenciadas sendo possível identificar os microrganismos presentes (MUYZER *et.al.*, 1993; MUYZER; SMALLA, 1998). A técnica DGGE tem sido extensivamente utilizada para observar variações das comunidades microbianas e as sucessões dos micro-organismos ao longo do tempo. Uma vez que a DGGE é baseada em análises de sequências de ácidos nucleicos, pode ser aplicada em estudos de bactérias, vírus e fungos em qualquer ambiente. A sensibilidade da técnica depende da qualidade do DNA extraído (ATKINS, 2000).

O aparecimento de novas ferramentas como a biologia molecular veio revolucionar os estudos sobre os processos de “EPBR” (OEHMEN *et.al.*, 2007). Em termos de entendimento do processo, ter acesso às populações em determinado sistema pode ser a chave para se adotarem determinadas estratégias. De facto, hoje se considera que quanto maior e mais profundo o conhecimento das comunidades microbiológicas do sistema EPBR mais fácil e eficiente será o controlo e otimização do sistema (NITTAMI *et. al.*, 2011). Só recentemente começaram a ser reveladas e reconhecidas as identidades de diferentes espécies de PAO's e OAG -organismos acumuladores de glicogênio (do inglês GAO's – *Glycogen accumulating organisms*) e muitas outras espécies podem estar por revelar. Com base nestes estudos começam agora a desenvolver-se estratégias para se minimizar o aparecimento de espécies indesejadas e valorizar o desenvolvimento das espécies de interesse (FILIPE *et. al.*, 2001c; LU *et. al.*, 2006). A estrutura geral das comunidades de EPBR tem sido estudada com “snapshots” obtidas a partir de bibliotecas de clones de genes 16s r RNA (CROCETTI *et.al.*, 2000; LIU *et.al.*, 2001) e análises metagenómicas (GARCIA MARTIN *et.al.*, 2006).

Relativamente aos aspectos bioquímicos é fundamental, para o sucesso destes sistemas, que se conheçam as reações que realmente acontecem e quais as rotas metabólicas para as diferentes espécies: organismos acumuladores de fósforo (PAO's), organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO's) , organismos acumuladores de glicogênio (GAO's) e organismos acumuladores de glicogênio desnitrificantes (DGAO's) dentro de determinada comunidade. Um dos principais problemas dos estudos de aspectos bioquímicos previamente realizados é a falta de caracterização da microbiologia presente. Há grande possibilidade de alguns dos estudos bioquímicos de sistemas não terem considerado a possível presença de organismos acumuladores de glicogênio (GAO's) ativos, apresentando-os como aspectos bioquímicos de comunidades Organismos acumuladores de fósforo (PAO's). Dados apresentados nestes estudos tais como uma baixa liberação de P relativamente à elevada taxa de consumo de AGV's parecem corroborar esta hipótese e apontam a necessidade de se usarem as novas

ferramentas como a biologia molecular para se estabelecer a relação entre microbiologia e bioquímica dos sistemas de EPBR (OEHMEN *et. al.* 2007).

3.4.2. Identificação de PAO's e DPAO's

Os primeiros estudos que apontam para a participação das bactérias na remoção de P basearam-se em culturas seletivas e remontam a cerca de 30 anos atrás (BARKER; DOLD, 1996). Destes estudos foram isoladas culturas de *Acinetobacter*, a primeira e única espécie aceite, por muito tempo, como sendo responsável pelo processo EPBR. Com o desenvolvimento de novas técnicas de microbiologia molecular, como: FISH – *Fluorescence in situ hybridisation*, DGGE – *Denaturing gradient gel electrophoresis* bibliotecas de clones, baseadas no RNA 16r, muitas outras espécies foram indicadas como responsáveis pelo processo, estando presentes em inúmeros sistemas piloto e escala real (SEVIOUR *et. al.*, 2003). Wagner *et. al.* 1994 demonstraram que, de fato, a participação da *Acinetobacter* era pouco significativa em relação a outros grupos filogenéticos. Várias espécies foram sugeridas como possíveis PAO's: *Microlunatus phosphovorus*, espécies relacionadas com *Rhodocyclus*, *Tetrasphaera* e *Malikia* (HESELDMANN *et.al.*, 1999; CROCETTI *et.al.*, 2000; LIU *et.al.*, 2001; SPRING *et.al.*,2005). Em 2003, Seviour *et. al.* (2010) realizaram um estudo procurando em espécies, previamente analisadas por diversos outros autores, as características de PAO's. Muitas das espécies como a *Lampropedia* sp., a *Tetrasphaera* sp. *Microlunatus phosphovorus* não demonstraram as características esperadas, não desempenhando funções no processo de EPBR. Uma espécie pertencente ao grupo *Rhodocyclus*, da subclasse 2 de *Betaproteobacteria* foi apontada como sendo uma grande parte da comunidade microbiológica de sistemas com bom desempenho de EPBR (Bond *et.al.*, 1995, 1999). Hesselmann *et. al.* (1999) designaram esta espécie como *Candidatus Accumulibacter phosphatis*. Diversos estudos indicaram a espécie como estando presente em inúmeros sistemas em escala laboratorial (HESELDMANN *et.al.*, 1999; CROCETTI *et.al.*, 2000; HE *et.al.*, 2008) quer em sistemas aeróbicos quer em sistemas anaeróbicos (ANH *et.al.*, 2002; LEE *et.al.*, 2003; ZENG *et. al.* (2003). Enquanto estudos, recorrendo a ferramentas moleculares, sugerem que as populações de PAO's ativas sob condições aeróbias e anóxicas podem ser diferentes parece cada vez mais evidente que a

Accumulibacter constitui a maior população de PAO's presentes em ambos os processos EPBR convencional e simultaneamente desnitrificante (CARVALHO *et.al.*, 2007) enfatizando a sua grande versatilidade. ZENG *et. al.* (2003), demonstraram através de evidências químicas e recorrendo ao FISH que esta espécie constituía a população dominante em sistemas anaeróbio-aeróbicos e sistemas anaeróbios – anóxicos.

Estudos recentes têm focado as diferenças genótípicas na linhagem *Accumulibacter*. Usando o gene *ppk1*, que codifica uma enzima envolvida na formação de poli-P, como marcador foram identificadas diferentes *clades*: Tipos IA-IC, IIA- IID e IIF (Slater *et.al.*, 2010). Estes diversos *clades* parecem relacionar-se com diferentes ambientes (Peterson *et.al.*, 2008) e só os tipos IA-IC, IIA- IID foram identificados em sistemas de escala laboratorial de EPBR (MARTÍN *et.al.*, 2006; He *et.al.*, 2007; WEXLER *et.al.*, 2009; WILMES *et.al.*,2008). Há também evidências da diversidade fenotípica e fisiológica entre os membros da linhagem. Zeng *et. al.* (2003), demonstraram que no caso dos sistemas anaeróbicos-aeróbicos a população era capaz de utilizar o nitrito após algumas horas de aclimatização. Kong *et. al.* (2004) usaram MAR (microautoradiography)-FISH e concluíram que *Accumulibacter* tinha a capacidade de remover P usando o oxigênio, nitrito e nitrato como acceptor de elétrons. Estes resultados trouxeram dúvidas sobre se os Organismos acumuladores de fósforo (PAO's) e Organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO's) não seriam o mesmo tipo de microrganismos (OEHMEN *et.al.*, 2007). Foi posteriormente postulado que PAO's desnitrificantes (DPAO's), capazes reduzir o nitrato, estariam de certa forma correlacionados com o tipo I de *Accumulibacter* enquanto que os organismos acumuladores de fósforo (PAO's) incapazes de usar reduzir o nitrato, mas capazes de reduzir o nitrito estariam associados ao tipo II de *Accumulibacter* (CARVALHO *et.al.*, 2007; GUIASOLA *et.al.*, 2009; OEHMEN *et.al.*, 2010). Estudos parecem reforçar a ideia de que os organismos acumuladores de fósforo (PAO's) e os organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO's) são filogeneticamente distintos. A atividade de microrganismos organismos acumuladores de fósforo (PAO's) e organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO's) têm sido amplamente demonstrada, quer

em escala laboratorial como em escala real (KUBA *et.al.*, 1993; ANH *et.al.*, 2002; KONG *et.al.*, 2004). Anh *et. al.* (2002) demonstraram através de DGGE uma variação clara da população quando se mudava o acceptor de elétrons disponível no meio. No processo *Accumulibacter* desempenhava o papel de organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO's) no reator. A variação nas populações foi corroborada por Lee *et al.* (2003) que demonstrou usando *probes* específicos de FISH que a população microbiológica variava quando se usava o nitrogênio ou o oxigênio como acceptor de elétrons. Esclarecer determinadas variações ecofisiológicas nas estirpes de *Accumulibacter* torna-se assim vital na tentativa de se conhecer e monitorar o processo de EPBR (SEVIOUR *et.al.*, 2008). A estrutura da linhagem *Accumulibacter*, em particular, tem sido investigada utilizando-se bibliotecas de clones de genes 16s r RNA (He *et.al.*, 2007) estudo do gene *ppk1* (MCMAHON *et.al.*, 2002, 2007; WEXLER *et.al.*, 2009) e qPCR do gene *ppk1*, distinguindo entre as diferentes estirpes com base no referido gene (He *et.al.*, 2007) e ainda que de forma limitada a técnica de FISH (FLOWERS *et.al.*, 2009) técnica bastante útil como um método para detecção e quantificação de diferentes grupos e estirpes de organismos acumuladores de fósforo (PAO's) e de organismos acumuladores de glicogênio (GAO's) (OEHMEN *et.al.*, 2010). Contudo estas técnicas não são as ideais aquando da análise de múltiplas amostras, necessárias para monitorar alterações na estrutura da comunidade ao longo do tempo/espaco. Outras técnicas como DGGE e T-RFLP podem ser mais apropriadas e não têm sido muito usadas (SLATER *et.al.*, 2010). Uma das vantagens destas técnicas é o facto de serem pouco laboriosas tendo em consideração a quantidade apreciável de informação que se obtém (Schutte *et.al.*, 2008).

Têm sido realizados inúmeros estudos usando PAOmix probes , que não distinguem entre os dois tipos de *Accumulibacter*, pelo que podem existir inumeras diferenças nas vias de captura do sub strato entre os dois grupos que não são contabilizadas (NIELSEN *et.al.*, 2010)

Por outro lado, muitos estudos demonstram que *Accumulibacter* não é o único responsável pelo processo EPBR. Na realidade, fatos apontam que a espécie muitas vezes compreende uma pequena porção da população,

especialmente em sistemas em escala real (SEVIOUR *et. al.*, 2008). A *actinobacteria* gênero *tetrasphaera* parece conter espécies que são PAO's geralmente mais abundante em sistemas EPBR (NIELSEN *et.al.*, 2010) Recentemente, tem-se procurado inferir mais sobre os microrganismos chave responsáveis pelos principais processos de tratamento: a nitrificação, desnitrificação e remoção de fósforo (WAGNER *et.al.*, 2006). Com o desenvolvimento e o maior conhecimento das novas ferramentas de biologia molecular, vários lodos de estações de tratamento foram estudados na tentativa de se conhecer um pouco mais acerca das populações microbianas presentes (KONG *et.al.*, 2004; HE *et.al.*, 2005; WONG *et.al.*, 2005). Algumas espécies de bactérias filamentosas como as *Chloroflexi* (BJORNSSON *et.al.*, 2002; KRAGELUND *et.al.*, 2007) e *Candidatus* *Microthrix parvicella* (BLACKALL *et.al.*, 1996) podem ocasionalmente estar presentes e causar problemas de “bulking”. Microorganismos envolvidos na remoção de nitrogênio (nitrificação/desnitrificação) podem também estar presentes e incluem bactérias oxidantes de amônia betaproteobacteriais (MOBARRY *et.al.*, 1996) e oxidantes de nitrito pertencentes ao filo *Nitrospira* (DAIMS *et.al.*, 2001) Potenciais desnitrificantes podem incluir *Azoarcus*, *Thauera* e *Aquaspirillum* (THOMSEN *et.al.*, 2004, 2007). Conhecer a microbiologia presente pode ser a chave para o sucesso dos processos. Os grupos microbianos citados acima tem *probes* definidos e muitas das suas funções ecofisiológicas são conhecidas. No entanto, estes organismos constituem uma pequena fração da comunidade de sistemas de EPBR em escala real. Estas espécies foram alvo de diversos estudos e parecem constituir apenas 30% da população total, comparação realizada por comparação FISH vs EUB mix probes por Kong *et.al.*, 2006, 2007. É fundamental associar o conhecimento físico do reator ao conhecimento da microbiota geral do sistema e respectivas funções, uma vez que se crê que a resistência e elasticidade dos ecossistemas microbianos que lhes confere estabilidade funcional está intimamente relacionada com a extensão da sua biodiversidade (WOODCOCK *et.al.*, 2007; WITTEBOLLE *et.al.*, 2008)

3.4.3. Enriquecimento de culturas

Têm sido realizados, nos últimos anos, diversos estudos focando aspectos microbiológicos e bioquímicos (MINO *et.al.*, 1998; SEVIOUR *et.al.*,

2003) No entanto, estes estudos são limitados porque apesar dos inúmeros esforços, não foi ainda conseguido um isolamento destes microrganismos, não estando como tal disponíveis em cultura pura (OEHMEN *et.al.*, 2007). Vários autores propuseram métodos de isolamento de PAO's baseados em técnicas de micro-manipulação (SEVIOUR *et.al.*, 2003), no entanto, para sua concretização são necessárias populações altamente enriquecidas destes microrganismos.

Até ao momento não se conseguiu isolar nenhuma cultura de *Accumulibacter* assim sendo, os estudos tem que ser realizados num contexto da comunidade microbiana e remetem para a hipótese da obrigatoriedade de interdependência funcional da espécie com outros membros da microbiota de EPBR (SLATER *et.al.*, 2010). Lu *et.al.*, (2006) propuseram estratégias para o enriquecimento de culturas de *Accumulibacter*, baseado na manipulação do pH e fonte de carbono, fatores controladores da competição entre organismos acumuladores de fósforo (PAO's) e GAO's. Na realidade, diversos estudos sobre o processo têm necessariamente uma fase de enriquecimento de culturas numa tentativa de favorecer o crescimento das espécies necessárias. Visando, na sua maioria, o desenvolvimento concomitante de organismos acumuladores de fósforo (PAO's) e Organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO's) diversos autores se debruçam sobre os inúmeros aspectos que interferem no desenvolvimento das espécies, objetivando otimizar as condições do processo. Pela dificuldade de isolamento e por uma questão prática estes estudos fazem uso de populações mistas enriquecidas (Zeng *et.al.*, 2003b; WANG *et.al.*, 2007; Zengin *et.al.*, 2010; ZHOU *et.al.*, 2010).

3.4.4. Competição entre PAO's e GAO's

Atualmente, vários sistemas de remoção biológica de N e P simultâneas têm sido estudados e estão em operação, no entanto, algumas plantas têm sofrido alterações, deteriorização (THOMAS *et. al.*, 2003; STEPHENSET *et. al.*, 2004). Apesar de, nas ultimas decadas, se ter aprofundado o conhecimento geral do design e das condições operacionais das estações de tratamento de lodo ativado, ocasionalmente, os sistemas de EPBR sofrem colapso, maioritariamente devido ao conhecimento precário da estrutura da comunidade

microbiana e da ecofisiologia de populações microbianas chave (KONG *et.al.*, 2007). Sem o devido conhecimento é difícil prever e antecipar possíveis condicionantes da falha do processo. De entre as causas possíveis têm-se efeitos externos como as chuvas excessivas, resultando em desequilíbrios do sistema, as limitações nutricionais dos efluentes e já a nível do processo a entrada de nitrato na fase anaeróbia.

Outro aspecto fundamental e que tem estimulado, cada vez mais, as discussões científicas é a competição entre microrganismos. Tem-se procurado estudar, cada vez mais, o papel dos organismos acumuladores de glicogênio (GAO's) – do inglês *Glycogen accumulating organisms* no deterioramento dos processos EPBR por serem comumente encontrados em sistemas em risco. Têm sido realizadas algumas tentativas para verificar o papel real destes organismos nas causas de Falha de sistemas de tratamento EBPR (CROCKETTI *et.al.*, 2000; LEE *et.al.*, 2003; KONG *et.al.*, 2004). Os organismos acumuladores de glicogênio (GAO's), tal como os organismos acumuladores de fósforo (PAO's) têm a capacidade de crescer em condições anaeróbias e aeróbias alternadas. Crê-se que estes microrganismos usam o glicogênio como fonte energética principal para, tal como os organismos acumuladores de fósforo (PAO's), captar os AGV's para a produção de Polihidroxicanoatos (PHA's) que ficam acumulados no seu interior, no entanto estes microrganismos não fazem a liberação de P na fase anaeróbia nem a sua captura na fase aeróbica. Na realidade, na fase aeróbica ocorre a oxidação Polihidroxicanoatos (PHA's) para a regeneração do glicogênio com consequente crescimento da biomassa e sem haver, como tal, contribuição para a remoção de fosfatos (MINO *et.al.*, 1995). Vários autores realizaram estudos que demonstram a capacidade de nitrificação de algumas destas espécies de organismos acumuladores de glicogênio (GAO's). *Competibacter* uma espécie reconhecida como GAO, dependendo da subespécie, apresenta capacidades de reduzir nitrato ou nitrito, nitrito ou é incapaz de desnitrificar (KONG *et.al.*, 2006). Algumas subespécies de *Deffluicoccus* apresentam capacidades de reduzir nitrato (WANG *et.al.*, 2008). Tornou-se claro a partir destes estudos que a atividade desnitrificante de organismos acumuladores de fósforo (PAO's) e organismos acumuladores de glicogênio (GAO's) vai

dependem da porcentagem de cada um na cultura mista (OEHMEN *et.al.*, 2010). Considerando o impacto desta competição na eficiência do processo de remoção de fósforo; o interesse crescente em se diminuir os custos de operação destes sistemas e a diminuição da adição de aditivos suplementares, medida necessária em alguns casos para se atingir a remoção pretendida, (adição de químicos ou fontes de carbono) muitos grupos de pesquisa têm procurado estudar o fenômeno (OEHMEN *et.al.*, 2010). Fatores como: a fonte de carbono (OEHMEN *et.al.*, 2005b; LU *et.al.*, 2006), o pH (OEHMEN *et.al.*, 2005a) e a Temperatura (LOPEZ-VAZQUEZ *et.al.*, 2007, 2009a) tem sido amplamente estudados. Alguns autores desenvolveram os modelos metabólicos estruturados destes microrganismos em condições aeróbicas e anaeróbicas quer para a captura de acetato, quer de propionato (FILIFE *et.al.* 2001a; ZENG *et.al.*, 2003; OEHMEN *et.al.*, 2005b, 2006b). Enquanto parecem ser atingidos bons resultados no EPBR quando se usa o acetato como única fonte de carbono, observa-se uma elevada taxa de proliferação de (GAO's). Assim, muitos autores procuraram averiguar o comportamento de PAO's e GAO's quando se usa o propionato como fonte de carbono. Os estudos demonstraram que o propionato poderia ser um substrato mais favorável para o processo de remoção de fósforo de enriquecimento a longo termo em escala de laboratório, garantindo uma vantagem dos PAO's sobre os GAO's. No entanto, o comportamento vai depender das espécies presentes no lodo. Considerando que a *Accumulibacter*, reconhecida como PAO é capaz de capturar Acetato e Propionato com a mesma eficiência e taxa cinética (OEHMEN *et.al.*, 2007), espécies como *Competibacter* (GAO) que conseguem desenvolver-se mais significativamente na presença de acetato relativamente ao propionato tornam-se menos competitiva do que as PAO's para o propionato (OEHMEN *et.al.*, 2005c, 2006a). Já outro grupo de GAO's, pertencente ao *Alphaproteobacteria* demonstra-se capaz de capturar o propionato a uma taxa semelhante à *Accumulibacter*, competindo com as PAO's o que leva ao declínio do processo (OEHMEN *et.al.*, 2005b, 2006). Relativamente ao pH do meio, diversos estudos demonstraram haver uma relação entre valores mais elevados que resultam numa maior liberação de fósforo na fase anaeróbia. Oehmen *et. al.* (2005a) demonstraram que um aumento do pH para

aproximadamente 8,0 resultou numa supremacia dos PAO's em relação aos GAO's, sugerindo que o pH pode de fato ser um parâmetro de controlo desta competição. Um aumento do pH leva a um aumento da energia necessária para a captura dos AGV's. A valores elevados de pH, os PAO's suprem o aumento na demanda de energia aumentando o consumo de polifosfatos. Os GAO's por seu lado aumentam o consumo de glicogênio. Este aumento produz um excesso de equivalentes redutores que são balanceados pela produção de PHA's reduzidos. Estas reações salientam a importância do mecanismo de captura anaeróbia de substrato na competição e ressaltam a importância de se conhecerem os processos bioquímicos (SANDERS *et.al.*, 2010).

A temperatura é outro fator que parece exercer um papel importante no tipo de microrganismos em desenvolvimento no meio. Estudos demonstraram que baixas temperaturas do processo, apesar de limitarem as reações bioquímicas, podem favorecer o desenvolvimento de organismos acumuladores de fósforo (PAO's) em detrimento dos organismos acumuladores de glicogênio (GAO's), sendo necessária uma maior idade do lodo para compensar a baixa cinética das reações (BRDJANOVIC *et.al.*, 1998). Diversos autores detectaram uma melhoria no processo EPBR a baixas temperaturas, justificado pela hipótese de dominância de PAO's sobre GAO's e observaram o fenômeno contrario a temperaturas entre os 20°C e os 35°C (WHANG; PARK, 2002; Panswad *et.al.*, 2003). Estudos das principais espécies presentes em lodo de 25 sistemas EPBR dinamarquesas demonstram uma clara predominância das PAO's em relação aos GAO's, justificada pelas baixas temperaturas do país (NIELSEN *et.al.*, 2010). Lopez-Vazquez (2009b) formulou recentemente um modelo estrutural que engloba os três fatores numa tentativa de analisar a o efeito combinado destes fatores determinantes na relação de competição. Nestes modelos, os substratos iniciais, intermediários e produtos são expressos em função das suas taxas de consumo, considerando as relações estequiométricas. Em geral, os modelos para organismos acumuladores de fósforo (PAO's) e para organismos acumuladores de glicogênio (GAO's) consideram: consumo de AGV's, consumo e regeneração do glicogênio, produção e consumo de PHA's, liberação e captura de fosfato, captação de amônio e consumo de oxigênio e em alguns casos as taxas de CO₂ ou a

produção de prótons (OEHMEN *et.al.*, 2007). Tem assim crescido o interesse em se desenvolverem estratégias que possam prevenir o crescimento ou o desenvolvimento destes microrganismos acumuladores de glicose (FILIPE *et.al.*, 2001b; OEHMEN *et.al.*, 2005b; LU *et.al.*, 2006). Enquanto se verificou a competição entre organismos acumuladores de glicogênio (GAO's) e organismos acumuladores de fósforo (PAO's) pela fonte de carbono, em sistemas anaeróbicos/aeróbicos, organismos acumuladores de glicogênio (GAO's) que sejam também desnitrificantes, os organismos acumuladores de glicogênio desnitrificantes (DGAO's) enriquecidas com acetato parecem demonstrar menor competitividade com os Organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO's) (ZENG *et.al.*, 2003b).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Localização do trabalho experimental

O trabalho experimental foi desenvolvido na área experimental do Laboratório de Saneamento Ambiental da UFPE, situado na estação de tratamento de Efluentes da Mangueira (Figura 14), um bairro de classe menos favorecida na região metropolitana de Recife em Pernambuco. A estação era, inicialmente, administrada pela COMPESA tendo sido sua gestão transferida para a FOZ do Brasil, atualmente chamada *Odebrecht Ambiental*.

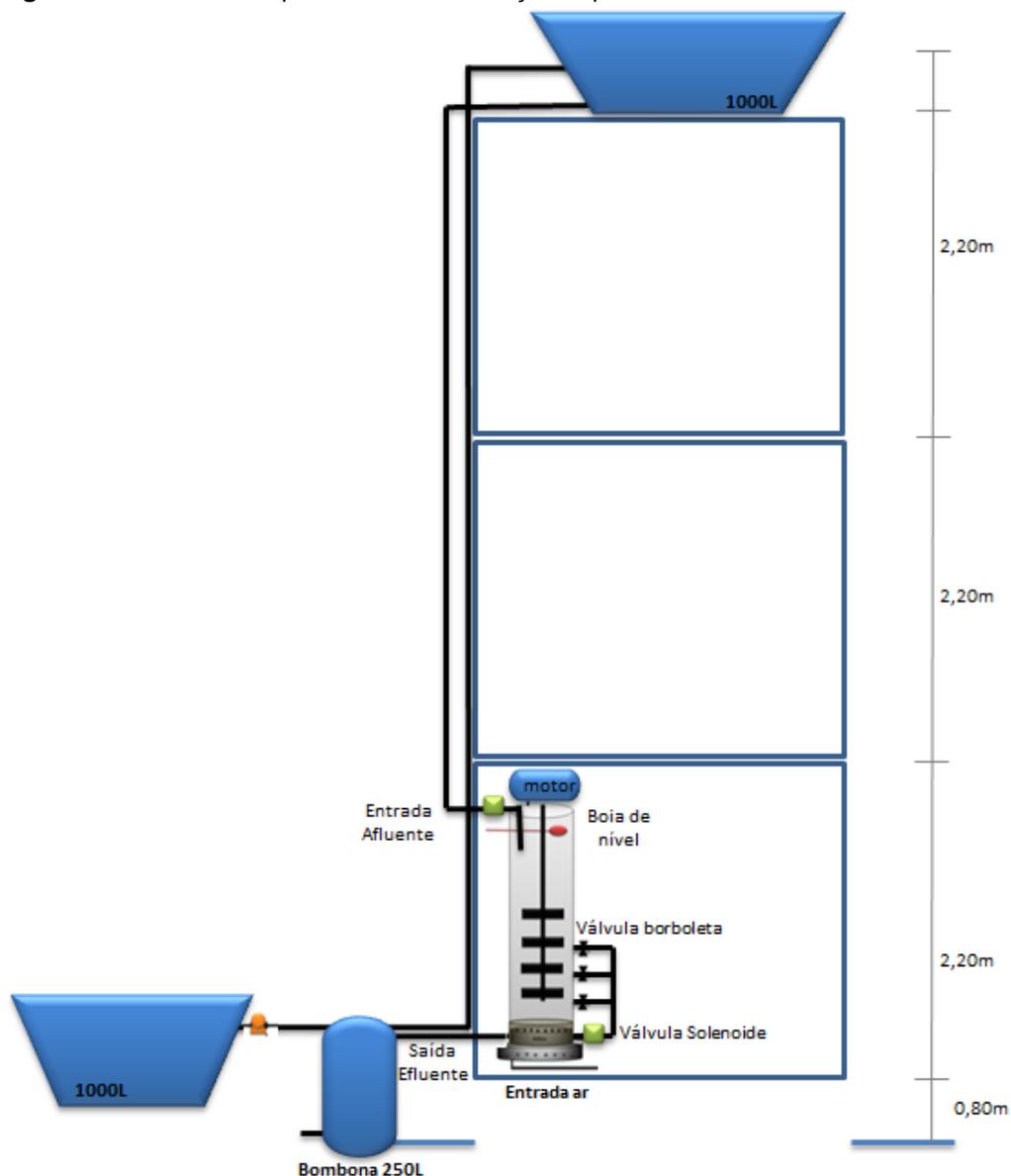
Figura 14. Vista da estação de tratamento de efluentes da Mangueira, Recife - Pernambuco.



4.2. Instalação experimental

O sistema piloto era constituído por dois reatores sequenciais em batelada, alimentados por gravidade a partir de um tanque de alimentação com volume de 1000L (Figura 15) localizado no terceiro andar de uma estrutura reforçada para a colocação dos reatores e acessórios.

Figura 15. Desenho esquemático da instalação experimental.



A caixa de alimentação superior era alimentada com o efluente, coletado após a caixa de areia da ETE Mangueira e equalizado numa caixa de 1000L, através de bombeamento.

A caixa superior alimentava por gravidade os dois reatores e após o tratamento o efluente clarificado era descartado.

Os reatores foram construídos em PVC reforçado, com uma altura de 1,90m e com 0,40m de diâmetro (Figura 16). Cada reator possuía um volume útil de 140L e era munido de agitador mecânico com 3 hastes. O sistema de alimentação, agitação e descarte do efluente foram automatizados.

Figura 16. Reatores para a remoção simultânea de carbono, nitrogênio e fósforo em regime de batelada.



4.2.1. Agitação dos reatores

Motores foram fixados na parte superior de uma estrutura metálica construída especialmente para o suporte dos reatores. Para a adaptação dos motores em posição vertical foi idealizada e construída uma luva flexível (Figura 17).

Figura 17. a) Instalação dos motores na posição vertical sobre estrutura reforçada. b) Luva para colocação do motor.

(a)

(b)



4.2.2. Sistema de distribuição e entrada do esgoto e saída do efluente

O esgoto desarenado entrava na parte de cima de cada reator e a saída do efluente tratado era realizada na parte inferior dos reatores. A entrada e saída era controlada através de válvulas solenoides acionados pelo sistema de automação.

Para permitir uma maior flexibilidade operacional e possibilitar um controlo do nível de descarte do efluente tratado, três torneiras foram instaladas nas alturas 30, 50 e 70 cm (Figura 18).

Figura 18. (a) Detalhe das alturas de retirada do efluente tratado (b) Válvula solenoide para a entrada de efluente no reator (c) Torneiras de descarga de efluente. d) Efluente clarificado.



Esta possibilidade de escolha do nível de retirada de líquido para descarte possibilitou uma certa segurança. Em ocasiões de falta de energia e conseqüente falta de aeração com eventual flotação do lodo, seria possível controlar a perda de lodo.

4.2.3. Aeração do sistema

Foram testadas diversas alternativas para o sistema de aeração. Inicialmente foi cogitada a utilização de uma placa de distribuição de ar. Considerando o peso de cada reator e a limitação de estar montado numa estrutura extremamente pesada seriam previsíveis problemas na realização da manutenção do sistema. Esta ideia e suas variantes (chuveiros pequenos, placa com distribuidores aplicados, etc.) foram descartadas por motivos semelhantes.

A solução final foi a utilização de uma mangueira com perfurações, dobrada em forma circular e acoplada na parte de baixo do reator. Para manter a mangueira no fundo do reator e evitar que se enrolasse na haste de agitação, foram colocados pequenos pesos de pescador.

O sistema de aeração era controlado por um sistema de automação, de acordo com a programação estipulada para os compressores (Figura 19). Quando acionados, os compressores permitem a distribuição de oxigênio no reator, imprescindível para o processo aeróbico.

Figura 19. Vista dos compressores (automatizados) que fornecem oxigênio aos reatores.



4.2.4. Automação do sistema

A Figura 20 ilustra parte do quadro de automação dos reatores que medeia as ordens do Controlador Lógico Programável (CLP) e o acionamento/desligamento dos diversos equipamentos. Assim, o computador permite a transferência das ordens de comando de operação para um sistema de equipamentos automatizados que as executa *in loco* nos reatores.

A programação dos CLP's pretende estabelecer a independência do sistema. No momento o CLP executa as atividades de: enchimento do reator, iniciar agitação, controlar a aeração, permitir a entrada adicional de efluente/fonte de carbono, parar a agitação e por fim esvaziar o reator.

Embora não tenha sido realizado (pela falta dos sensores) o sistema de controle foi programado para atender às funções de controle do fornecimento de OD, controle do pH, potencial redox, temperatura e volumes mínimo e máximo.

Figura 20. Quadro de controle da automação dos reatores, utilizados neste estudo.



4.3. Cuidados operacionais

4.3.1. Testes hidráulicos

Finalizada a fase de construção física dos reatores e a fase de sua automação procederam-se aos testes usando água. Os testes foram executados usando diversas programações de forma a testar não só os equipamentos como também a própria automação e de forma a possibilitar os ajustes necessários.

4.3.2. Solução para a indicação de nível máximo

Iniciada a fase de testes com o esgoto varias modificações foram realizadas para solucionar os problemas de vazamento, transbordo, etc. Foi necessário, por algumas vezes, o ajuste e a recolocação de boias de nível para sinalização do nível máximo. Testes de resposta elétrica foram realizados.

4.3.3. Entupimentos das válvulas solenoides

Para minimizar entupimentos das válvulas inferiores e conseqüente liberação contínua do conteúdo do reator ou o entupimento das válvulas inferiores e conseqüente transbordamento dos reatores, as válvulas solenoides inferiores e superiores eram limpas diariamente, além de ser mantida uma rotina diária de limpeza das caixas de alimentação e de equalização.

No entanto, mesmo com a realização da rotina diária de manutenção do sistema (válvulas, tubulações, reatores, entre outros), eram verificadas, por vezes, fugas de lodo no período da noite.

Para evitar a perda de lodo foram testadas duas soluções: a primeira foi a colocação de bombonas na saída do reator com capacidade para reter 250L (Figura 21). Em caso de entupimento das válvulas inferiores seria possível recuperar e recolocar o lodo nos reatores.

A segunda solução foi evitar a saída de lodo por transbordo (entupimento da válvula superior). Para isso foram idealizados filtros constituídos por tecido, TFT e rede. Em caso de transbordo, a água em ascensão tenderia a passar pelo filtro e o lodo colmataria na parte de rede do filtro, formando uma película que, assim, reteria boa parte do lodo (Figura 21b). Posteriormente foi adotada como solução definitiva a instalação de um vertedouro ladrão (*by pass*) no topo do reator.

Figura 21. (a) Bombona colocada para a recuperação do lodo perdido por problemas mecânicos. (b) Proteção colocada nos reatores.

(a)



(b)



4.4. Operação dos reatores

Os reatores sequenciais em batelada foram operados durante 450 dias. As informações sobre as diferentes fases operacionais são resumidas na Tabela 4.

Tabela 4. Duração e principais objetivos das fases operacionais.

Fase	Duração do experimento (dias)	Principal objetivo
I	0-202	Cultivo do lodo Estabelecimento e ajustes operacionais (TC = X horas)
II	203-255	Enriquecimento das PAO's e DPAO's (TC = 8 horas)
IIA	269-336	Cultivar o lodo para a remoção simultânea de N e P (TC = 6 horas)
IIB	337-401	Melhorar a nitrificação (TC = 8 horas)
V	02-449	Avaliar a influencia da Aeração continua sobre a nitrificação e desnitrificação Novo enriquecimento (TC = 8 horas)

Nesse período foram realizados 1397 ciclos com um tempo de retenção celular TRS de 8 dias.

A concentração de OD na faixa de 1,0 – 2,5 mg/L foi definida de modo que não ocorresse nenhum déficit ou excesso de oxigênio, apesar da variação da carga orgânica. Vale salientar que inicialmente, e por questões de adaptação do sistema de automação, o tempo de ciclo de operação foi estipulado para 12 horas por 5 dias. Considerando a variação da carga aplicada em cada ciclo e a diluição do esgoto afluente foi decidida a diminuição do tempo de ciclo (TC), tendo sido testados ciclos de 6 e 8 horas em diferentes fases de teste.

Os tempos de cada fase para os diferentes tempos de ciclos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Diferentes tempos para as fases dos ciclos de 6 horas e 8 horas.

Ciclo	TCH=6 horas	TCH=8 horas
Fase		
Enchimento (2min) + ANAERÓBIO	90 min	120 min
AERÓBIO	180 min	260 min
ANÓXICO	45 min	45 min
SEDIMENTAÇÃO + Esvaziamento	45 min	45 min

4.4.1. Inóculo, partida e estabilização dos reatores

Com a finalidade de reduzir a fase de partida, os reatores foram inoculados com lodo de uma estação de tratamento de efluentes, exclusivamente domésticos, com sistema de lodos ativado sem batelada. Entretanto, após problemas operacionais ocorridos durante a Fase I, quando o lodo foi lavado dos reatores, optou-se por não mais usar inóculo.

As condições de partida basearam-se na literatura (Tabela 6) e foram sendo testes e, consoante a resposta dos reatores, modificadas.

Tabela 6. Parâmetros e variáveis de controle que foram manipuladas no decorrer do projeto. Valores retirados da literatura que servem como base para o projeto.

	Fases			Condições						
	Anaeróbio (min)	Aeróbio (min)	Anóxico (min)	Mistura (rpm)	V (L)	Efluente	(°C)	HRT (h)	TRS (dias)	pH
Carvalho 2007	1 20h (sempre)	40 (inicial); 180 F1; 120 F2; 0 F3	0 (inicial); 60 F1; 120 F2; 240 F3	-	0,9			24	0	≈8,0
Zhou, 2010	120	80	ou 180	-	2			12	0 a 25	
Zenging, 2010	90	50	-	-	0		0	10		6,8-7,2
Zeng, 2002	120	10 (R1)	210 (R2)	250	0,2	Sintético	8-22	12	a 15	6.85- 7.05
Whang, 2007				-	E		4-25			≈7.0
Lu,2006	130	60	-	150		Sintético	0-24	24		7,0-8,0
Zang,20 10	180		270	110		Sintético	0-25			7,2
Obaja 2003	120	40	120	-		ind.suina +licor dig.	0 (F2 de 8 a 30°C)	24	1	
Freitas, 2010	20			-		Sintético		24	0	8,0-8,4

4.4.2. Adaptação inicial

A adaptação inicial tinha como metas: a manutenção do lodo no reator, estabelecimento de microrganismos que permitissem a nitrificação e desnitrificação e posteriormente acumuladores de fósforo.

Na fase inicial foram testadas condições para o estabelecimento de concomitante de populações de interesse sem se recorrer à estratégia de enriquecimento do lodo.

4.4.3. Estratégia de enriquecimento do lodo

Duas estratégias de enriquecimento do lodo com microrganismos capazes de acumular fósforo e desnitrificar foram aplicadas. A primeira, através da seletividade por sedimentação e a segunda, pela adição de fonte adicional de carbono.

SELETIVIDADE POR SEDIMENTAÇÃO – Como estratégia de partida foram aplicados inicialmente valores de sedimentação de 30 e 45 minutos. O objetivo foi manter no sistema apenas a biomassa com capacidade de sedimentação elevada deixando sair no efluente, durante a fase de adaptação todo o lodo leve, com tendência a flotar, numa tentativa de se retirar eventual lodo filamentoso.

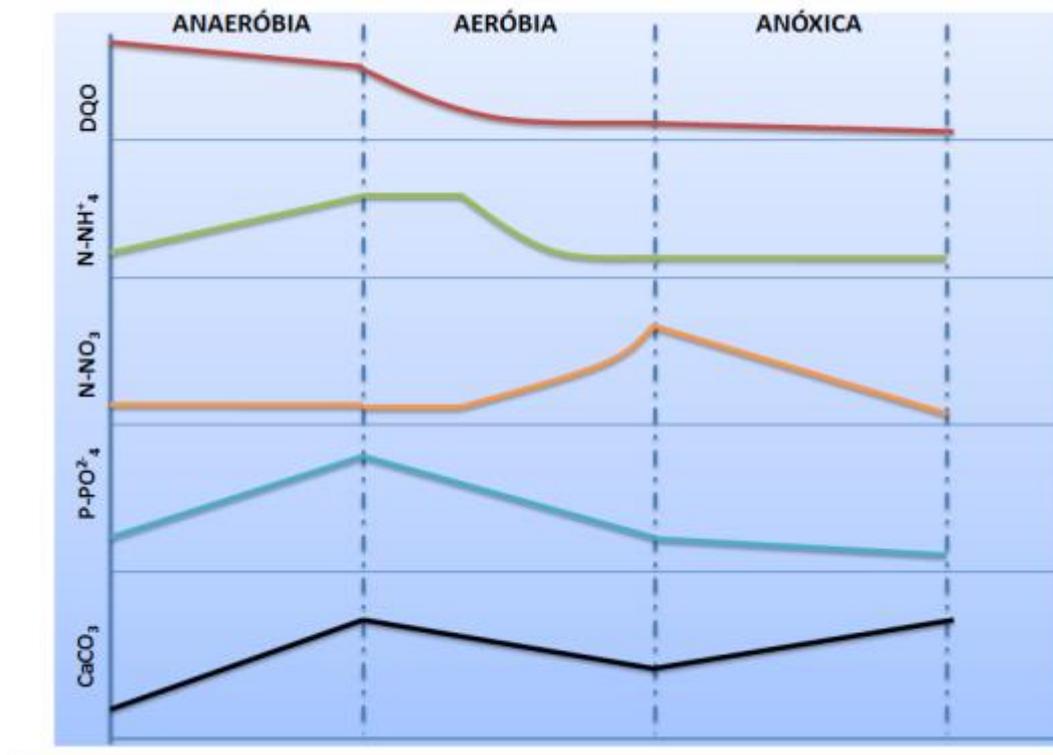
ADIÇÃO DE FONTE DE CARBONO - Considerando a vulnerabilidade do sistema e os múltiplos fatores condicionantes do processo EPBR, diversos autores ressaltam a importância de um pré-enriquecimento da cultura no próprio reator. As estratégias de enriquecimento são utilizadas em inúmeros trabalhos, principalmente em escala laboratorial. Neste trabalho optou-se por utilizar a estratégia proposta por Lu *et. al.* (2006), que defendem a adição de uma fonte extra de carbono. Sabe-se que os microrganismos, em especial a *accumulibacter* (PAO e DPAO) são capazes de utilizar tanto o acetato quanto o propionato em taxas equivalentes (OEHMEN *et. al.*, 2007). Entretanto, dependendo da espécie de GAO, há uma maior preferência por uma ou outra fonte de carbono (OEHMEN *et. al.* 2005b, 2005c, 2006a). Assim, numa tentativa de selecionar os microrganismos de interesse dentro dos reatores em escala piloto com esgoto real, e como estratégia de enriquecimento, foram fornecidas ao lodo acetato e propionato de forma alternada, com o intuito de fornecer as condições favoráveis para o desenvolvimento de populações microbianas de interesse, capazes de realizar o processo de remoção biológica simultânea de fósforo e nitrogênio em detrimento dos organismos acumuladores de glicogênio.

4.5. Funcionamento geral

Após enchimento, os reatores foram submetidos sequencialmente às fases: anaeróbia, aeróbia e anóxica. A primeira fase do processo é a fase de reação, que é anaeróbia, onde se espera que ocorra a degradação da matéria orgânica complexa em ácidos AGV's; a incorporação de AGVs (acetato,

butirato ou propionato) sob a forma de polihidroxicarboxilatos (PHA's); liberação de fosfato para o meio, após quebra das ligações fosfodiéster com liberação de ATP, necessário para a captura de AGV's (pelos organismos acumuladores de fósforo (PAO's) e organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO's) e a amonificação. Posteriormente, na fase de reação aeróbia, se espera que ocorra a degradação da matéria orgânica remanescente, a nitrificação (produção de NO_3^-), com consumo de alcalinidade e acúmulo de fosfato no interior das células, sob a forma de polifosfato, com consumo dos polihidroxicarboxilatos PHA's e o crescimento da biomassa (organismos acumuladores de fósforo (PAO's) e organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO's). Finalmente, na terceira fase de reação, anóxica, deverá ocorrer novo acúmulo de fosfato, sob a forma de polifosfato, com consumo dos PHA's e crescimento da biomassa organismos acumuladores de fósforo (PAO's) e organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO's), a desnitrificação (por ação de organismos acumuladores de fósforo (PAO's) e organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO's), com produção de alcalinidade) (Figura 22).

Figura 22. Comportamento esperado para os sistemas propostos.



Ao final de cada fase operacional (ajuste das variáveis), quando o sistema atingir o equilíbrio estacionário, foram feitos perfis temporal dentro do ciclo para avaliar a remoção de DQO, nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, nitrato, nitrito e fosfato.

4.6. Análises laboratoriais

4.6.1. Análises físico-químicas

As análises laboratoriais decorreram no Laboratório de Saneamento Ambiental da UFPE (LSA) do Centro de Tecnologia e Geociências (CTG), na Universidade Federal de Pernambuco.

Os métodos analíticos utilizados foram descritos no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). As concentrações de nitrito e nitrato foram quantificados em um cromatógrafo de íons (Dionex-100, coluna ASCR2mm e CSCR2mm). Os AGV's foram quantificados por cromatografia líquida de alta performance (HPLC).

Os principais parâmetros físico-químicos determinados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Monitoramento do sistema piloto.

Variáveis	Unidade	Afluente	Licor Misto (diferentes fases)	Efluente
Temperatura	°C	x	x	x
REDOX	mV		x	
pH	-	x	x	x
Oxigênio Dissolvido	mg.L ⁻¹		x	
DQO total	mg.L ⁻¹	x	x	x
DQO solúvel	mg.L ⁻¹	x	x	x
Série de sólidos	mg.L ⁻¹	x	x	x
N-NTK	mgN.L ⁻¹	x	x	x
N-NH ₄ ⁺	mgN.L ⁻¹	x	x	x
N-NO ₂ ⁻	mgN.L ⁻¹		x	
N-NO ₃ ⁻	mgN.L ⁻¹		x	
P-PO ₄ solúvel	mgP.L ⁻¹	x	x	x
Alcalinidade	mgCaCO ₃ .L ⁻¹	x		x
IVL	mL.g ⁻¹		x	
Microbiologia do lodo	-		x	

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados os dados obtidos para a caracterização dos dois reatores, realizada com a avaliação dos parâmetros descritos para as diferentes fases de funcionamento, ou seja, ciclos de 6 e 8 horas bem como para os testes realizados com aeração escalonada e contínua.

5.1. Composição do esgoto bruto utilizado

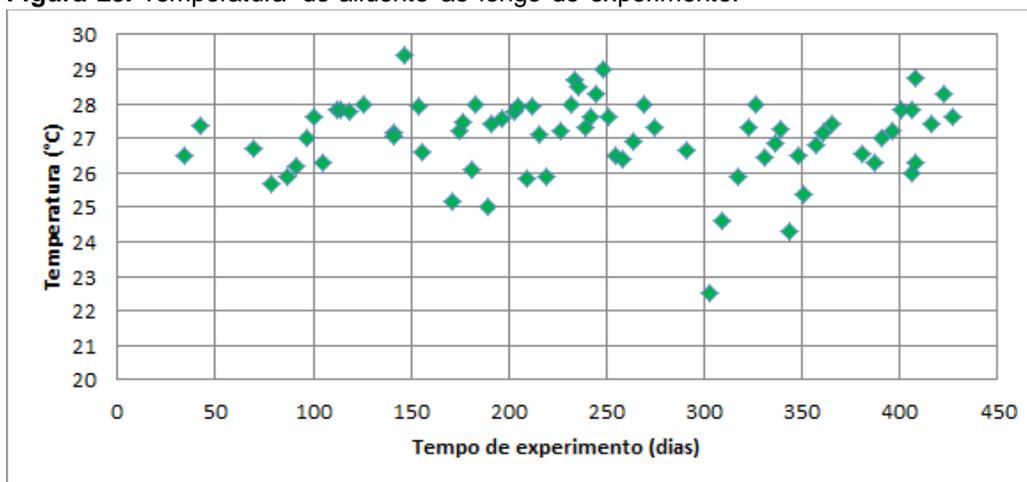
O esgoto utilizado nos experimento foi coletado após passar pela etapa de tratamento preliminar (grade e caixa de areia) da ETE Mangueira. O esgoto desta região apresenta composição variável, principalmente durante o período de chuvas, indicando contribuições de águas pluviais na rede coletora, o que resulta num efluente bastante diluído, como pode ser visto na Tabela 8.

Tabela 8. Características médias dos esgotos da ETE Mangueira.

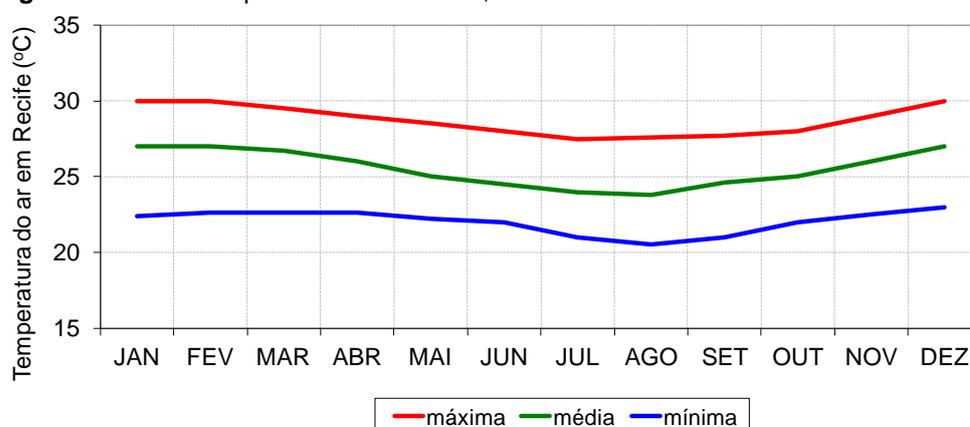
	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	n
DQO T (mg.L ⁻¹)	251,1	111,5	708,5	81,1	75
DQO F (mg.L ⁻¹)	125,5	83,9	388,1	45,3	75
SST (mg.L ⁻¹)	152,8	84,6	346	108	48
SSV (mg.L ⁻¹)	107,8	49,9	242	98	42
NTK (mg.L ⁻¹)	31,7	7,1	49,0	13,3	70
N-Amoniacal (mg.L ⁻¹)	22,3	5,6	37,9	2,0	69
P-PO ₄ (mg.L ⁻¹)	2,7	0,8	5,4	0,9	58
pH	7,2	0,3	8,1	6,7	47
Alcalinidade total (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	207,7	36,4	275,7	118,2	39
Temperatura (°C)	27,11	1,1	29,4	22,5	73

5.1.1. Temperatura

As médias de temperatura nos esgotos afluentes (Figura 23) foram de $27,11 \pm 1,1^\circ\text{C}$ no esgoto bruto com mínima de $22,5^\circ\text{C}$ e máximo de $29,4^\circ\text{C}$ e pouco foi alterada na saída do efluente ($27,01 \pm 1,7^\circ\text{C}$).

Figura 23. Temperatura do afluente ao longo do experimento.

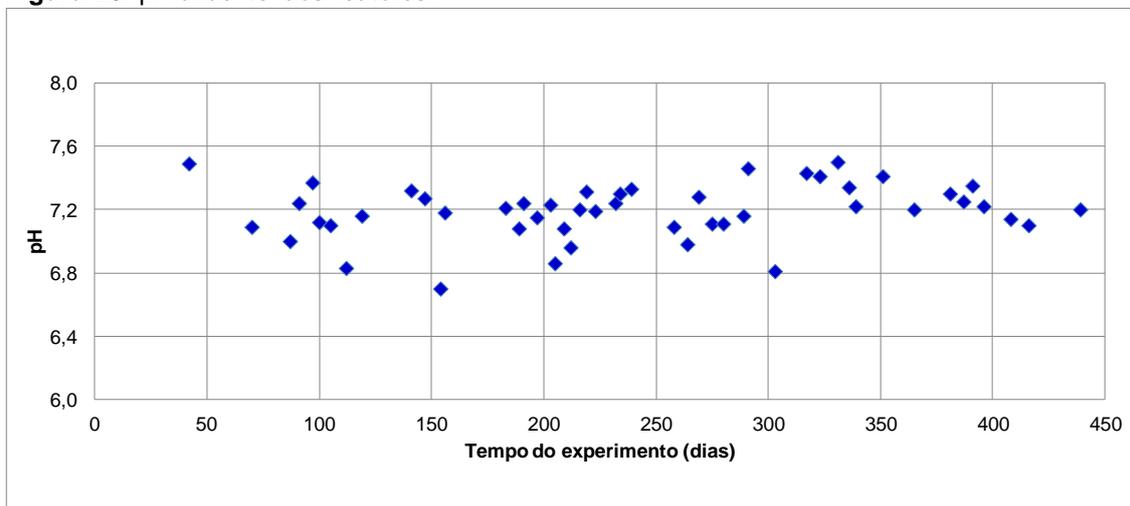
Esses valores são semelhantes aos encontrados ao longo de 13 anos de monitoramento realizado da ETE Mangueira (MORAIS *et. al.*, 2011). Isso ocorre devido às condições da temperatura ambiente em Recife (Figura 24) ao longo do ano, com valores da temperatura pouco variáveis com média em torno de 25°C, com temperaturas mínimas e máximas de 21°C e 30°C, respectivamente (APAC, 2014). De uma forma geral, esses valores encontrados para a temperatura são considerados dentro da faixa ideal para tratamento biológico (METCALF e EDDY, 2003). Para a nitrificação, que pode ocorrer numa ampla faixa de variação, entre 4°C a 45°C (EPA, 1993), é reportado que sua faixa ótima se situa entre 30 a 35°C, enquanto que para o processo de desnitrificação, a faixa considerada como ótima está entre 10 a 30°C (HENZE *et. al.*, 1995).

Figura 24. Temperaturas máxima, média e mínima no Recife (1961-1990).

5.1.2. pH e alcalinidade

Os valores de pH oscilaram entre 6,7 e 7,5 durante o período de experimento, conservando-se próximos da neutralidade, com média para o período avaliado de $7,2 \pm 0,2$ (Figura 25).

Figura 25. pH afluente aos reatores.



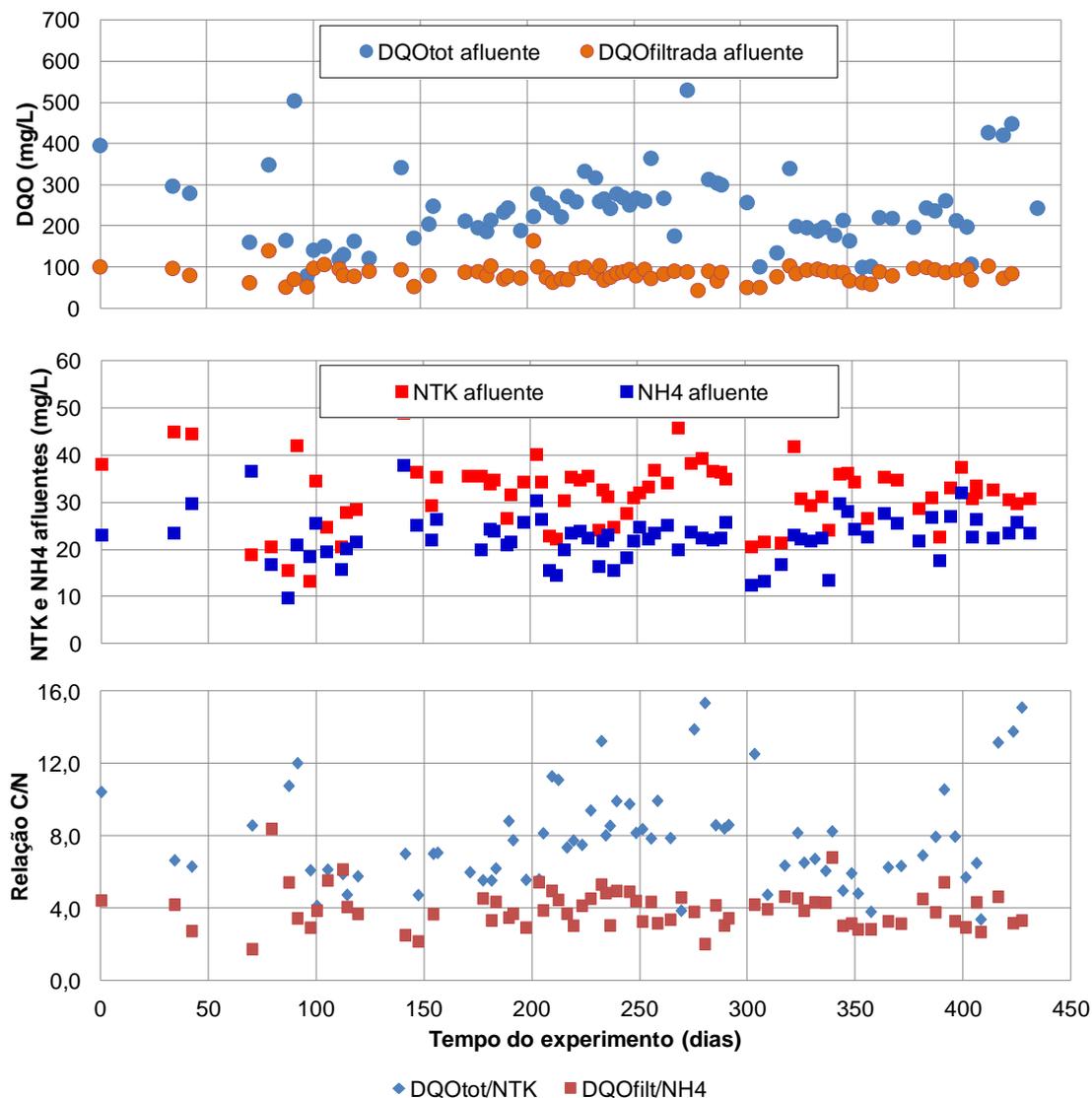
Os valores encontrados permaneceram dentro da faixa recomendada por Metcalf e Eddy (2003) para a ocorrência de nitrificação (pH entre 7,2 a 9,0), desnitrificação (pH entre 6,5 a 7,5) e para a remoção de fósforo. Valores insuficientes de alcalinidade poderiam levar ao acúmulo de amônia e possivelmente a inibições pela presença de amônia livre (VAN HAANDEL, 1999). A estabilidade do pH está relacionada com a alcalinidade presente no efluente, cujos valor médio no esgoto bruto foi de $207,7 \pm 36,4$, mgCaCO_3/L , com valor mínimo de $118,2 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ e que é superior ao valor mínimo de $70 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ necessários para manter a biomassa estável em reator de lodos ativados (METCALF e EDDY, 2003). O valor do pH tem influência também no Mecanismo EBPR. Oehman *et. al.* (2007) sugerem que os sistemas de EBPR são favorecidos em pH's superiores a 7,25.

5.1.3. DQO, Nitrogênio e Relação C/N

A média afluente para a DQOB foi de $251,1 \pm 115,5 \text{ mg/L}$, o que, segundo Metcalf e Eddy (2003), está dentro das características típicas do esgoto doméstico.

Como apresentado na Tabela 8, o esgoto afluente aos reatores é bastante diluído, com características variáveis, especialmente para a DQO_T e o nitrogênio NTK (Figura 26).

Figura 26. DQO, nitrogênio e relação carbono/nitrogênio no esgoto afluente aos reatores RSB.



Na Figura 26 é possível verificar a grande variabilidade dos valores afluente de DQO e nitrogênio ao longo do experimento. Assim a relação C/N variou consideravelmente ao longo do tempo, como pode ser observado na Figura 26. Os valores encontrados variaram entre 3,4 e 17,0 com valor médio de 8,0 quando se considera a relação entre a DQO total e o NTK. Se considerar a relação da DQO filtrada e o nitrogênio amoniacal os valores variam entre 1,7 a 8,4 e com valor médio de 4,0. Ferreira (2000) recomenda que a relação C/N se situe em torno de 4 a 5 para que seja possível a oxidação carbonácea e a nitrificação numa única etapa de tratamento.

5.2. FASE I

Na Fase I (inicial) foram testadas condições para o estabelecimento de populações de interesse sem se recorrer à estratégia de enriquecimento do lodo. Assim, as condições de partida foram ponderadas, com base na literatura (Tabela 6).

Considerando que os valores da literatura se aplicam majoritariamente a experimentos de bancada, as variáveis foram sendo testadas e, consoante a resposta dos reatores à situação real da Mangueira, foram sendo modificadas.

Esta adaptação tinha inicialmente como metas a manutenção do lodo no reator, o crescimento do lodo e o estabelecimento de microrganismos que permitissem a nitrificação e a desnitrificação. Atingida a remoção de nitrogênio, foram aplicadas estratégias ou adaptações do sistema para o estabelecimento de microrganismos acumuladores de fósforo. Nesta fase inicial foram testados valores de agitação que permitissem a manutenção do lodo em suspensão sem dano para os flocos. Considerando o pequeno inóculo de lodo, a agitação foi iniciada em valores mais baixos (90 rpm) de forma a permitir a adaptação do lodo e a formação do floco sem a sua destruição. Foram aplicados simultaneamente curtos períodos de sedimentação para seleção do lodo. Nesta fase, a ETE Mangueira teve várias paradas (obstrução na rede, problemas nas elevatórias, quebra das bombas da ETE, problemas de eletricidade, etc.) o que dificultou a manutenção dos reatores em funcionamento e por quatro vezes o lodo foi completamente perdido. Posteriormente por mudança do gestor da ETE, uma melhora considerável ocorreu e permitiu que os reatores fossem operados sem interrupções.

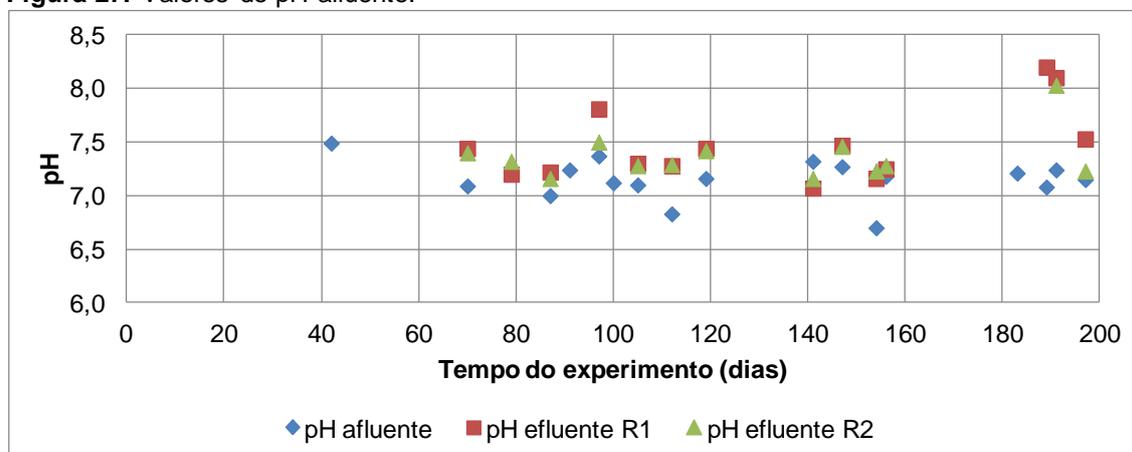
5.2.1. pH

Em relação ao pH, observa-se que, durante esta fase, o parâmetro permaneceu próximo da neutralidade, com média para o período de avaliação de $7,1 \pm 0,2$. A Figura 27, que apresenta os valores de pH para o afluente e efluente dos reatores, demonstra que não houve grande diferença para os valores deste parâmetro nos efluentes.

Os valores, próximos da neutralidade podem ter contribuído para o crescimento e adaptação de microrganismos responsáveis pela nitrificação,

visto que, conforme mencionado a faixa ideal para a ocorrência desse processo está compreendida entre 7,2 a 7,5 (METCALF e EDDY, 2003).

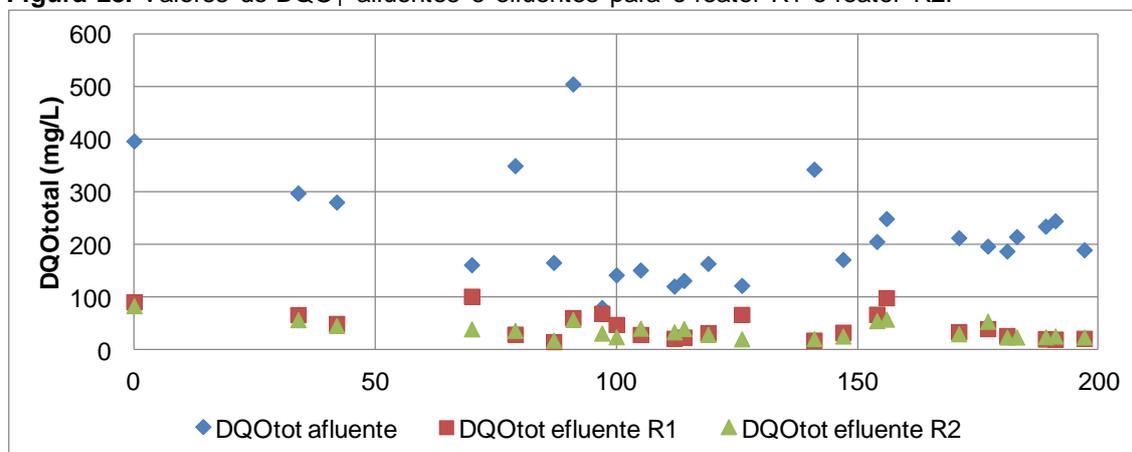
Figura 27. Valores de pH afluente.



5.2.2. Remoção de DQO

Foram também analisados também os parâmetros de DQO_T e DQO_F afluentes e efluentes para esta fase. Na Figura 28 são apresentados os valores de DQO_T afluente e os valores de DQO_T após os reatores RBS.

Figura 28. Valores de DQO_T afluentes e efluentes para o reator R1 e reator R2.



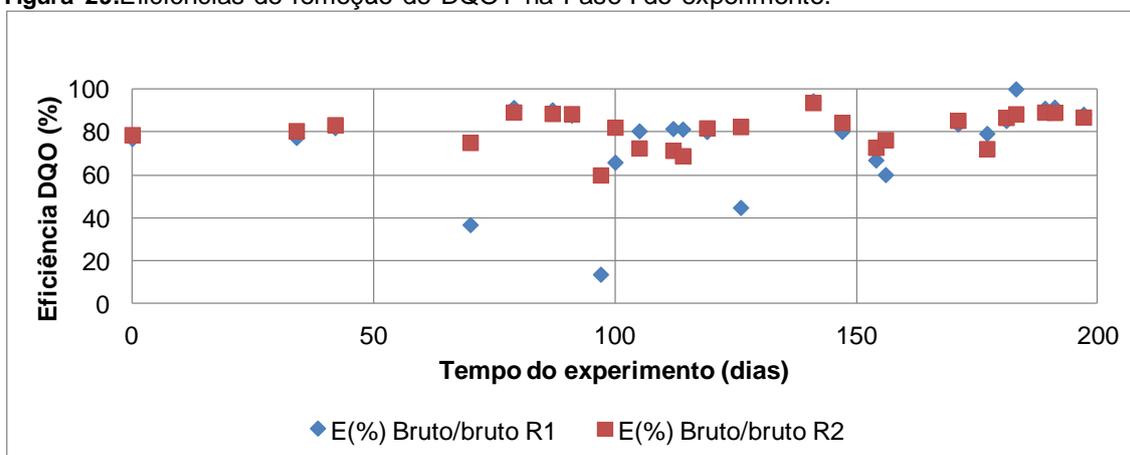
Observando a Figura 28, é possível verificar que a DQO_T do afluente, esgoto proveniente da saída da caixa de alimentação, variou de 81 mg/L a 506 mg/L. Como é possível verificar, a concentração de DQO_T do afluente teve uma variação no decorrer da fase avaliada, evidenciando mudanças nas características do esgoto utilizado para alimentação do sistema piloto.

Relativamente ao funcionamento dos reatores R1 e R2, foram obtidos valores de DQO_T do efluente, na saída dos reatores após tratamento bastante variados, com mínimo de 16,20 mg/L e máximo de 102,50 mg/L para o reator R1 e mínimo de 19,05 mg/L e máximo de 84,57 mg/L para o reator R2.

Nesta fase de adaptação, o piloto se comportou de forma diferente apresentando variação na remoção de carbono devido às condições operacionais impostas e perdas de lodo, mostrando instabilidade.

Na Figura 29 são apresentadas as eficiências de remoção de DQO_T para os reatores.

Figura 29. Eficiências de remoção de DQO_T na Fase I do experimento.

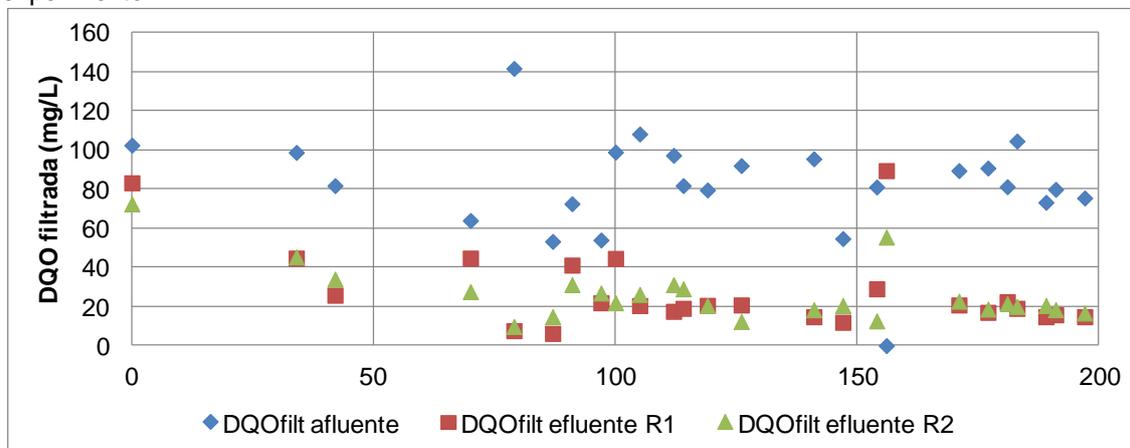


Observa-se que no final da fase ocorreu a estabilização em relação à remoção de carbono do substrato utilizado nos reatores, alcançando remoção média de 76,5% para o reator 1 e de 81,1% para o reator 2. Esses valores demonstram uma suscetibilidade do sistema quanto à remoção de carbono. A alta eficiência pode estar relacionada com o fato de a DQO particulada ser passível de ser transformada em DQO passível de sofrer degradação como alias foi observado mediante comparação dos valores afluente e efluentes, ao longo de todo o experimento.

Relativamente aos valores de DQO_s (Figura 30), foi possível verificar-se que os valores na saída da caixa de alimentação, variaram entre 53,27 mg/L e 104,96 mg/L e a DQO_s do efluente, após tratamento, apresentou mínimo de 6,22 mg/L e máximo de 89,45 mg/L para o reator R1 e mínimo de 9,78 mg/L e

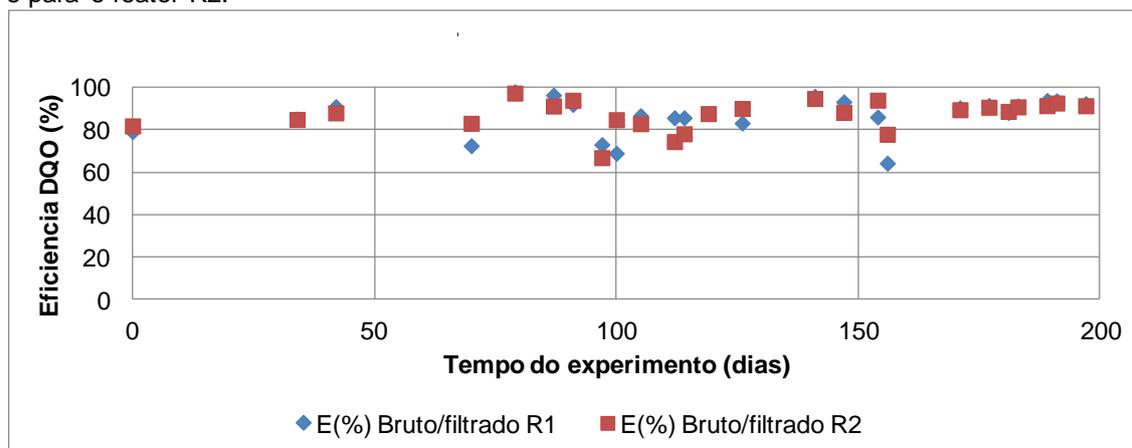
máximo de 72,45 mg/L para o reator R2, mostrando uma vez mais a variabilidade dos valores.

Figura 30. Valores de DQO_s afluyente e efluente dos reatores R1 e R2 na Fase I do experimento.



Relativamente à eficiência de remoção de DQO_s, seguidamente é apresentado o gráfico para o reator R1 e o reator R2 (Figura 31).

Figura 31. Eficiência de remoção de DQOs na Fase I do experimento, valores para o reator R1 e para o reator R2.



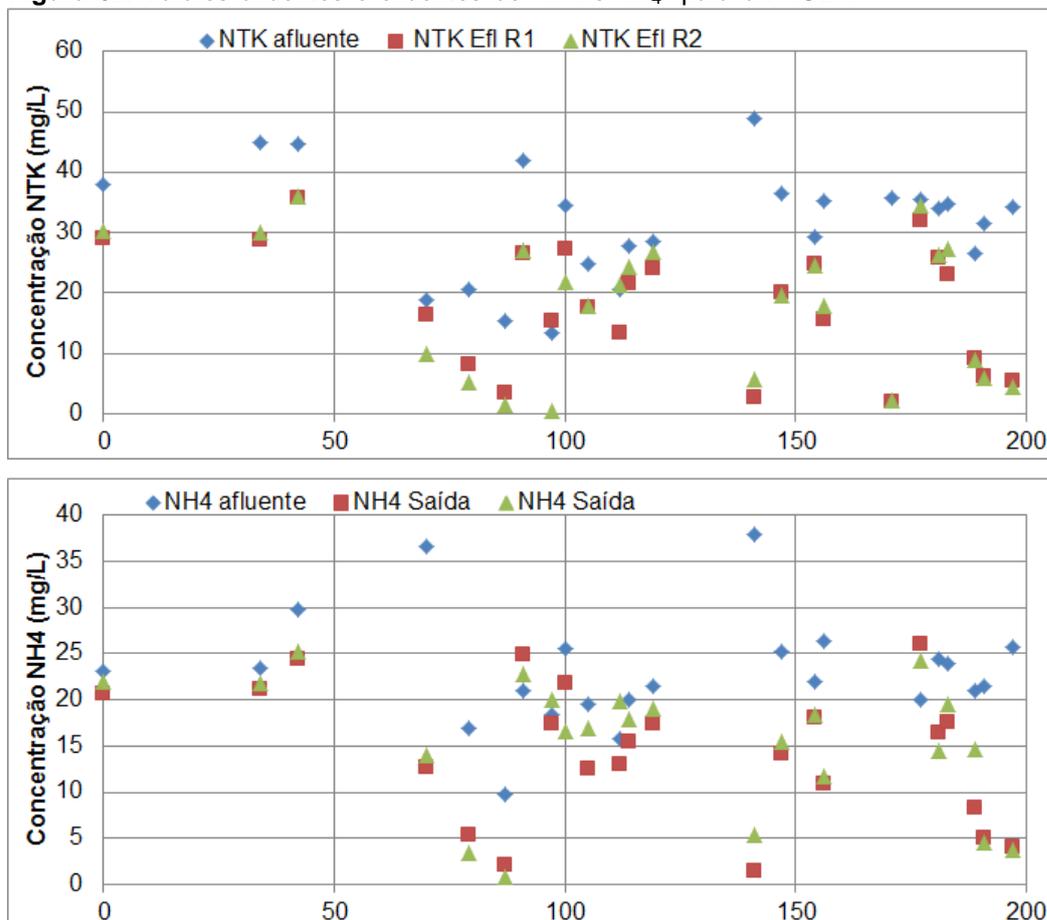
Também relativamente aos valores de eficiência foi possível verificar a estabilização dos valores de DQO_s no final da fase I, para os dois reatores.

Inicialmente, como mencionado anteriormente, nesta fase procurou-se propiciar a nitrificação, iniciando o experimento com tempo de aeração alongado, evitando-se valores elevados de OD, de forma a permitir a sobrevivência de outras espécies de interesse.

5.2.3. Remoção de NTK e N-AMONIACAL

Foram também analisados também os parâmetros de NTK e NH_4^+ afluentes e efluentes para esta fase. Na Figura 32 são apresentados os valores de NTK afluente e os valores de NTK após os reatores RBS para a Fase I.

Figura 32. Valores afluentes e efluentes de NTK e NH_4^+ para a FASE I.

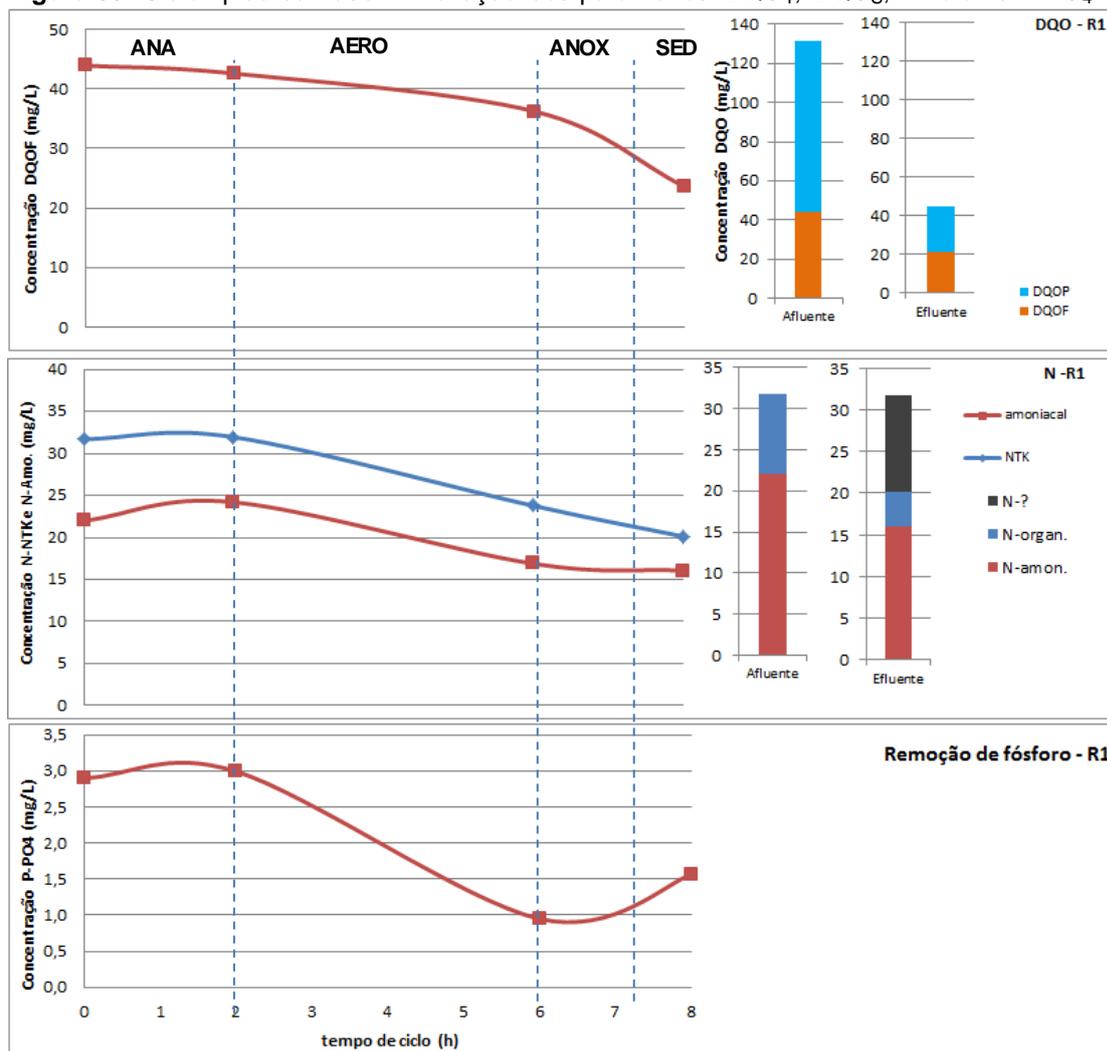


Como é observável a remoção foi muito instável, decorrente de problemas associados a paragens no sistema de aeração ou e fornecimento de esgoto associados a perdas no lodo. Só nos últimos dias desta fase é verificada estabilidade na remoção.

5.2.4. Ciclo típico da fase de adaptação

A Figura 33 ilustra a variação dos parâmetros DQO, NTK, amônia e P-PO_4 durante uma avaliação de um ciclo de 8 horas da fase inicial em que se objetiva, essencialmente, o crescimento de microrganismos nitrificantes.

Figura 33. Ciclo típico da Fase I. Avaliação dos parâmetros DQO_T , DQO_S , N-Total e P- PO_4 .



No decorrer dos ajustes para o experimento, as manutenções sucessivas na ETE Mangueira, especialmente aquelas relacionadas com a falta de energia e consequente falta de aeração ocasionaram várias perdas de lodo com capacidade de nitrificação. Neste dia em específico o lodo apresentava bons valores de SSV (1200mg/L).

No início da fase anaeróbica do ciclo, a concentração de fósforo era de 2,7 mg/L e passou para 3,0 ao final da fase. Mesmo que essa liberação seja muito pequena, e se situe dentro do erro analítico, é possível especular que os microrganismos acumuladores de fósforos estavam presentes, porém em pequena quantidade. De fato a concentração de sólidos no licor misto era baixa em comparação à dos sistemas de lodos ativados convencionais. Seguindo o ciclo, na fase aeróbia não foi possível a conversão da amônia, provavelmente porque concentração da matéria orgânica carbonácea ainda estava alta e o

oxigênio fornecido foi utilizado pelos microrganismos heterotróficos, em detrimento das bactérias nitrificantes. Como consequência, apenas 15% do valor do nitrogênio afluente foi oxidado. Nesta fase foi possível observar, embora em pequena quantidade a captura de P-PO₄, havendo uma diminuição dos valores de P-PO₄ do meio líquido. Na fase anóxica do ciclo, provavelmente foram criadas as condições anaeróbias para que ocorresse a produção de AGV devido a presença de matéria orgânica carbonácea. Com a presença de AGV foi possível a liberação, embora pequena, de fósforo para o meio, confirmando tenuamente a hipótese da presença das bactérias acumuladoras de fósforo no lodo.

5.3. FASE II - ADIÇÃO DE FONTE DE CARBONO EXTRA

Considerando relatos de diversos autores sobre a competição entre organismos acumuladores de fósforo (PAO's) e organismos acumuladores de glicogênio (GAOS's) e a influência desta competição na deteriorização de estações com remoção biológica de fósforo avançada – EBPR (LEE *et.al.*, 2003; KONG *et.al.*, 2004). Considerando também algumas das condições características da região, nomeadamente a temperatura, passível de favorecer os organismos acumuladores de glicogenio- GAO's (WHANG; PARK, 2002; PANSWAD *et.al.*, 2003; NIELSEN *et.al.*, 2010) e tendo em mente as condições que favorecem o Mecanismo EBPR, foi decidido verificar o efeito da adição de fonte extra de carbono, em um dos reatores (Reator R1), como forma de favorecer os organismos de interesse (PAO's).

Assim, o lodo do reator R1 foi submetido à adição de fonte de carbono alternando-se, a cada 15 dias (aproximadamente a cada duas idades do lodo), a adição de acetato de sódio com a adição de ácido propíonico. O ideal seria que esta adição fosse efetuada no início de cada ciclo, no entanto nem sempre foi possível, já que a adição era manual e estava dependente da segurança na estação e no bairro. Não obstante a alimentação extra foi realizada no mínimo uma vez por dia, no início dos ciclos diurnos. Enquanto isso, o reator R2 permaneceu apenas com o esgoto afluente.

Seguidamente, serão apresentados os valores dos principais parâmetros obtidos durante esta fase de adição de fonte de carbono. Os parâmetros são

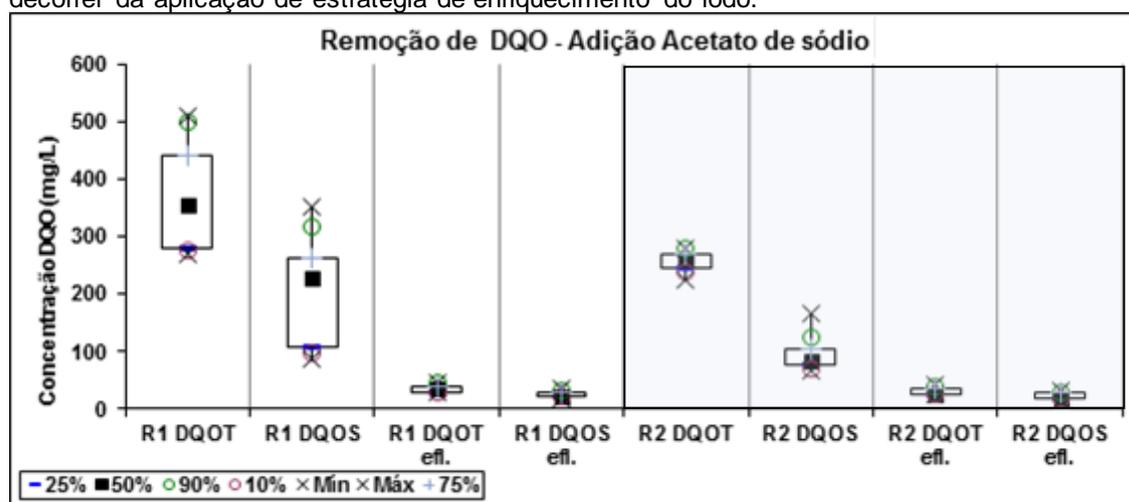
apresentados para analisar o comportamento do reator nas situações pré-estipuladas.

5.3.1. Remoção de DQO

Adição de Acetato de sódio

Seguidamente são apresentados os dados referentes à remoção de DQO_s e DQO_T para a fase em que foi adicionado acetato de sódio (Figura 34).

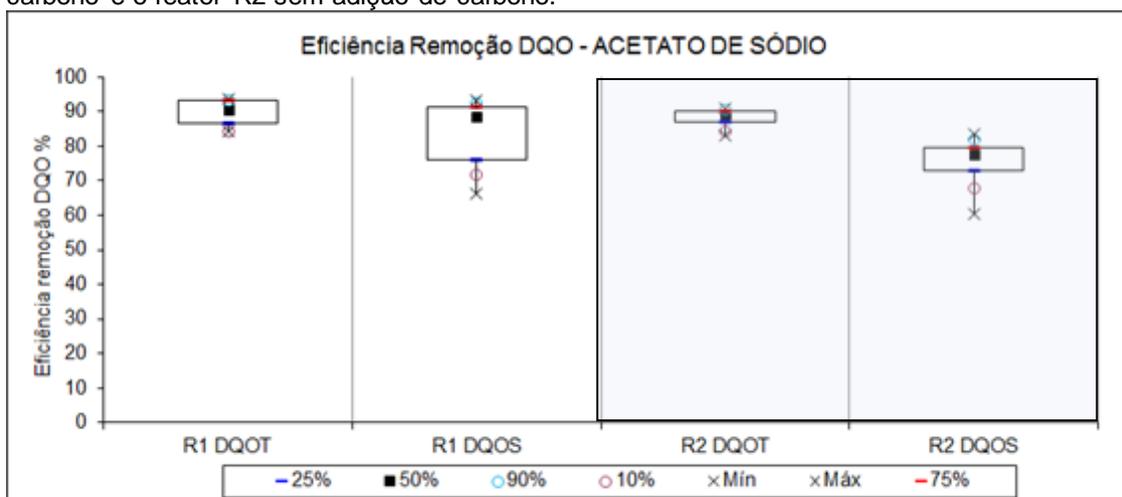
Figura 34. Remoção de DQO_T e DQO_s do reator R1 após a adição de fonte de carbono no decorrer da aplicação de estratégia de enriquecimento do lodo.



Em decorrência da adição de acetato de sódio, as concentrações de DQO_T na entrada do reator aumentaram no efluente bruto, variando entre 268,5 mg/L e 508,9 mg/L e com um valor médio de 371 ± 102 mg/L. Houve também um aumento nos valores de DQO_s , apresentando uma média de $207 \pm 98,2$ mg/L. O reator R2 foi alimentado com o esgoto bruto, com valores médios de $258,9 \pm 18,7$ mg/L para DQO_T e $93,9 \pm 32,5$ mg/L para DQO_s .

Mesmo com o aumento de DQO, o reator apresentou eficiência de remoção de DQO_T de $88,2 \pm 4,1$ % e de DQO_s de $83,8 \pm 10,2$ % (Figura 35).

Figura 35. Eficiência de remoção de DQO_T e DQO_S do reator R1 com adição de fonte de carbono e o reator R2 sem adição de carbono.

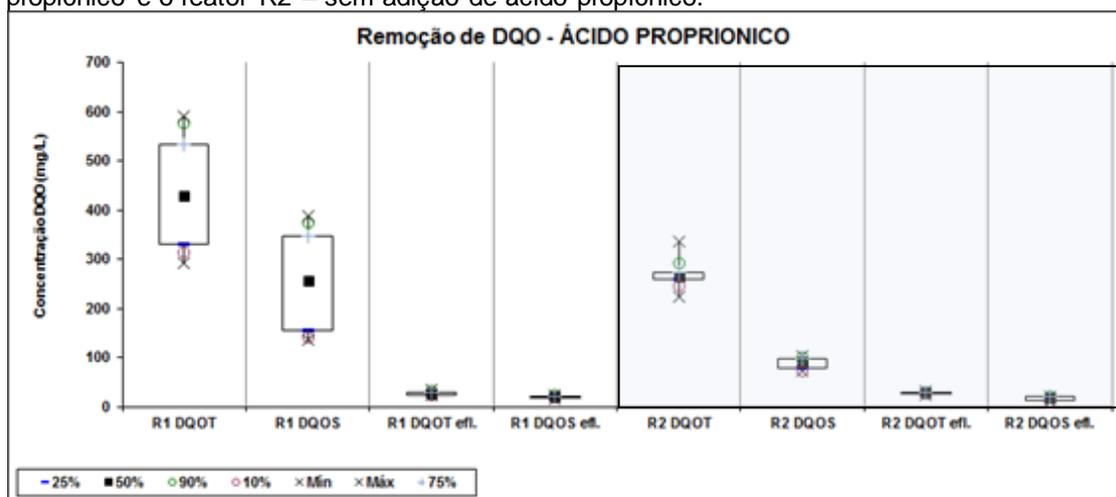


O reator R1 foi eficiente no tratamento com todos os valores de DQO_T e DQO_S acima de 80% de remoção.

Adição de ácido propiônico

Como referido anteriormente foi adicionado também ácido propiônico em situação alternada. Na Figura 36 são apresentados os valores de DQO_T e DQO_S afluentes e respectivos valores para os efluentes, para o reator R1, com adição de fonte de carbono e para o reator R2, sem adição de fonte de carbono.

Figura 36. Eficiência de remoção de DQO_T e DQO_S para o reator R1, com adição de ácido propiônico e o reator R2 – sem adição de ácido propiônico.



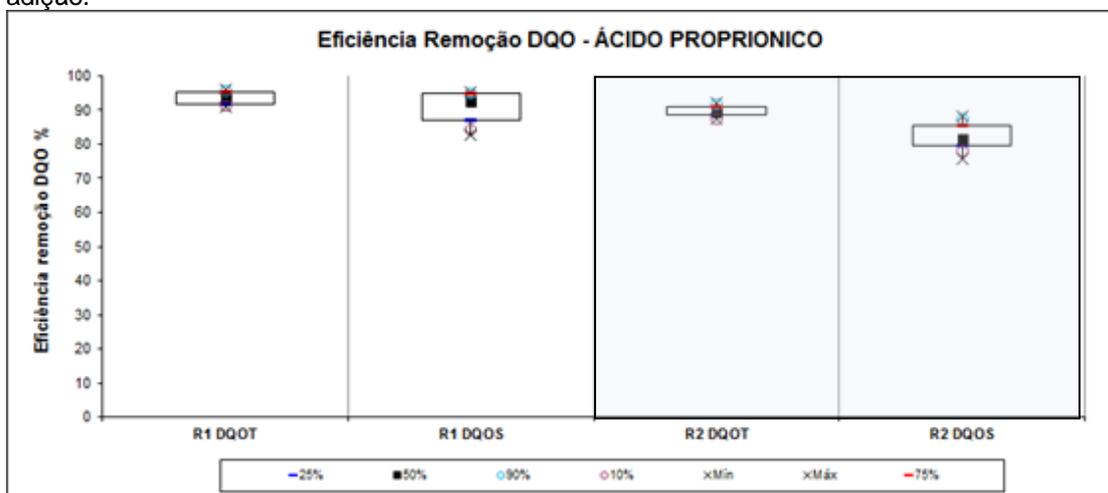
Na fase de adição de ácido propiônico, as concentrações de DQO_T na entrada do reator continuaram elevadas no efluente bruto, variando entre 291,5 mg/L e 589,9 mg/L e com um valor médio de $435,8 \pm 20,5$ mg/L. Houve também

um aumento nos valores de DQO_S , apresentando uma média de $256,2 \pm 109,1$ mg/L. O efluente tratado apresentou valores médios de DQO_T de $26,9 \pm 3,5$ mg/L e DQO_S de $19,6 \pm 2,6$ mg/L.

O reator R2 foi alimentado com o esgoto bruto, com valores médios de $268,5 \pm 31,1$ mg/L para DQO_T e $88,7 \pm 2,6$ mg/L para DQO_S . Tendo o efluente tratado apresentado valores médios de DQO_T de $27,6 \pm 2,6$ mg/L e DQO_S de $16,0 \pm 0,4$ mg/L.

Na Figura 37, são apresentados os valores de eficiência de remoção de DQO_T e DQO_S para os reatores R1 e R2.

Figura 37. Eficiência de remoção de DQO_T e DQO_S para os reatores R1 e R2 durante a fase de adição.



O reator R1, mesmo com a adição de suplemento foi eficiente no tratamento apresentando uma eficiência de remoção de DQO_T de $93,6 \pm 2,0\%$ e de DQO_S de $90,6 \pm 5,2\%$. Para o reator R2, sem adição de fonte de carbono extra foram atingidas eficiências de remoção de DQO_T de $89,6 \pm 1,6\%$ e de DQO_S de $82,2 \pm 4,2\%$.

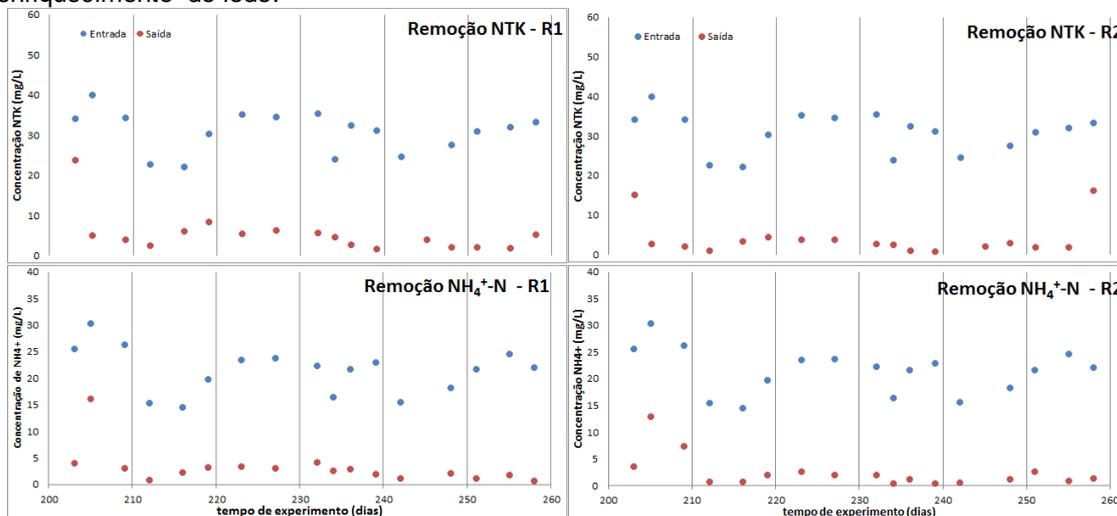
Observa-se que os reatores conseguiram tratar as cargas carbonáceas aplicadas, produzindo um efluente final com $DQO_S \leq 40$ mg/L, atendendo as exigências da legislação estaduais, para os estados mais rígidos em termos de poluição carbonácea.

5.3.2. Remoção de NTK e N-AMONACAL

As concentrações de NTK no esgoto bruto nesta fase variaram de 22,2 mg/L a 35,55 mg/L e apresentaram uma média de $30,1 \pm 4,7$ mg/L. Em relação à

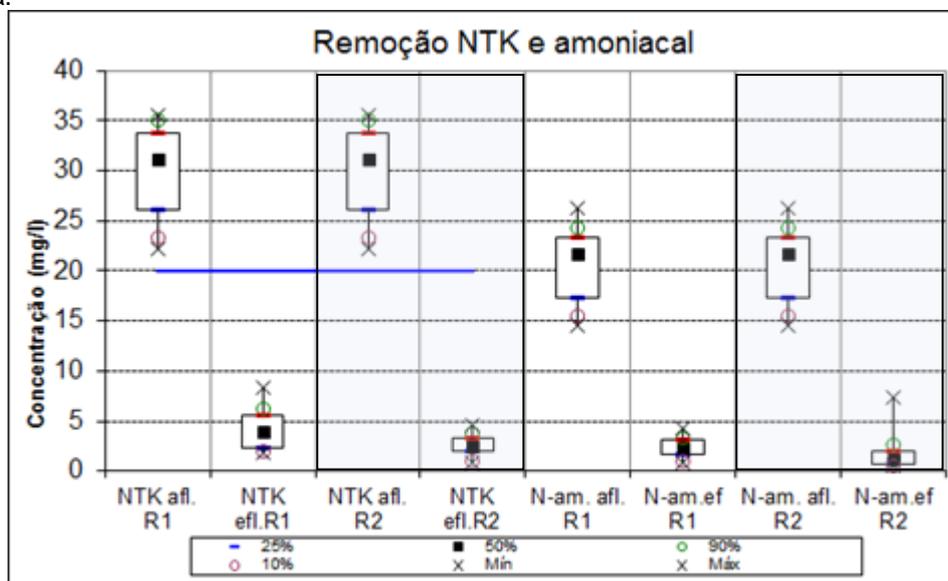
concentração de N-amoniaco, o esgoto bruto variou de 14,56 mg/L a 26,32 mg/L, com média de $20,6 \pm 3,7$ mg/L (Figura 38).

Figura 38. Representação dos valores de NTK e N-amoniaco para o reator com a adição de fonte de carbono extra (Reator R1) e para o reator sem adição (Reator R2) durante a fase II de enriquecimento do lodo.



Seguidamente, na Figura 39, é apresentada a estatística de remoção de NTK e Amoniaco para este período de estratégia de enriquecimento do lodo.

Figura 39. Valores afluentes e efluentes de NTK e N-amoniaco para a fase de estratégia de partida.



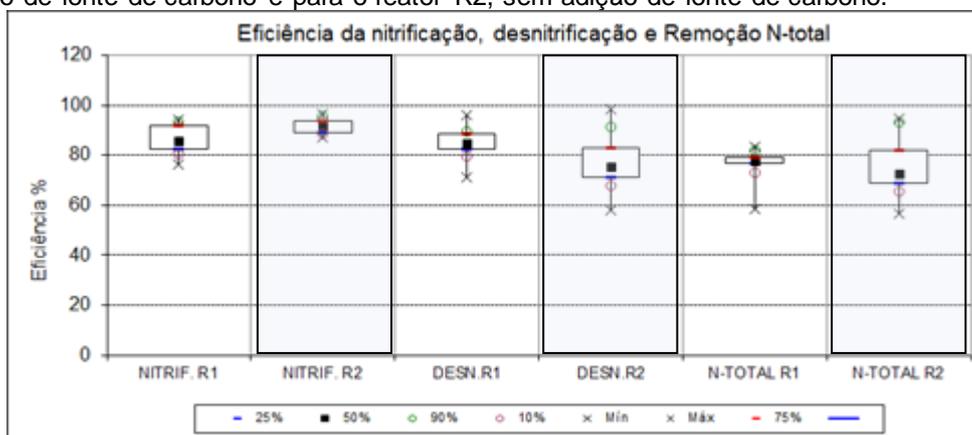
O efluente tratado teve uma concentração média de $4,1 \pm 1,7$ mgNTK/L para o reator R1 e $2,6 \pm 1,1$ mgNTK/L para o reator R2 e $2,2 \pm 0,8$ mgNH₄-N/L para o reator R1 e $1,8 \pm 1,7$ mgNH₄-N/L para o reator R2 .

Todos os valores de $\text{NH}_4\text{-N}$ ficaram bem abaixo de 20 mg/L, e assim sendo, os resultados para estes parâmetros atendem a Resolução CONAMA nº 430/2011.

Todos os valores de NTK, com exceção do dia 204 do experimento ficaram abaixo dos 10 mg/L, o que não só atende a Resolução, como também respeitam o valor exigido pela legislação ambiental dos estados mais restritivos, no que diz respeito ao lançamento em estuários, lagoas e lagoas (corpos lânticos). No dia em questão (dia 204) a estação sofreu várias interrupções no fornecimento de energia o que limitou determinantemente a aeração. Esse fenômeno reforça a estreita ligação entre a nitrificação e a necessidade de oxigênio. No ciclo seguinte o reator já apresentava valores normais de remoção de Nitrogênio.

Seguidamente (Figura 40), são apresentados os valores de eficiência de nitrificação, desnitrificação e remoção de N-total para o reator R1, com adição de fonte de carbono e para o reator R2, sem adição de fonte de carbono.

Figura 40. Eficiências de nitrificação, desnitrificação e remoção de N-total para o reator R1, com adição de fonte de carbono e para o reator R2, sem adição de fonte de carbono.



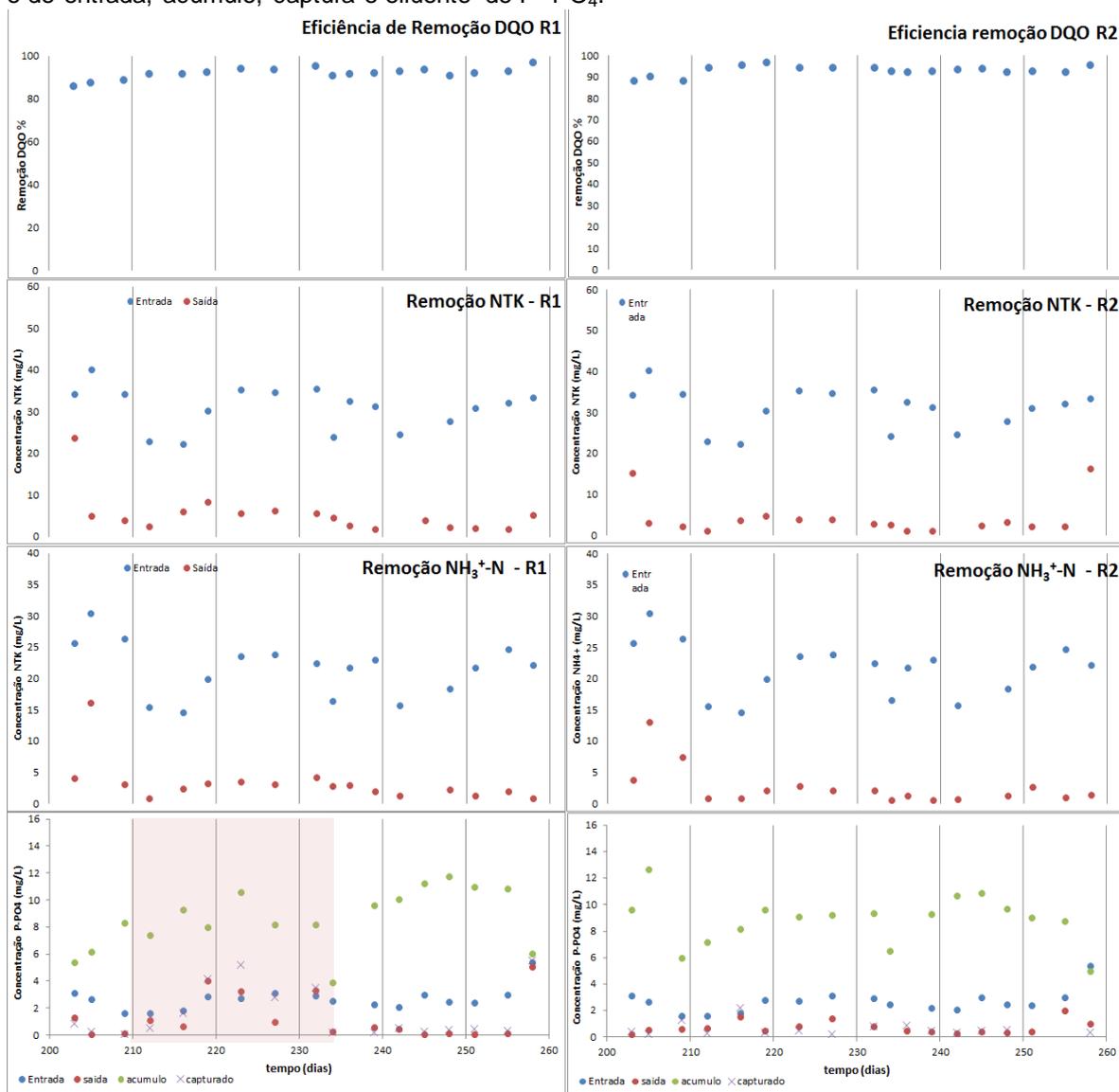
Nesta fase em comparação com o resto do monitoramento é possível verificar maiores concentrações de nitrogênio amoniacal no efluente. Este fato deve-se essencialmente a problemas com oxigenação por manutenções sucessivas da estação e ajustes relativamente às válvulas de regulagem do fornecimento de fonte de carbono extra.

5.3.3. Remoção de P-PO₄

O reator R1, complementado com a fonte de carbono extra, teve a capacidade de tratar a matéria orgânica, apesar do aumento da DQO, no entanto os mecanismos de EBPR foram ligeiramente comprometidos.

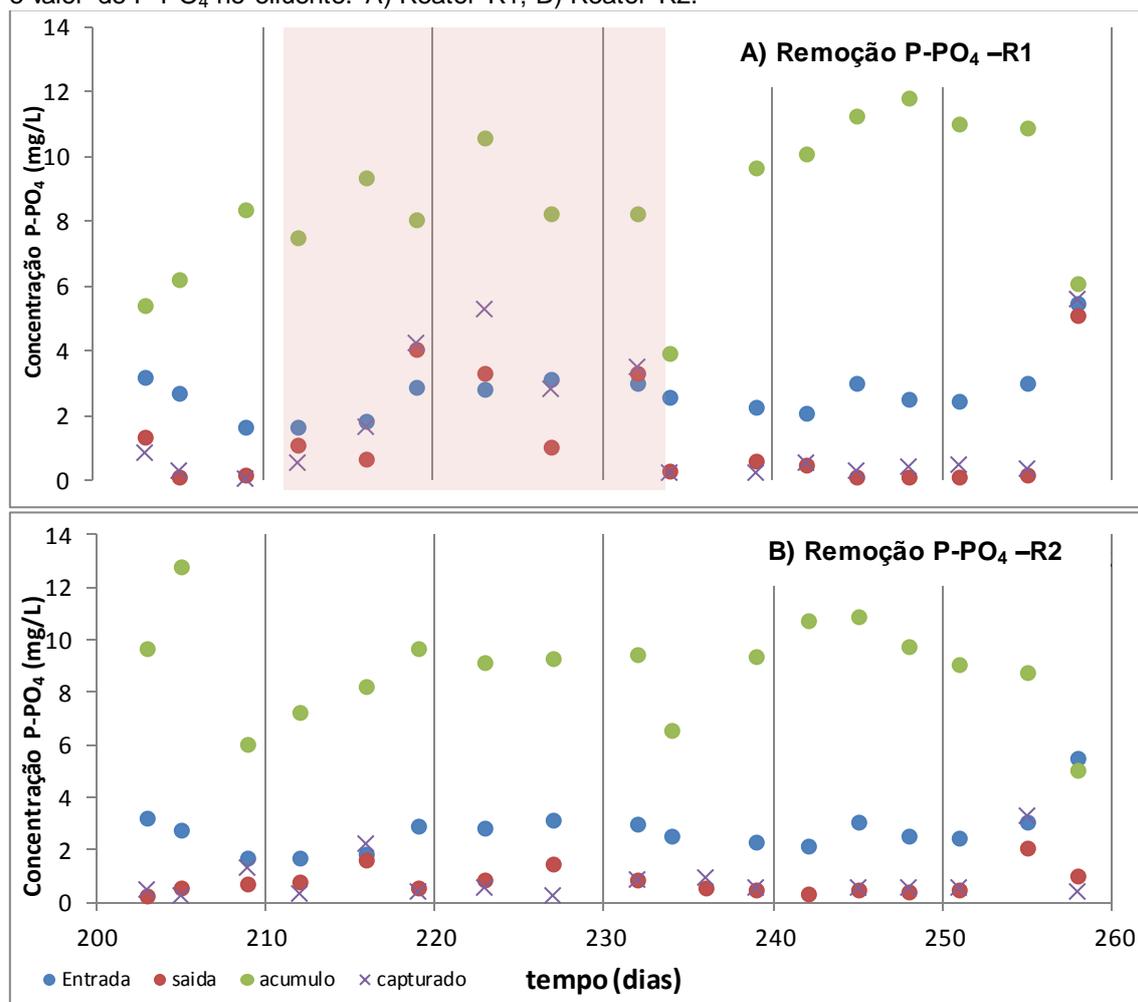
No decorrer da FASE II, foram implementadas estratégias de enriquecimento do lodo no reator e analisados os perfis referentes ao comportamento do sistema nesta fase. No decorrer dos experimentos de enriquecimento foi possível observar variações no mecanismo de EBPR (Figura 41).

Figura 41. Eficiência de remoção de DQO_T, valores afluentes e efluentes de NTK, N-amoniacal e de entrada, acumulo, captura e efluente de P- PO₄.



Os ciclos complementados com uma elevada concentração de AGV's para o incentivo da seleção de microrganismos de interesse, durante a estratégia de partida, promoveram o crescimento de microrganismos ($SSV=1100\pm 60\text{mg/L}$), o que pela lógica deveria se repercutir em melhor desempenho do mecanismo de EBPR. No entanto, aparentemente estas adições provocaram uma alteração significativa no mecanismo de EBPR (Figura 42).

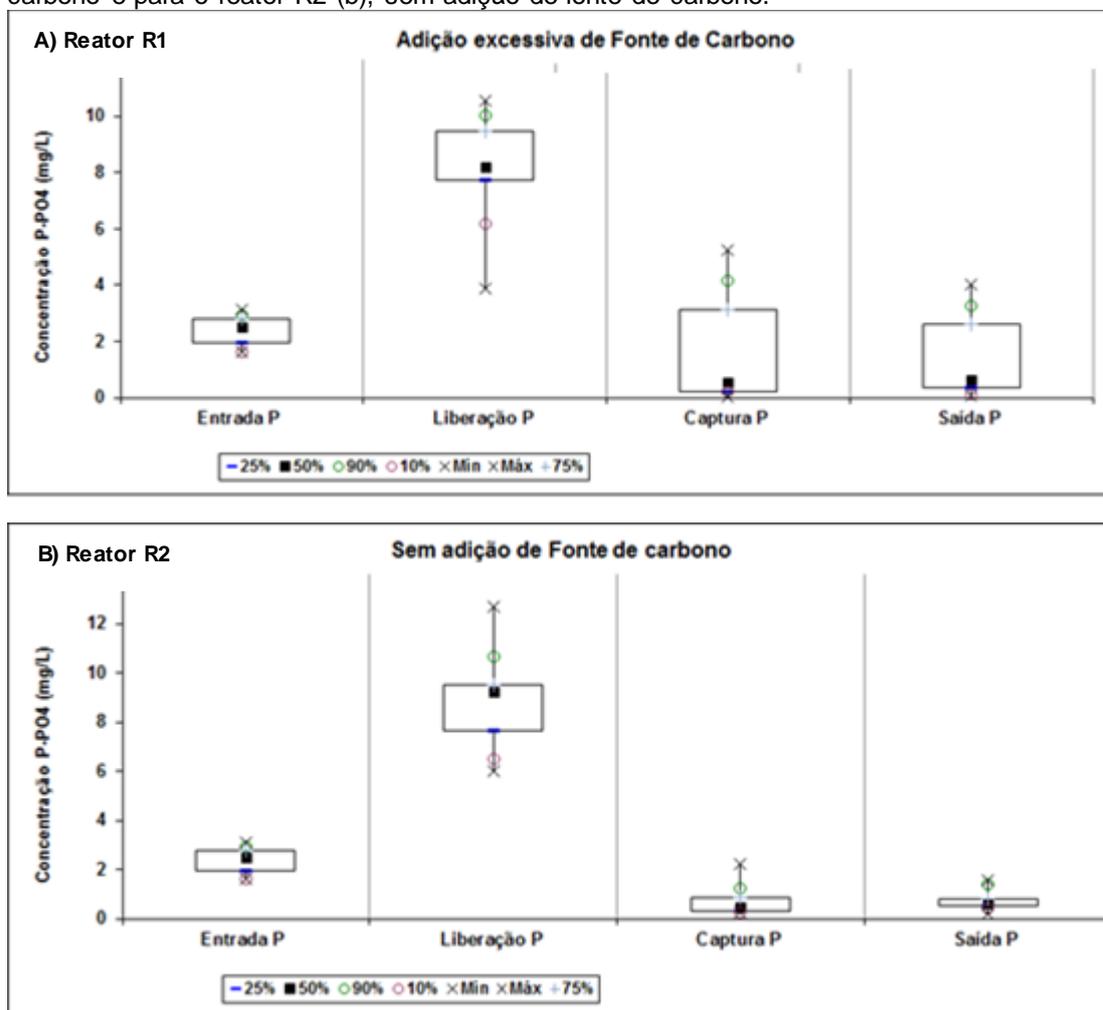
Figura 42. Valores P-PO₄ no afluente acumulo anaeróbio de P-PO₄, captura aeróbia de P-PO₄ e valor de P-PO₄ no efluente. A) Reator R1; B) Reator R2.



Seria de se esperar uma melhoria na remoção de P-PO₄ em R1, considerando que uma maior concentração de fonte de carbono proporciona maior crescimento do lodo. No entanto, observando o gráfico, nos dias em que foram adicionadas maiores quantidades de AGV's no reator R1, foi possível verificar que o reator R2, sem adição de fonte de carbono, começou a apresentar, aparentemente, melhor desempenho EBPR. O reator R2 apresentou melhores resultados relativamente liberação de fósforo (amostras

coletadas no final da fase anaeróbia) e essencialmente de captura de P-PO₄ durante a fase aeróbica (dados coletados no final da fase aeróbica), como mostra a Figura 43.

Figura 43. Estatística dos mecanismos EBPR para o reator R1 (a) com adição de fonte de carbono e para o reator R2 (b), sem adição de fonte de carbono.



O gráfico apresentado mostra os valores médios de P-PO₄ coletados, em diversos ciclos, na entrada do reator (Entrada P), no final da fase anaeróbia (Liberação P), no final da fase aeróbica (Captura P) e no efluente (Saída P).

A inibição da captura aeróbica de P durante os ciclos com complementação da fonte de carbono foi recorrente e teve efeitos diretos na concentração de fósforo no efluente de R2 que passou a apresentar valores maiores do que 1 mg/L.

Considerando que o objetivo desta adição é incentivar a população de interesse, é extremamente importante cultivar o mecanismo de EBPR. Esta incapacidade de captura do fósforo na fase aeróbica pode estar relacionada

com a presença comprovada de elevadas concentrações de acetato/propionato na fase aeróbica (mediante a análise de AGV's), quando da adição de fonte de carbono em excesso. De fato, no início da fase anaeróbica, concentrações de AGV's de 300-700 mg/L estavam presentes em solução, em contraste com a média detectada para o reator R2 (7,5-54 mg/L) dependendo da biodegradabilidade do esgoto no dia, como mencionado anteriormente, é muito variável.

As análises de AGV's, não só para esta fase como para todas as outras, mostram flutuações dos valores de AGV's ao longo da fase anaeróbia para os dois reatores, o que indica que ao mesmo tempo que ocorre o consumo de AGV's, ocorre a hidrólise de compostos complexos em AGV's passíveis de serem usados pelos microrganismos acumuladores de fósforo (PAO's).

No final da fase anaeróbia, os AGV's do reator sem adição estão praticamente exauridos, no entanto, quando é adicionada uma elevada concentração de carbono extra, verifica-se a entrada de elevadas concentrações dos ácidos na fase aeróbica.

Este fenômeno é reportado na literatura (PIJUAN *et. al.*, 2005; FREITAS *et. al.*, 2009) e pode estar relacionado com uma tendência dos microrganismos acumuladores de fósforo na fase aeróbica, na presença de AGV's, realizarem o mecanismo de captura dos ácidos e consequente liberação de fósforo para o meio, comportamento típico da fase anaeróbica e como tal este fenômeno deve ser aprofundado em estudos de bancada. Este fenômeno poderia estar relacionado com a criação de microambientes anaeróbios no reator ou mesmo dentro dos flocos, que juntamente com a disponibilidade de elevadas concentrações de AGV's proporcionariam a liberação do fósforo e para avaliar estas hipóteses devem ser realizados testes com microelétrodos.

Não obstante, muitos autores reportaram este comportamento que pode estar associado, não só ao ambiente no meio de reação, como também à possível flexibilidade metabólica destes microrganismos acumuladores de fósforo. Ahn *et. al.* (2007) mostraram, separando o fornecimento da fonte de carbono de fonte de fósforo, que quando em condições aeróbicas a liberação de fósforo acontecia em paralelo com a assimilação dos AGV's que, na

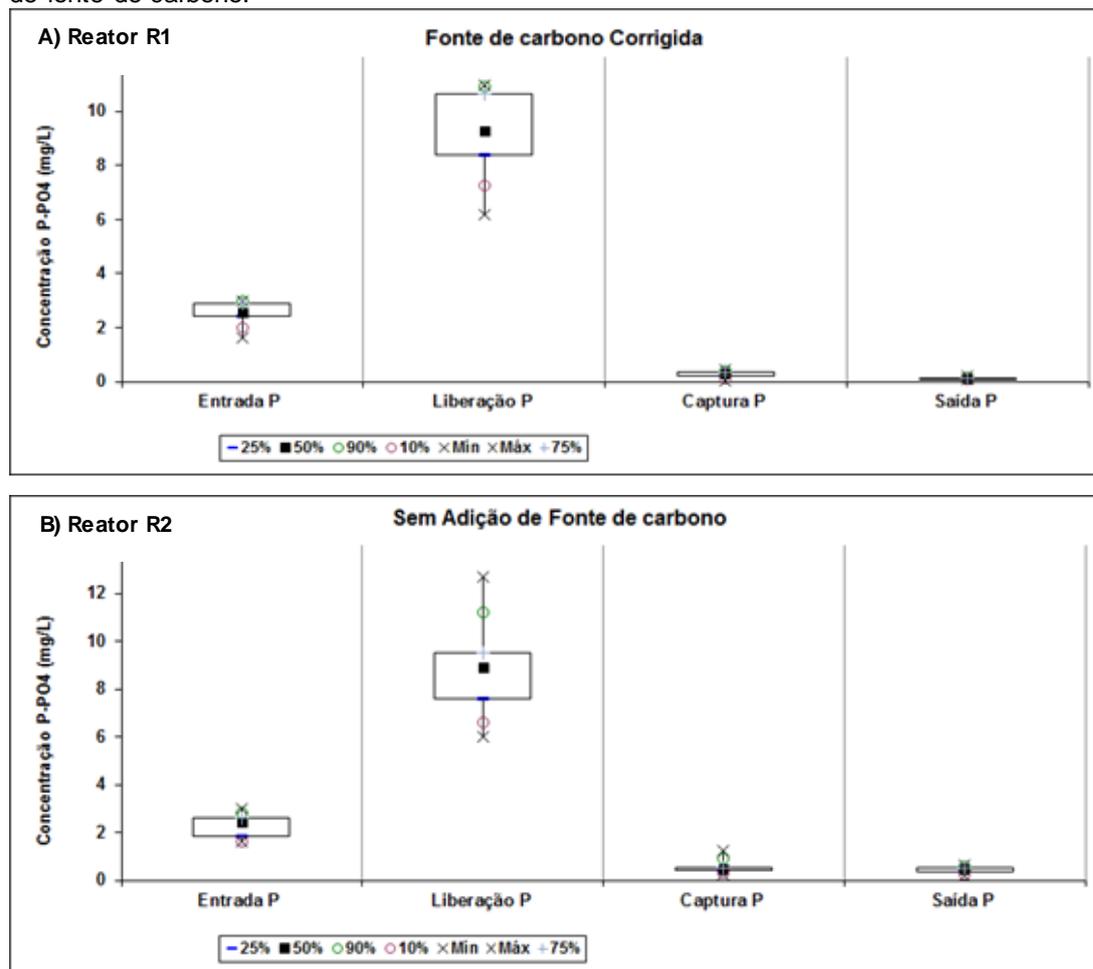
ausência de uma fonte exógena de fósforo, teriam sido usados para sintetizar os Polihidroxialcanoatos (PHA's). Assim que os AGV's foram consumidos do meio, as células procederam à captura de todo o fósforo previamente liberado, para repor as suas reservas internas.

Por outro lado esta variação no mecanismo pode advir da adaptação do lodo às diferentes fontes de carbono extra, uma vez que se sujeita o lodo a um suplemento de elevadas concentrações de acetato de sódio durante duas semanas e posteriormente com ácido propiônico por duas semanas, o que pode criar certa instabilidade.

Não obstante, para o presente trabalho, considerando que não se poderia perder a capacidade do lodo de executar EBPR, foi necessário proceder à correção dos valores de fonte de carbono adicionada sob pena de se perderem os organismos de interesse. Caso o mecanismo EBPR seja realmente comprometido devido ao fenômeno reportado, os microrganismos deixam de poder armazenar os Polihidroxialcanoatos, que lhes conferem a vantagem sobre os outros microrganismos, quando na ausência de fonte de carbono. Assim, nos ciclos sucessivos terão uma capacidade menor de mecanismo o que pode levar à falha do EBPR.

Corrigidos os valores de fonte de carbono, que serviriam apenas como um incentivo ao estabelecimento de populações acumuladoras de fósforo foi conseguida uma melhoria clara dos valores de captura do P-PO₄ do meio o que se refletiu diretamente nos valores no efluente (Figura 44).

Figura 44. Alterações no mecanismo EBPR após alteração dos valores de adição de fonte de carbono. A) reator R1, com adição excessiva de fonte de carbono e B) reator R2, sem adição de fonte de carbono.



Apesar de ter sido registrada uma melhoria nos valores de P-PO₄ no efluente possa dever-se a menores concentrações de AGV no meio aeróbico, esta melhora foi verificada após a fase de adição de ácido propiônico e melhores resultados de EBPR podem estar associados à adição deste ácido em detrimento do acetato de sódio. Nos seus estudos, Pijuan *et. al.*, 2004 e Oehman *et. al.*, 2006 mostraram que o ácido propiônico favorecia o enriquecimento de PAO's. Diversos estudos demonstram que propionato favorece as *accumulibacter* em detrimento das *compectibacter*, já o acetato é substrato para ambas sem restrição (OHEMAN *et. al.*, 2004, 2007).

Assim, apesar de se usar esta estratégia para eliminar possíveis GAO's no sistema, melhores resultados podem, muito provavelmente, advir do incentivo via ácido propiônico.

Considerando as características variadas do afluente utilizado e o fraco controle na distribuição de OD, testes de bancada poderão auxiliar nesta discussão.

5.3.4. Ciclo típico com e sem adição de fonte de carbono

Seguidamente são apresentados dois ciclos, um referente ao reator com adição de fonte de carbono extra (Figura 45) e o outro sem adição de fonte de carbono (Figura 46).

Figura 45. Ciclo de 8 horas, típico de um reator com adição de fonte de carbono.

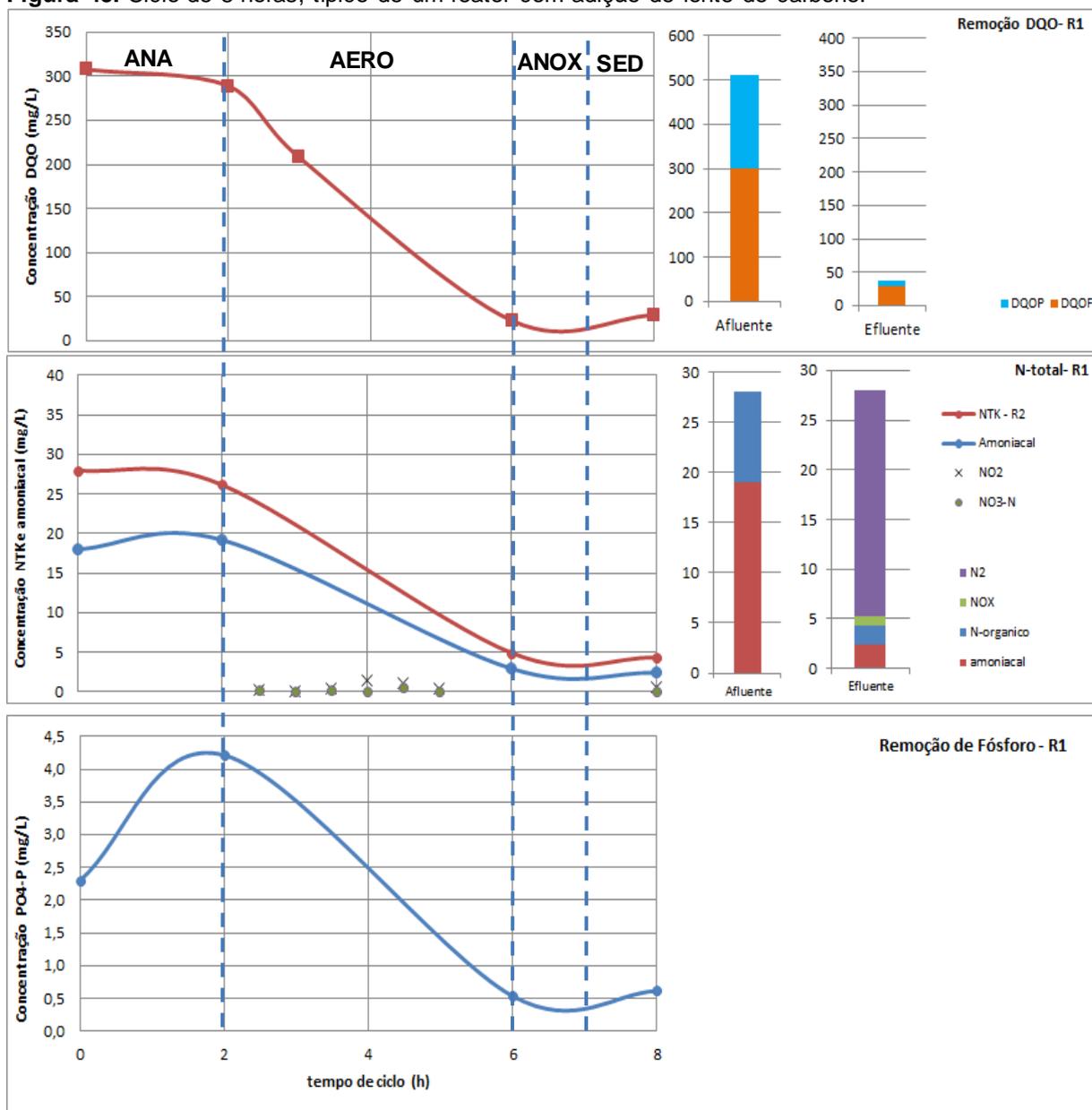
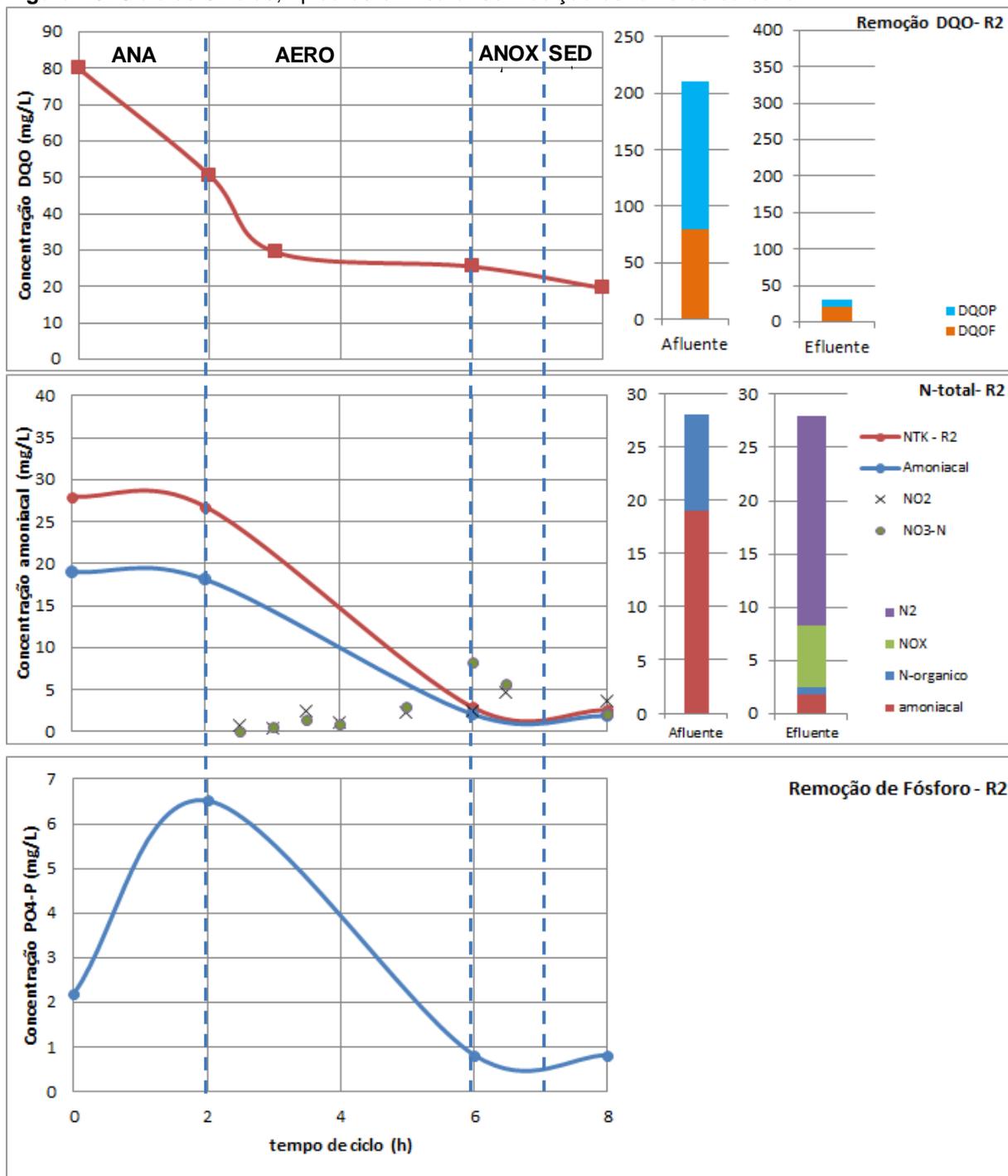


Figura 46. Ciclo de 8 horas, típico de um reator sem adição de fonte de carbono.



Seria de se esperar que R1, cuja concentração de sólidos voláteis (SSV=1008mg/L) era maior e potencialmente contivesse mais microrganismos, tivesse uma maior porcentagem de remoção de N-amoniacal relativamente a R2 (SSV=925mg/L). No entanto, há que considerar que este reator R1 recebia uma maior concentração de matéria orgânica (estratégia de enriquecimento), que era pouco removida na fase anaeróbia para a formação de AGV. Em

decorrência disso na fase aeróbica a concentração de matéria orgânica carbonácea era elevada, promovendo grande competição por parte das bactérias heterotróficas pelo oxigênio, em detrimento das nitrificantes.

Durante a fase aeróbia, destaca-se que praticamente não havia acúmulo de nitrato, mas o subproduto acumulado era essencialmente nitrito. Este pode ser um indicio dos problemas sentidos na aeração de R1. Baixas concentrações de OD no meio podem levar a um caminho preferencial de nitrificação parcial em que o nitrogênio amoniacal passa a nitrito e deste é diretamente transformado em N_2 sem ser transformado em nitrato (YOO *et. al.*, 1998). O acúmulo acentuado de nitrito havia já sido registrado em ciclos anteriores sem aeração escalonada, associado muito provavelmente, aos baixos valores de oxigênio no meio, decorrentes de aeração deficiente. Aparentemente, essa situação pode intensificar a disputa pelo oxigênio pelas bactérias heterotróficas para o consumo da matéria carbonácea e pelas bactérias nitrificantes para processar a nitrificação, o que pode ter explicara presença de amônia no fim do ciclo.

Se por um lado a nitrificação foi mais eficiente em R2, a desnitrificação, ao contrário foi mais eficiente no reator R1, possivelmente porque as maiores fases anóxicas, decorrentes dos problemas de aeração sentidos em R1, e a maior disponibilidade de fonte de carbono extra oferecida, podem ter resultado numa nitrificação/desnitrificação mais eficiente. Esta é uma ótima situação para se explorar, investigando a possibilidade de nitrificação/desnitrificação por nitrificação parcial. Apesar dos testes terem dado bons indícios, algumas das opções terão que aguardar o controlo totalmente automatizado do sistema de aeração, de forma a que a concentração de OD dissolvido não ultrapasse 1mg/L, sendo interessante explorar valores abaixo desta concentração para relacionar com os seus efeitos no mecanismo EBPR, ou mesmo investigar se os microrganismos ANAMOX seriam favorecidos em condições microaerofílica.

Relativamente à remoção de fosfato, apesar de terem sido registrados valores semelhantes de $P-PO_4$ no efluente (<0,5mg/L), foi verificada menor liberação de $P-PO_4$ na fase anaeróbia por parte do reator R1, com adição do ácido propiônico em relação ao reator R2, reator sem adição de fonte de carbono. De acordo com Von Sperling (2005), o tempo de fase anaeróbia está

de acordo com o previsto para estas fases (variação de 45min a 2 horas), já que, no que concerne liberação do fosfato no meio, deveria acontecer logo no início da fase anaeróbia e de forma rápida. Não obstante ela processar-se-á de acordo com diversas variáveis, entre elas a disponibilidade de AGV's no meio. Randalf *et. al.*, (1997) provaram a dependência desse mecanismo da disponibilidade de AGV's na fase anaeróbia. Muitos autores defendem o fornecimento de carbono na fase anaeróbia de forma a selecionar os microrganismos acumuladores de fósforo (PAO's), que competem nesta fase com os microrganismos acumuladores de glicogênio (GAO's) que, como mencionado anteriormente, tem a capacidade de capturar os AGV's, mas não procedem ao mecanismo EBPR. Nesta competição entram também importantes fatores como a temperatura e o pH.

Alguns autores defendem ainda que o mecanismo EBPR está intimamente ligada à concentração de fósforo disponível no afluente, sendo influenciada diretamente pelos ciclos anteriores e pelas respectivas quantidades capturadas e liberadas no meio. A quantidade de fósforo no afluente é importante e diversos estudos mostram que tem uma importância significativa no que concerne a competição dos diversos microrganismos pela fonte de carbono (THOMAS *et. al.*, 2003;CHUANG*et. al.*,2011;JIA*et. al.*, 2013). Não obstante esta relação DQO/P é de extrema importância quando se analisa a competição entre organismos acumuladores de fósforo (PAO's) e GAO's. Em geral, organismos acumuladores de fósforo (PAO's) são favorecidos pelas baixas taxas DQO/P e os organismos acumuladores glicogênio (GAO's) quando a mesma é elevada. Assim sendo, podem ser pensados posteriormente experimentos com o intuito de avaliar estas variantes e testar o seu efeito na situação real. De um modo geral, a implementação destas estratégias pode de fato favorecer o estabelecimento da população de interesse permitindo o estabelecimento de organismos mais específicos para a remoção de P-PO₄. Futuramente deverão ser testadas fontes alternativas de substrato complementar ou o teste e implementação de um fermentador que possa contribuir para o enriquecimento dos microrganismos alvo.

PONDERAÇÃO DA FASE II

No fim da terceira mudança de fonte de carbono e considerando a dificuldade de se trabalhar mediante constantes manutenções da estação de tratamento, a estratégia foi reconsiderada. Assim, foram considerados todos os indícios de variações de funcionamento adquiridos no decorrer desta fase e foi decidido (apesar de pequenas nuances de diferenciação entre microrganismos nos lodos) optou-se por misturar os dois lodos, fazê-lo desenvolver-se, tornando-o mais robusto, com uma maior concentração de lodo e, mais tarde, retomar esta estratégia de enriquecimento.

5.4. FASE III - CICLO DE 6 HORAS E CICLO DE 8 HORAS

Os diferentes ciclos de funcionamento surgiram da modificação do tempo das diferentes fases mediante a resposta do reator às condições gerais do afluente nas fases anteriores.

Para esta fase de experimento foram ponderadas todas as condições de experimento e os indícios de funcionamento decorrentes das fases anteriores. Não obstante, cientes das limitações relativamente ao controle de OD, da variabilidade nas características do esgoto a ser tratado e os indícios de um bom processo de nitrificação/desnitrificação decorrentes da fase de enriquecimento do lodo (inicialmente com acumulo de nitrito e posteriormente com pouco acumulo de nitrato), foram repensadas as estratégias de funcionamento da aeração.

Nesta fase o problema maior seria o de controlar a entrada de ar no reator, que poderia resultar na concentração de OD excessivas e/ou deficientes. Partindo do pressuposto que a oxigenação pretendida (máximo de 2 mg/L) seria a ideal para se conseguir a remoção biológica, concomitante de nitrogênio e fósforo e segura, para se atingir uma fase anóxica, foi adoptada uma estratégia de aeração escalonada de forma a garantir que não haveria um descontrolo na quantidade de oxigênio dissolvido (OD) no meio aeróbico. Sabe-se que concentrações elevadas de oxigênio dissolvido poderiam dificultar a desnitrificação e levar a um acumulo de nitrato no meio, o que pode ter efeitos negativos no mecanismo de EBPR.

Assim, o compressor era ajustado manualmente com a ajuda de uma válvula e regulado de forma a permitir a aeração pretendida de 2mg/L. Consoante a resposta dos reatores a estratégia de aeração foi sendo alterada, dentro das limitações já citadas.

Inicialmente, a aeração durava 1 hora, mantida na faixa pretendida e posteriormente tinha ciclos de 2 minutos sem aeração. Numa segunda tentativa de controlo da aeração, esta era interrompida ao fim de uma hora (com controlo manual em 2mg/L) e iniciava ciclos de aeração de 10 minutos com 10 minutos de pausa. Uma vez que o sistema é totalmente ajustado manualmente, não é possível garantir as condições pretendidas em todos os ciclos, especialmente nos ciclos noturnos. Esta estratégia, apesar de permitir a nitrificação/desnitrificação simultânea, por vezes, deixava que se acumulasse nitrato, dificultando a remoção de nitrogênio e de fósforo.

Numa ultima fase, numa tentativa de atenuar a aeração excessiva, o compressor era ligado por meia hora, interrompia-se a oxigenação por 5 minutos, em seguida aplicava-se uma nova aeração de 30 minutos, de forma a consumir uma boa parte da matéria orgânica, para poder proceder à nitrificação e desnitrificação numa tentativa de não interferir no processo do mecanismo EBPR. Terminada a meia hora de aeração constante, com grande parte da matéria carbonácea já consumida, e na fase em que as nitrificantes estarão mais ativas, a aeração era realizada em ciclos de 5 minutos e 5 minutos de descanso. Enquanto a aeração estava ligada, valores de OD próximos a 2 mg/L eram mantidos por alguns minutos, sendo que muitas vezes a aeração chegava a valores de 5,5 mg/L, valores que tendem a favorecer a nitrificação. Quando a aeração era desligada, rapidamente se atingiam valores de OD <0,2 mg/L, valores que segundo Metcalf e Eddy (2005), são ideias para o processo de desnitrificação. Este regime permitiu um controle relativamente satisfatório do valor máximo de OD e possibilitou a ocorrência de nitrificação e desnitrificação simultâneas.

Posteriormente, o programa de automação controlará a oxigenação, mediante acionamento e desligamento do compressor, a sinais do sensor de oxigênio. A utilização de sensores e da estratégia de resposta permitirá um acompanhamento mais preciso com valores a cada 5 segundos e claro, maior

possibilidade de estudo de variações deste sistema escalonado, podendo até estudarem-se as variações a valores de baixo OD pela via da nitrificação. Yoo *et al.*,(1999), em seus experimentos destacam a necessidade de controlar o OD para se suprimir a nitratação e se atingir uma Nitrificação/Desnitrificação (NDS) completas. Esse processo poderá ser feito pelo controle da máxima concentração de OD no final do período aeróbio e/ou pelo controle da velocidade de aumento da vazão de ar, possíveis quando o sistema de automação estiver operando em sua plenitude.

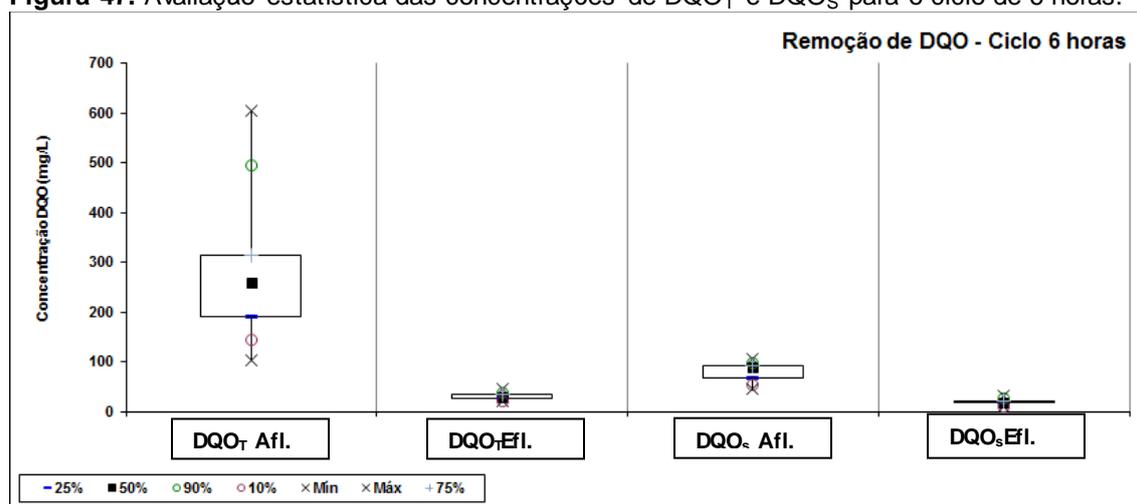
5.4.1. FASE IIIA – Ciclo de 6 horas

Esta fase teve como objetivo monitorar o desempenho do reator, verificando sua estabilidade de funcionamento para as características do esgoto bruto e para o tempo de ciclo escolhido para esta fase da pesquisa (6 horas).

5.4.1.1. Remoção de DQO

As concentrações de DQO_T do afluente variaram significativamente neste período, variando entre 102 mg/L e 604,1 mg/L, com média de $281,9 \pm 146$ mg/L. Na Figura 47 são mostrados os valores de DQO_T e DQO_S para este período de estudo.

Figura 47. Avaliação estatística das concentrações de DQO_T e DQO_S para o ciclo de 6 horas.

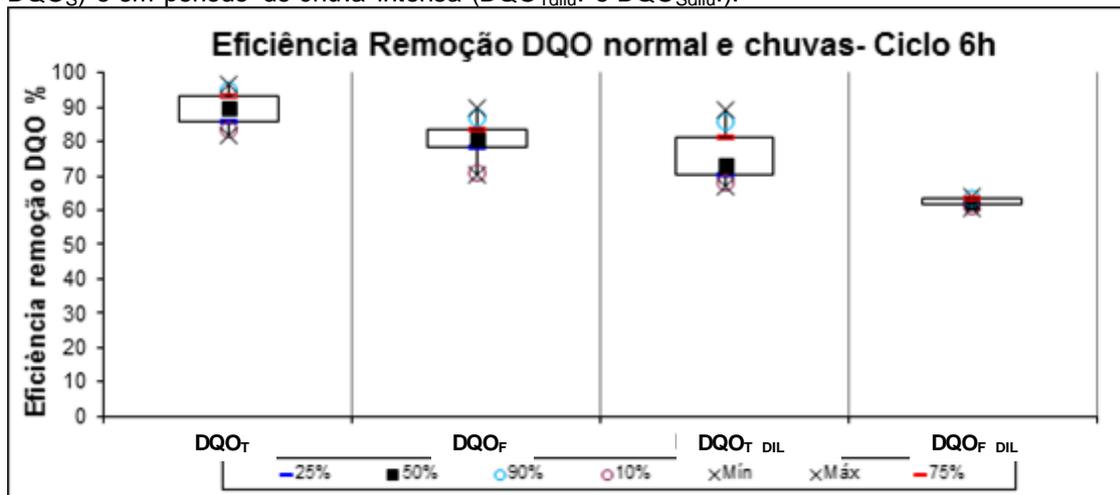


Mesmo com esta oscilação, a DQO_T efluente teve todos os seus valores inferiores a 45 mg/L, com uma média de $29,4 \pm 6,8$ mg/L (valor mínimo de 20,89 mg/L). Nesta fase, apesar das oscilações de valores, foi obtida uma

eficiência média de remoção de $89,5 \pm 5,1\%$ de DQO_T e uma eficiência média de remoção de $80,2 \pm 6,2\%$ para DQO_S .

Seguidamente, na Figura 48 são apresentados os valores de Eficiência de remoção de DQO_T e DQO_S para o ciclo de 6 horas em condições normais e em período de chuvas intensas (DQO_T dilu. e DQO_S dilu.).

Figura 48. Valores de DQO_T e DQO_S para o ciclo de 6 horas, em condições normais (DQO_T e DQO_S) e em período de chuva intensa (DQO_T dilu. e DQO_S dilu.).

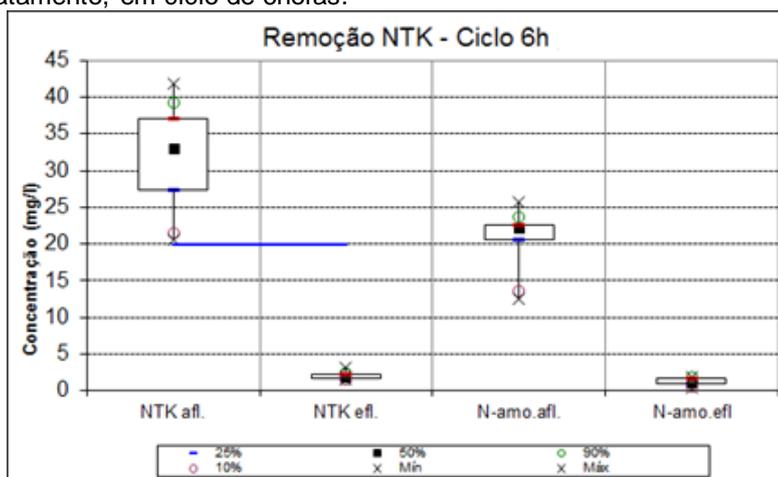


Valores de eficiência bem mais baixos foram obtidos em períodos de chuva intensa em que o esgoto da região, naturalmente já diluído, chegava com menores concentrações à estação comprovando a ligação da rede de esgotamento com a rede de águas pluviais. Para os períodos de chuva foram obtidas médias de remoção de DQO_T e DQO_S de $76,4 \pm 11,3\%$ e $62,4 \pm 1,6\%$, respectivamente.

5.4.1.2. Remoção de NTK e N-amoniacal

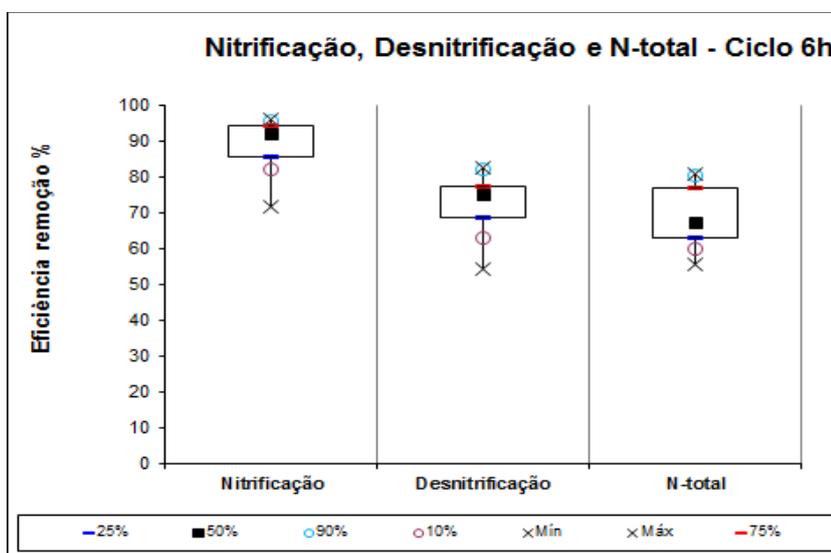
Na Figura 49 são apresentados os valores médios de concentração de NTK e N-amoniacal para a o efluente e os valores de afluente após tratamento.

Figura 49. Valores de concentração de NTK e N-amoniaco do afluente, na entrada do reator e após tratamento, em ciclo de 6 horas.



As concentrações de NTK no esgoto bruto variaram de 20,64 mg/L a 41,78 mg/L, apresentando uma média de $31,9 \pm 7,4$ mg/L. Em relação à concentração de $\text{NH}_4\text{-N}$, o esgoto bruto variou de 12,46 mg/L a 25,7 mg/L, com média de $20,7 \pm 4,2$ mg/L. O efluente tratado teve uma concentração média de $2,0 \pm 0,5$ mgNTK/L e $1,2 \pm 0,5$ mg $\text{NH}_4\text{-N}$ /L. Todos os valores, tanto para NTK e N-amoniaco ficaram abaixo dos 10 mg/L, valor exigido pela legislação ambiental nos estados mais criteriosos em relação ao lançamento deste nutriente em estuários, lagoas e lagunas (corpos lânticos). Na Figura 50 são apresentados estatisticamente os dados das eficiências de nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total para o funcionamento em ciclo de 6 horas.

Figura 50. Valores de eficiência de nitrificação, desnitrificação e remoção de N-total para o ciclo de 6 horas.



A nitrificação teve eficiência que variou entre 71,8% e 95,9%, com média de $89,5 \pm 7,3\%$. No decorrer desta fase quando a aeração foi interrompida em decorrência de um problema na estação de tratamento a eficiência da nitrificação caiu para 53% o que demonstra a estrita relação entre a quantidade de oxigênio disponível no meio e a degradação do nitrogênio amoniacal.

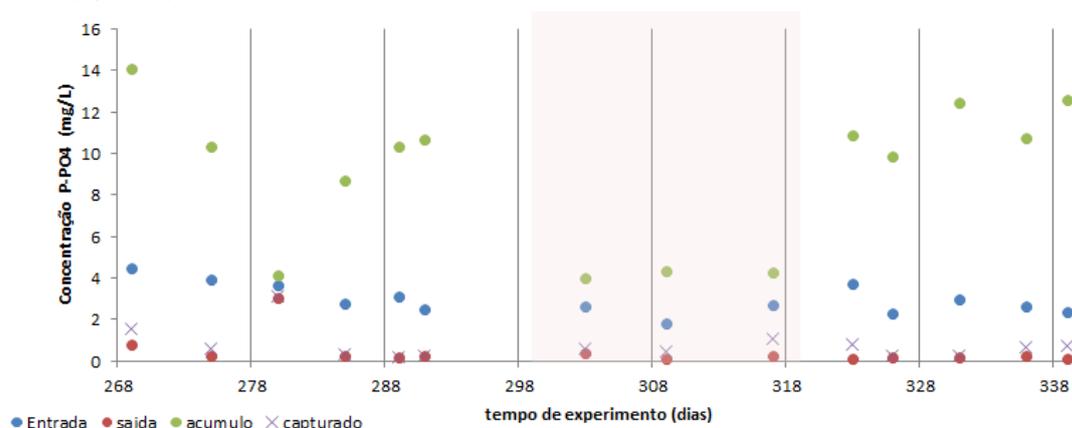
A eficiência da desnitrificação durante esta fase apresentou média de $73,1 \pm 8,3\%$. Em relação à remoção de nitrogênio total, a eficiência foi de $70 \pm 8,6\%$. Estes resultados indicam que o reator teve um desempenho satisfatório nos processos de nitrificação e desnitrificação e remoção do nitrogênio total durante esta fase.

Estes valores estão estritamente relacionados com a distribuição da aeração no reator, daí a importância de se automatizar o sistema para que ele possa responder, de forma automatizada aos requisitos biológicos específicos de cada ciclo.

5.4.1.3. Remoção de P-PO₄

Relativamente à remoção de P-PO₄, na Figura 51 são apresentados os valores entrada, liberação de fósforo, acúmulo e saída do P-PO₄ no efluente para o ciclo de 6 horas. Na figura o período colorido corresponde a dias de chuva intensa e consequente diluição do afluente.

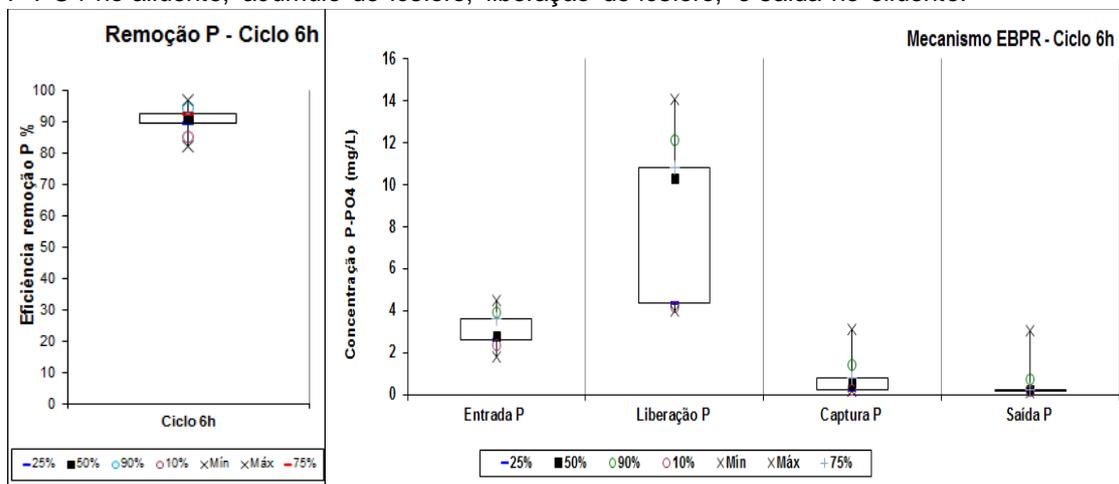
Figura 51. Valores entrada, liberação de fósforo, acúmulo e saída do fósforo no efluente para o ciclo de 6 horas.



Segue a Figura 52 com a eficiência de remoção de P-PO₄, os valores médios de entrada de P-PO₄, liberação do ortofosfato no meio, acúmulo dentro

das células e conseqüente desaparecimento do meio líquido e valores de saída no efluente.

Figura 52. Valores de eficiência de remoção de P-PO₄ no reator em ciclos de 6 horas. Representação do mecanismo EBPR para os ciclos de 6 horas. Valores típicos de entrada de P-PO₄ no afluente, acúmulo de fósforo, liberação de fósforo, e saída no efluente.

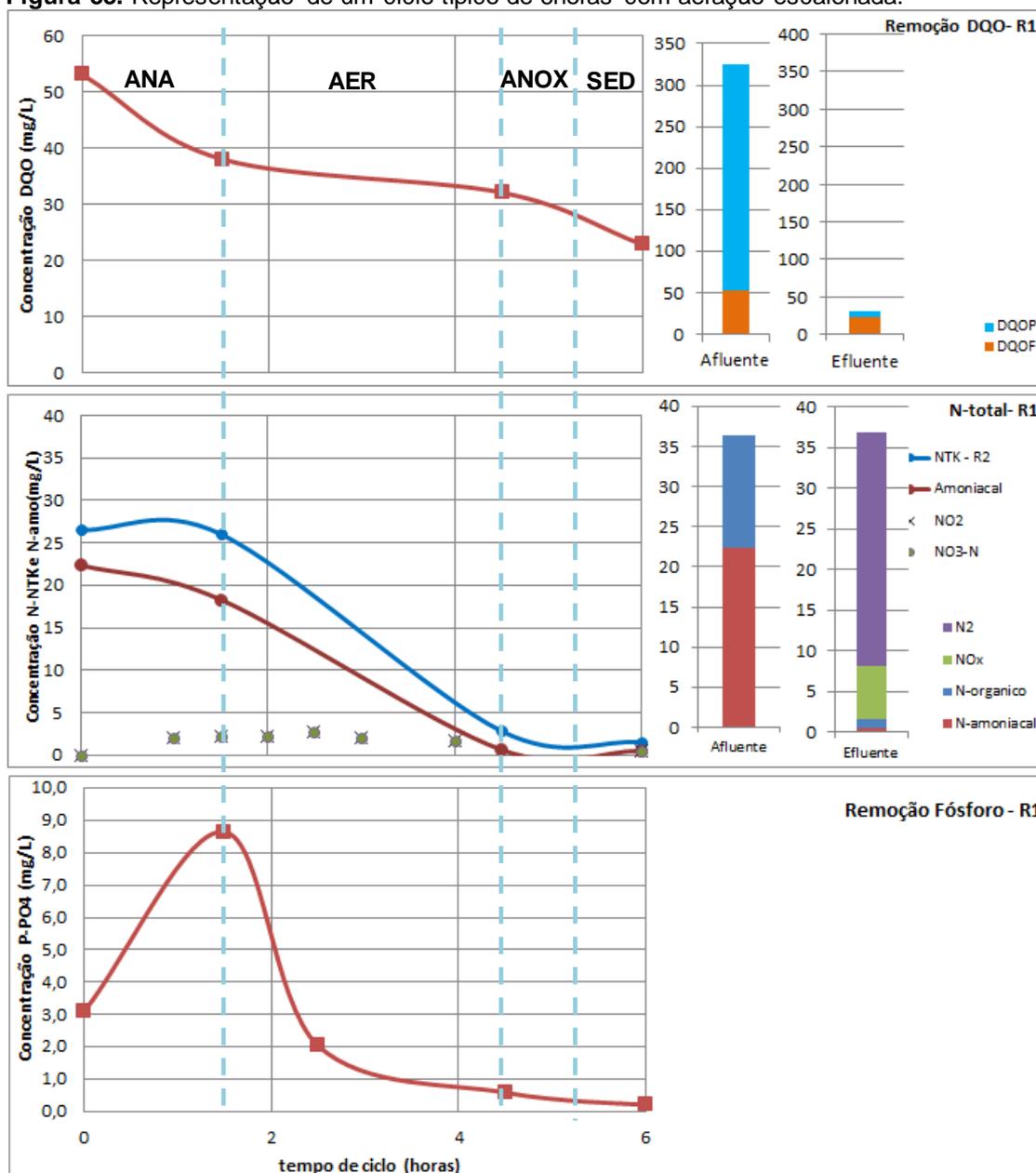


Nesta fase, a eficiência média de remoção de PO₄⁻ foi de 90,5 ± 4,1%. As concentrações médias de fosfato (PO₄-P) no esgoto tratado foram de 0,5 ± 0,8 mg/L todos os seus valores inferiores a 10 mg/L, conforme descrito na legislação ambiental dos estados brasileiros mais exigentes, que exigem o valor de 1 mg/L para fósforo total para lançamento de efluentes em corpos lênticos.

5.4.1.4. Ciclo típico de 6 horas com aeração escalonada

A Figura 53 representa um ciclo completo de 6 horas típico e contempla a remoção de matéria orgânica, a remoção de NTK e amoniacal, N-total e o mecanismo de EBPR. O ciclo ocorreu sem a adição de fonte de carbono, com regime de aeração escalonada.

Figura 53. Representação de um ciclo típico de 6 horas com aeração escalonada.



No ciclo típico apresentado na Figura 53 o lodo apresentava SSV de 854mg/L.

Observando-se a figura é possível verificar que houve, na fase anaeróbia, um ligeiro consumo de DQO_F muito provavelmente associada ao consumo de AGV's, possivelmente por parte de microrganismos acumuladores de fósforo, uma vez que foi verificada, a liberação anaeróbia de $P-PO_4$ para o meio líquido, fato condizente com o mecanismo anaeróbio do processo EBPR. Na Fase aeróbica é verificado um consumo de matéria orgânica mais acentuado. Mais uma vez, e em consonância com os ciclos anteriores, verifica-

se que houve a degradação da matéria orgânica particulada em matéria orgânica passível de ser consumida pelos microrganismos.

Relativamente ao consumo de NTK e N-amoniacoal, é possível observar que as suas concentrações decrescem o que seria esperado mediante o aparecimento de Nitrito e nitrato no meio aeróbico, sinais claros do processo de nitrificação. Nesta fase não se verificou um acumulo acentuado destes íons no meio, o que pode ser indicio de nitrificação/desnitrificação simultânea uma vez que no final do ciclo os seus valores estão consideravelmente baixos, mostrando que houve transformação em N_2 . Este provavelmente ocorreu em decorrência da adoção do regime de aeração escalonada.

Relativamente ao $P-PO_4$, verifica-se nesta fase o seu desaparecimento do meio. Este é mais um indicio de mecanismo EBPR, em que na ausência de AGV.s, os organismos acumuladores de fósforo usariam as suas reservas de PHA's, que teriam sido produzidas e acumuladas dentro de suas células na fase anaeróbia, para na fase seguinte realizar o seu metabolismo e recuperaras suas reservas internas, inclusive as de P, havendo por isso a retirada do fosfato do meio liquido.

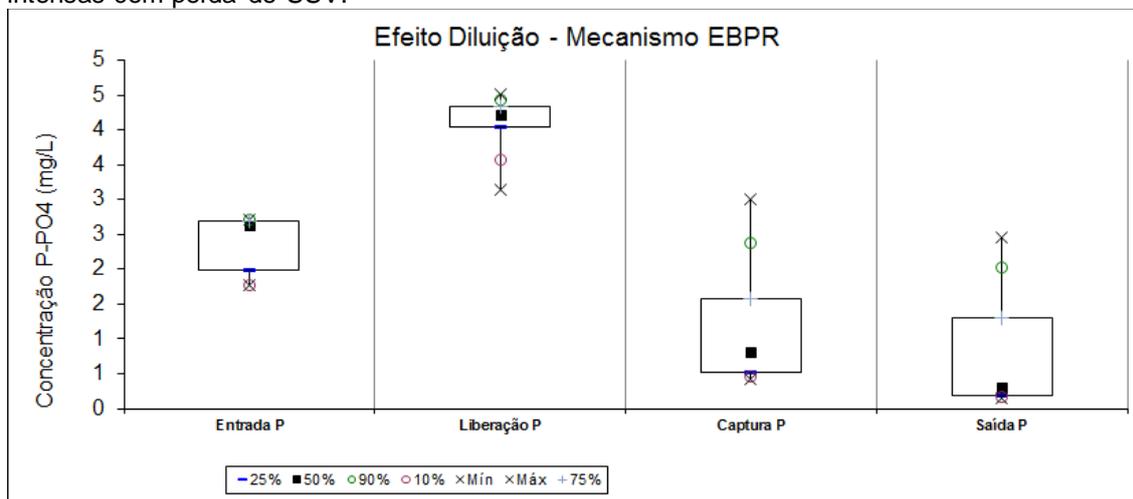
Em algumas situações esporádicas, alguns ciclos apresentaram diminuições da remoção de nitrogênio amoniacoal, decorrentes de problemas de aeração. Diminuições na concentração de oxigênio provocaram limitações na nitrificação e apesar de terem sido detectados fenômenos de nitrificação/desnitrificação, não foram suficientes para, no ciclo de 6 horas, se remover todo o nitrogênio amoniacoal, mostrando mais uma vez sua estrita dependência de OD. Testes com aeração controlada poderão eventualmente permitir a previsão de fases de aeração de forma a suprir esta falha.

5.4.1.5. Períodos de chuvas intensas

No decorrer deste período de estudo foram registradas chuvas intensas de 6 de fevereiro a 20 de fevereiro, o que resultou numa diluição intensa do esgoto afluente, culminando numa diminuição dos valores médios de SSV para $706,37 \pm 77,90$ mg/L no reator. Após este período o lodo recuperou os seus valores habituais em aproximadamente uma semana.

Períodos de chuvas intensas continuados ou associados a alterações da rede e consequentes diluições do esgoto, tanto para o ciclo de 6 horas como para o ciclo de 8 horas, comprometeram o mecanismo de acumulo de fósforo durante a fase anaeróbica (Figura 54).

Figura 54. Desestabilização do mecanismo EBPR em decorrência de períodos de chuvas intensas com perda de SSV.



Os efeitos no mecanismo EBPR eram sentidos desde o primeiro ciclo com a chegada de baixas concentrações de DQO, especialmente no que se refere à DQO_5 facilmente biodegradável, fonte dos AGV's que possibilita a produção de Polihidroxicarboxilatos (PHA's). A liberação dos polifosfatos, fonte de energia preferencial para a captura dos AGV's, é evidentemente condicionada pela quantidade acumulada em ciclos anteriores (FONTE) não obstante ela é proporcional à quantidade de AGV's capturada nesses ciclos. Considerando que o esgoto da Mangueira é já por si só um esgoto extremamente diluído, nestes períodos o fornecimento de AGV's para o acumulo de Polihidroxicarboxilatos e consequentemente para garantir o Mecanismo EBPR ficou claramente comprometido. De uma forma geral, o fornecimento de pouco alimento comprometeu o sistema temporariamente, sendo verificada uma diminuição nos valores de SSV, o que se reflete num agravamento da desestabilização do Mecanismo EBPR.

FASE IIIA - Considerações gerais sobre os ciclos

Um controle mais eficiente das concentrações de oxigênio pode ser importante. No trabalho futuro do grupo, mediante leituras por sensor poderão

ser melhor exploradas as influências destes parâmetros e estes mecanismos podem ser usados como determinantes nos tamanhos das fases.

O processo de nitrificação, estando intimamente relacionado com a quantidade de oxigênio presente no reator, beneficiará do sistema automatizado de reconhecimento dos valores de O_2 e a resposta via CLP do compressor, podendo haver um controle pleno de todos os ciclos no que se refere à aeração.

O processo de nitrificação/desnitrificação simultânea, quer via nitratação quer via nitritação, poderá ser melhorado e estimulado, em decorrência das leituras sucessivas de O_2 , da sua interpretação e consequente alteração dos regimes de aeração considerando os testes pretendidos.

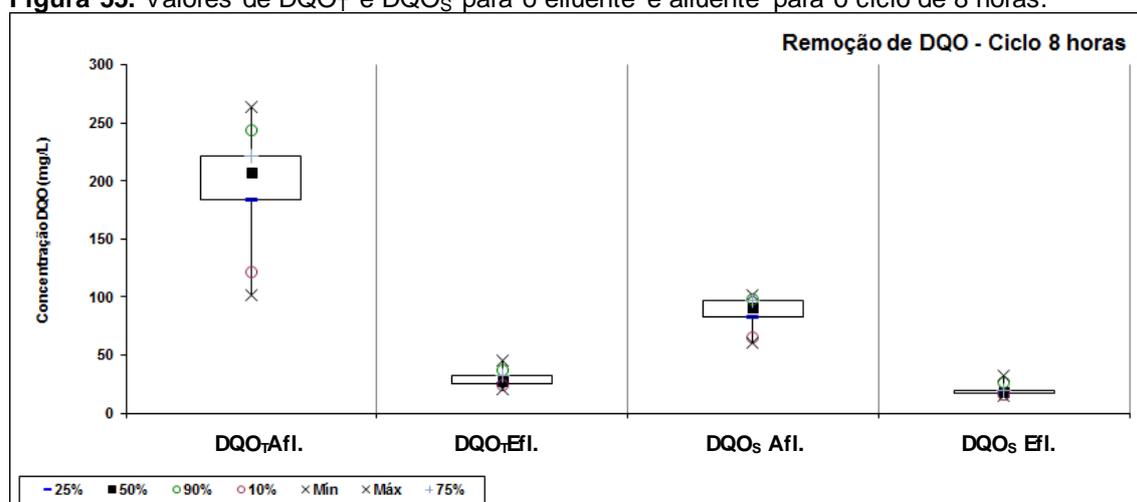
5.4.2. FASE IIIB - CICLO 8 HORAS

Esta fase teve como objetivo monitorar o desempenho do reator, verificando sua estabilidade de funcionamento para as características do esgoto bruto considerando a ligeira alteração nas fases do ciclo. Esta variação com respectivos aumentos essencialmente do período anaeróbio (8 horas) para estimular a nitrificação nas condições de operação.

5.4.2.1. Remoção de DQO

Na Figura 55 são mostrados os valores de DQO_T e DQO_S para o efluente e afluente para o ciclo de 8 horas.

Figura 55. Valores de DQO_T e DQO_S para o efluente e afluente para o ciclo de 8 horas.

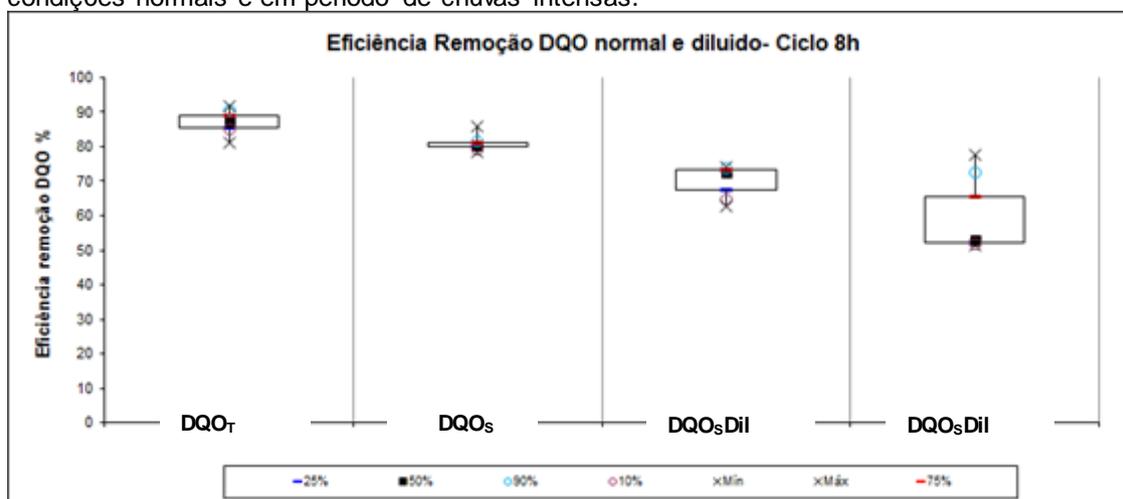


Os valores afluentes desta fase, para DQO_T variaram de 101,2 mg a 263,21 mg/L com valor médio de $197,6 \pm 6,7$ mg/L. O efluente apresentou uma DQO_T com todos os valores inferiores a 40 mg/L, com uma média de $29,4 \pm 6,7$ mg/L, com um valor mínimo de 20,14 mg/L.

Foi registrado um valor de DQO_T efluente de 45,73 mg/L, valor atípico, decorrente de um período de chuvas que levou à saída de sólidos com o efluente.

Seguidamente, na Figura 56, são apresentados os valores de Eficiência de remoção de DQO_T e DQO_S para o ciclo de 8 horas em condições normais e em período de chuvas intensas ($DQO_{T\text{ dilu.}}$ e $DQO_{S\text{ dilu.}}$).

Figura 56. Valores de eficiência da remoção de DQO_T e DQO_S para o ciclo de 8 horas em condições normais e em período de chuvas intensas.



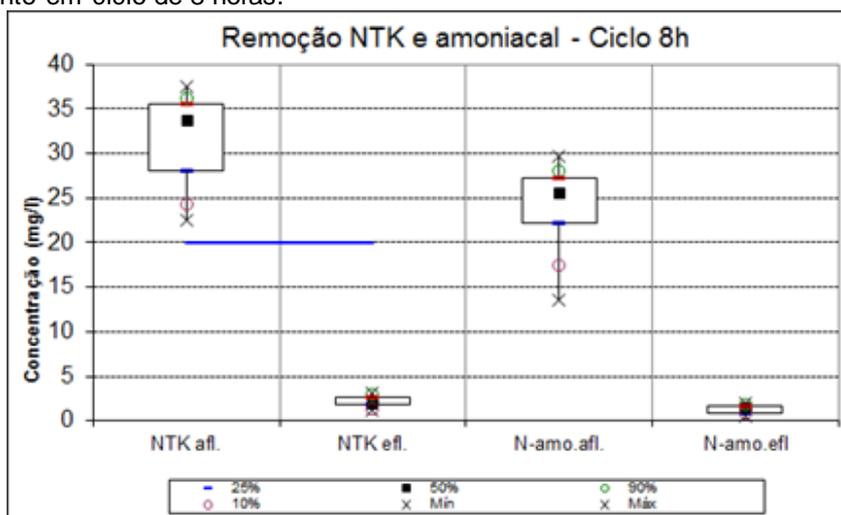
Nesta fase, foi obtida uma eficiência média de remoção de $87,2 \pm 3\%$ de DQO_T e uma eficiência média de remoção de $80,8 \pm 1,9\%$ para DQO_S .

Nos períodos de chuva estas eficiências passaram a $69,7 \pm 6,1\%$ de DQO_T e $60,6 \pm 14,7\%$ para DQO_S em decorrência de saída de um pouco de lodo no efluente.

5.4.2.2. Remoção de NTK e N-amoniaco

Na Figura 57 são apresentados os valores médios de concentração de NTK e N-amoniaco para o efluente e os valores de afluente após tratamento.

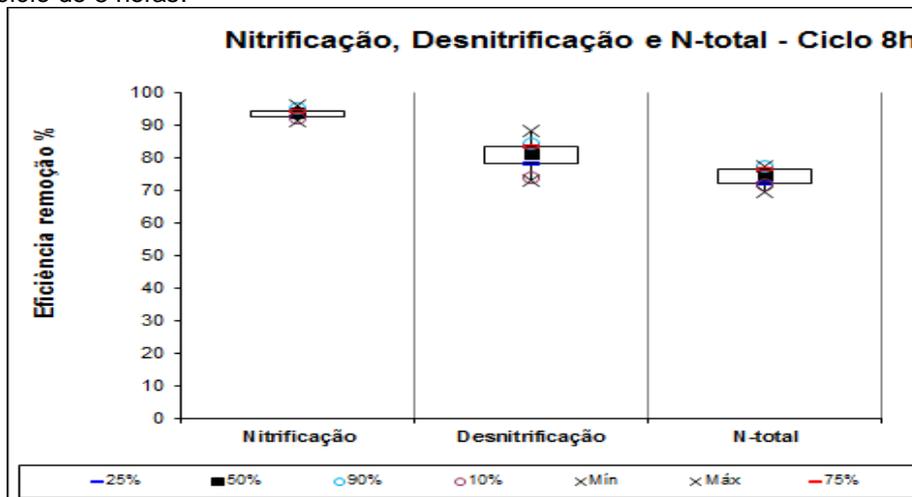
Figura 57. Valores de NTK e N-amoniacal na entrada do reator e valores na saída, após tratamento em ciclo de 8 horas.



As concentrações de NTK no esgoto bruto variaram de 22,56 mg/L a 37,53 mg/L, apresentando uma média de $31,7 \pm 5,1$ mg/L. Em relação à concentração de $\text{NH}_4\text{-N}$, o esgoto bruto variou de 13,55 mg/L a 29,76 mg/L, com média de $24,0 \pm 4,9$ mg/L.

O efluente tratado teve uma concentração média de $2,1 \pm 0,6$ mgNTK/L e $1,4 \pm 0,5$ mg $\text{NH}_4\text{-N}$ /L. Sendo que todos os valores de $\text{NH}_4\text{-N}$ ficaram abaixo de 20 mg/L, atendendo a Resolução nº 357/05 do CONAMA e abaixo dos 10 mg/L, valor exigido pela legislação ambiental nos estados mais criteriosos em relação ao lançamento deste nutriente em estuários, lagoas e lagunas (corpos lânticos). Na Figura 58 são apresentados os valores das eficiências de nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total para o funcionamento em ciclo de 8 horas.

Figura 58. Valores de eficiência de nitrificação, desnitrificação e remoção de N-total no sistema para o ciclo de 8 horas.



Para o ciclo de 8 horas, que contava com maior período de reação aeróbia, a eficiência de nitrificação variou entre 91,2% e 96,2%, com média de $93,6 \pm 1,3\%$.

Numa coleta realizada durante o período de chuvas foi registrado uma remoção de N-Total de 55%. Neste dia o esgoto estava bastante diluído, o que pode trazer problemas na disponibilidade de fonte de carbono, não obstante várias condicionantes podem interferir e merecem um estudo mais aprofundado. A eficiência da desnitrificação durante esta estratégia apresentou média de $80,2 \pm 4,6\%$, com valores oscilando entre 73% e 89%.

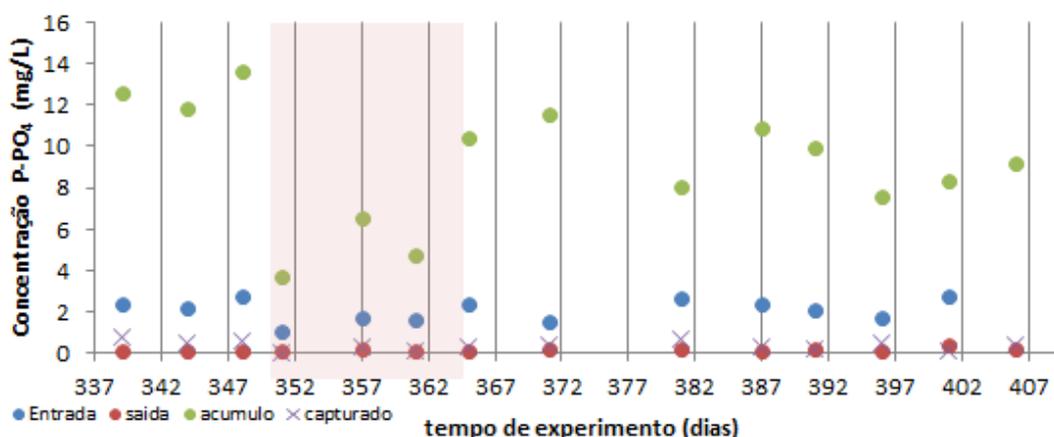
Em relação à remoção de nitrogênio total, a eficiência foi de $74,3 \pm 2,6\%$. Estes resultados indicam que o RBS, em regime de 8 horas de ciclo, teve um desempenho satisfatório nos processos de nitrificação e desnitrificação e remoção do nitrogênio total durante esta fase.

Também no decorrer deste período de estudo foram registradas chuvas intensas de 26 de março a 5 de abril, o que resultou numa diluição intensa do esgoto afluente, culminando numa diminuição dos valores médios de SSV para $733 \pm 27,90\text{mg/L}$. Após este período o lodo recuperou os seus valores em uma semana.

5.4.2.3. Remoção de P-PO₄

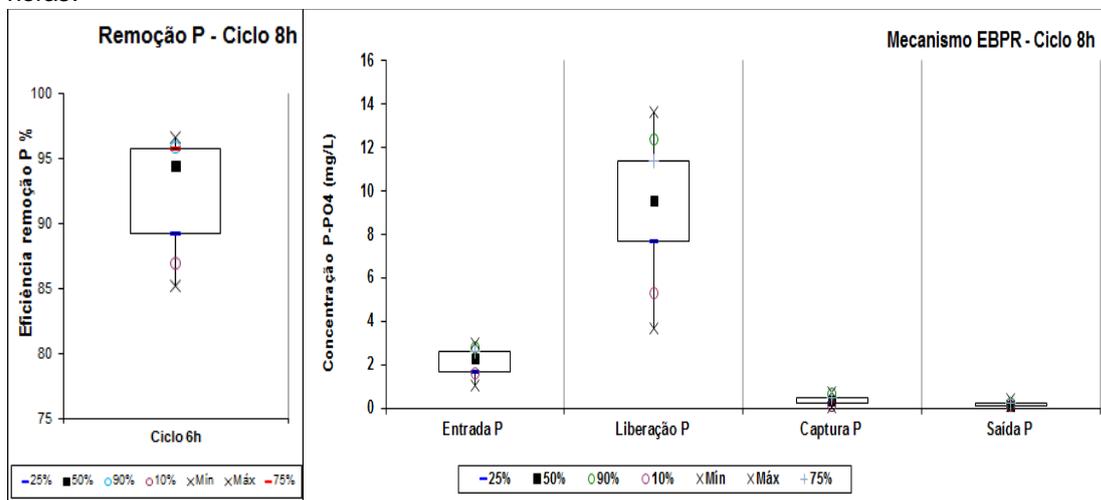
No que concerne a remoção de P-PO₄, na Figura 59 são apresentados os valores entrada, liberação de fósforo, acúmulo e saída do fósforo no efluente para o ciclo de 8 horas. Na figura, o período colorido corresponde aos dias de chuva intensa e consequente diluição do afluente e perda de SSV.

Figura 59. Valores de entrada, liberação de P-PO₄, acúmulo e saída do P-PO₄ no efluente para o ciclo de 8 horas.



Seguidamente (Figura 60), são apresentados os valores estatísticos do mecanismo EBPR para o ciclo de 8 horas.

Figura 60. Valores de eficiência de remoção de fósforo para o ciclo de 8 horas. Valores típicos de entrada, liberação de fósforo, acúmulo e saída do fósforo no efluente para o ciclo de 8 horas.

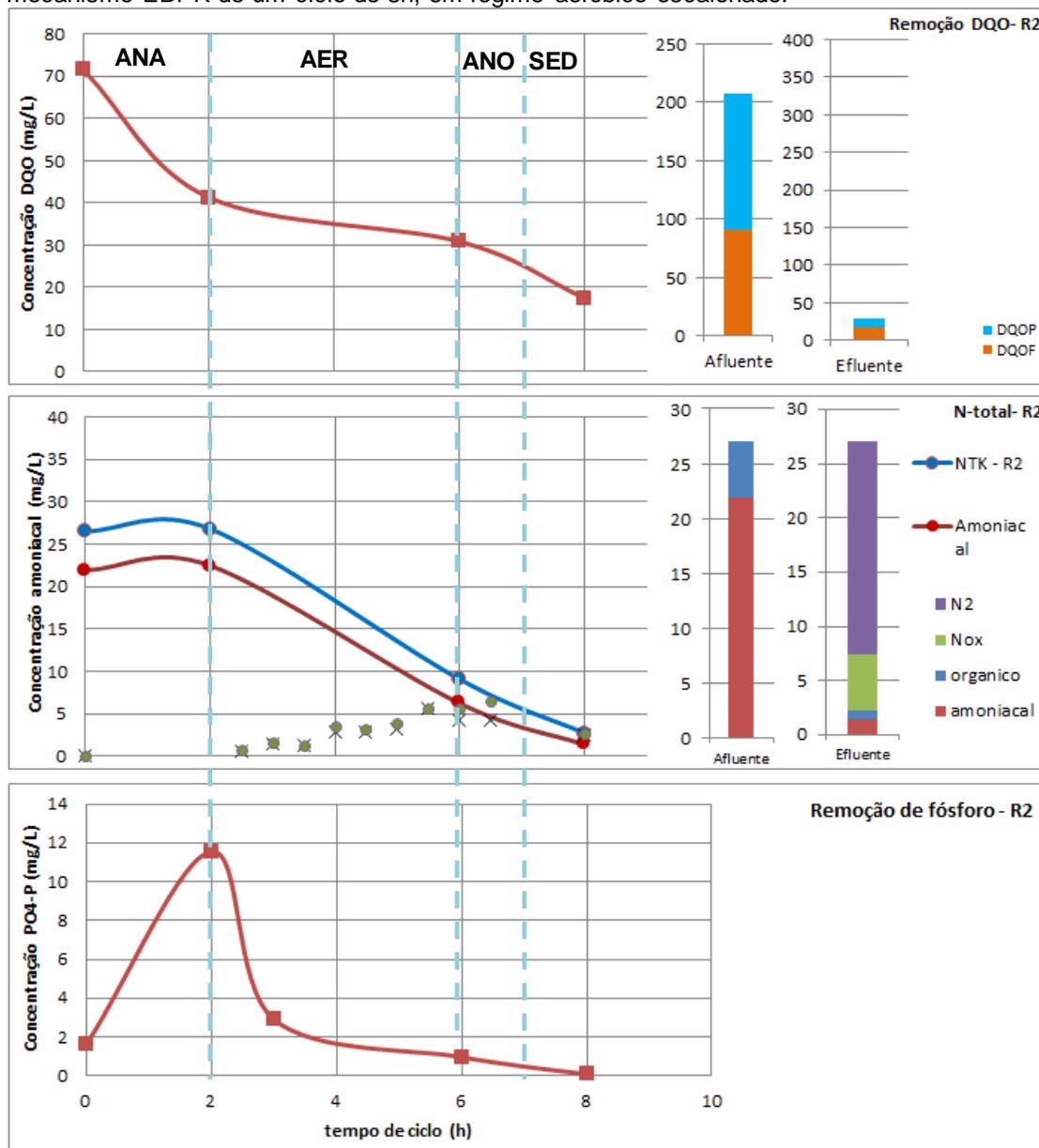


Nesta fase, a eficiência média de remoção de PO_4^- foi de $92,0 \pm 4,2\%$. As concentrações médias de fosfato ($\text{PO}_4\text{-P}$) no esgoto tratado foram de $0,4 \pm 0,8$ mg/L todos os seus valores inferiores a 10 mg/L, conforme descrito na legislação ambiental dos estado brasileiros mais exigentes, que exigem o valor de 1 mg/L para fósforo total para lançamento de efluentes em corpos lânticos. Ciclo típico de 8 horas com aeração escalonada.

5.4.2.4. Ciclo típico de 8 horas

A Figura 61 representa um ciclo completo de 8 horas típico e contempla a remoção de matéria orgânica, a remoção de NTK e amoniacal, N-total e o mecanismo de EBPR. O ciclo ocorreu sem a adição de fonte de carbono, com regime de aeração escalonada.

Figura 61. Perfil de remoção de DQO, NTK, Nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato e o mecanismo EBPR de um ciclo de 8h, em regime aeróbico escalonado.



No ciclo típico apresentado na Figura 60 o lodo apresentava SSV de 934mg/L.

Observando-se a Figura 61, é possível verificar que à semelhança do que aconteceu anteriormente, na fase anaeróbia ocorreu o consumo de DQOs. Este consumo está, muito provavelmente, associado ao consumo de AGV's (confirmado por análise de AGV's) nesta fase, possivelmente por microrganismos acumuladores de fósforo, uma vez que foi verificada, nesta fase, a liberação de P-PO₄ para o meio líquido, fato condizente com o mecanismo anaeróbio do processo EBPR. Na Fase aeróbica é verificado um

consumo de matéria orgânica acentuado. Mais uma vez, e em consonância com os ciclos anteriores, verifica-se que houve a degradação da matéria orgânica particulada em matéria orgânica passível de ser consumida pelos microrganismos. Relativamente ao consumo de NTK e N-amoniaco, é possível observar que ocorreu a nitrificação mediante o decréscimo das suas concentrações e o aparecimento de nitrito e nitrato no meio aeróbico. Nesta fase não se verifica um acúmulo acentuado destes íons no meio, o que pode ser indicio de nitrificação/desnitrificação uma vez que no final do ciclo os seus valores estão consideravelmente baixos, mostrando que houve transformação em N_2 .

Também no caso dos ciclos de 8 horas, assim como nos de 6 horas, por vezes havia no efluente uma maior concentração de N-amoniaco, mesmo com o aumento da fase aeróbica. Isto mostra a franca relação entre o correto fornecimento de OD e o processo de nitrificação. Este pode ser uma indicação da possibilidade de se reduzir o tempo de aeração, se forem fornecidas as quantidades certas de oxigênio e bem distribuído o escalonamento da aeração.

Relativamente ao P- PO_4 , verifica-se na fase aeróbia o seu desaparecimento do meio. Este é mais um indicio de mecanismo EBPR, em que na ausência de AGV's, os organismos acumuladores de fósforo usam suas reservas de PHA's, constituídas na fase anterior, para seu metabolismo e recuperação de suas reservas internas, inclusive as de P, havendo por isso a sua retirada do meio líquido.

FASE III – Considerações Ciclo de 6 de horas versus Ciclo de 8 horas

Foram analisadas as remoções dos principais parâmetros para os ciclos de 6 horas e 8 horas. De uma maneira geral, os ciclos respondem à legislação vigente. As pequenas variações apresentadas para os parâmetros estudados não serão sentidas. Do ponto de vista econômico e de capacidade de tratamento, uma otimização do ciclo de 6 horas será mais apelativo na medida em que se poderá realizar um maior número de ciclos. Não obstante, realizar o tratamento com um período aeróbio menor acarretará menores gastos em termos de fornecimento de O_2 , poderá responder às necessidades de tratamento local e muito provavelmente as condições do ciclo podem ser otimizadas. Pelos valores observados poderá ser possível otimizar o ciclo de 6

horas, mediante automação controlada. No entanto, na situação de operação atual seria mais prudente trabalhar com o ciclo de 8 horas, para minimizar, face a ocorrência de algum problema indesejado, descargas descontroladas.

Batelada e aeração escalonada

De um modo geral, dentro destes sistemas em batelada, todas as espécies de microrganismos, independentemente das suas preferências tróficas, estão simultaneamente em um mesmo ambiente. Assim, bactérias heterotróficas aeróbicas, apesar de serem muito beneficiadas pelo fornecimento de oxigênio por algumas horas, são também sujeitas a um período anóxico seguido de períodos sem fornecimento de oxigênio, durante a fase de sedimentação, culminando com mais duas horas de fase anaeróbica no ciclo seguinte. O mesmo ocorre com as bactérias nitrificantes que passam também por estes períodos de privação. Por outro lado, bactérias com preferência por ambientes anaeróbicos estão sujeitas a fases de aeração com valores de OD acima de 2 mg/L (podendo chegar a 5,5 mg/L). Assim, provavelmente somente os microrganismos mais resistentes a variações das condições ambientais conseguem resistir.

O desfavorecimento ambiental, a algumas espécies estritamente aeróbias ou anaeróbias, pode proporcionar um enriquecimento com outro tipo de espécies mais robustas e tolerantes a grandes variações da presença e ausência de oxigênio, amônia e fonte de carbono. Não obstante o mecanismo de aeração escalonada usado, nas condições de operação, verifica-se que há transformação em N_2 , aparentemente por nitrificação/desnitrificação simultânea mesmo durante a fase aeróbia.

Diversos estudos demonstram a possibilidade de ocorrência de nitrificação/desnitrificação simultâneas dentro de um reator. Este fenômeno pode estar relacionado, do ponto de vista macroscópico, à presença de zonas anaeróbicas decorrentes de falta de oxigenação em algumas partes do reator. Pode também estar relacionado com a presença de zonas microscópicas aeróbicas e anóxicas nos flocos de lodo. Nestes casos o oxigênio, proveniente do sistema de aeração é difundido na água e posteriormente nos flocos sendo consumido pelos microrganismos. A difusão e consumo são traduzidos na

formação de um gradiente de concentração de oxigênio que dita a presença de microrganismos nitrificantes nas partes externas dos flocos e desnitrificantes nas porções anóxicas internas.

Não obstante, pode ainda estar relacionado com os microrganismos que compõem o consorcio microbiano. Se por um lado, ao se forneceras condições de oxigênio de 2 mg/L, seguidas de um aumento de até 5,5 mg/L incentivou-se a nitrificação, fornecendo as condições favoráveis à atuação de bactérias nitrificantes, por outro lado quando em fases sem aeração, incentivou-se o crescimento de microrganismos desnitrificantes com o nitrito e nitrato imediatamente disponíveis.

Em adição ao já posto, são ainda reconhecidas diversas espécies com capacidade de nitrificação e desnitrificação em ambientes aeróbicos (STENSEL, 2001; SATOH *et. al.* 2003).

Na realidade, se por um lado pode-se estar incentivando, através da alternância de fases curtas aeróbias e anaeróbias, a atividade de determinados microrganismos do consorcio e suspendendo outras atividades, pode-se com estas estratégias, eventualmente, ter propiciado o aparecimento de microrganismos específicos. Já é conhecida a capacidade de sobrevivência das PAO's a estas alternâncias. De fato, é a capacidade de armazenamento de reservas durante a fase de anaerobiose e a capacidade de utilização destas reservas em fase aeróbica que conferem a estes organismos uma grande vantagem de adaptação em detrimento dos demais (MINO *et. al.*, 1995). Foram reportados diversos organismos associados à nitrificação/desnitrificação em reatores de lodo ativado. Estudos recentes relatam organismos acumuladores de fósforo PAO's distintos na sua relação com desnitrificação. Algumas espécies, associadas à *clade* IA de *accumulibacter* tem a capacidade de proceder a redução do oxigênio, do nitrato e do nitrito usando as fontes de carbono de reserva, os PHA's e procedendo à remoção concomitante de fósforo. Outras espécies, como mostram uma capacidade associada à disponibilidade do oxigênio. Outras ainda, como *clade* IIA de *accumulibacter* parecem desnitrificar o nitrito, mas não o nitrato (CARVALHO *et. al.*, 2007; FLANDERS *et. al.*, 2009; GUIASOLA, 2009).

Os fatores ambientais da região podem ter um efeito benéfico na SND. A idade do lodo de 9 dias pode também colaborar com este tipo de mecanismo. Diversos pesquisadores descrevem as elevadas temperaturas como um fator importante para se conseguir a desnitrificação/nitrificação simultâneas. O mecanismo de aeração escalonada, economicamente interessante por reduzir o fornecimento de oxigênio, mostrou-se bastante promissor para proceder à remoção de nitrogênio e fósforo.

5.5. FASE IV - CICLO COM REGIME DE AERAÇÃO CONTÍNUA

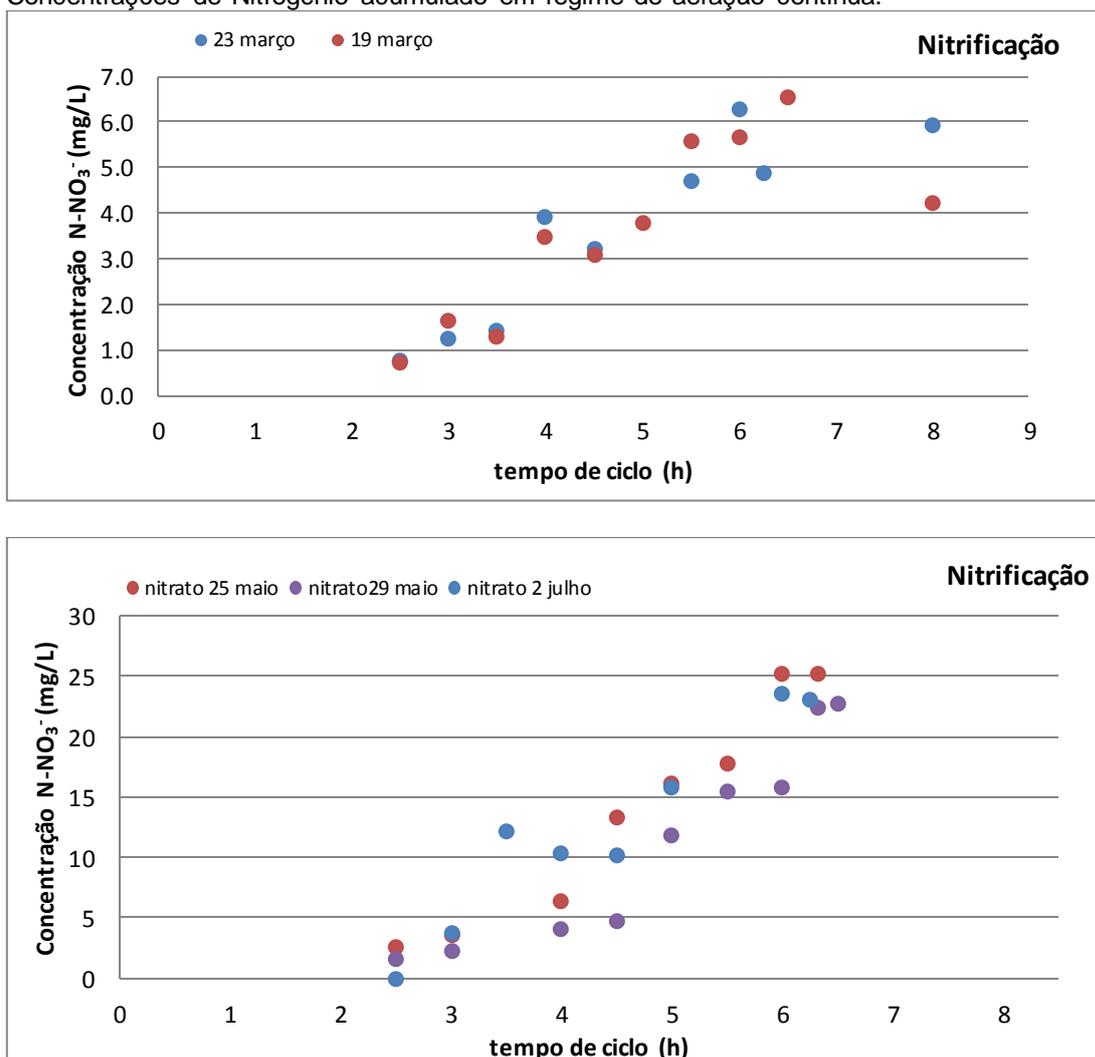
Na fase IV foram testadas condições de fornecimento contínuas de aeração, de forma manual. Em regime de aeração contínua pode eventualmente, nas condições de teste, ser registradas remoções pouco significativas, aparentemente por nitrificação/desnitrificação simultânea, possivelmente desenvolvida nos flocos ou regiões menos aeradas, podendo haver uma defasagem no nitrato e nitrito acumulado e os valores de amônia e NTK presentes no ciclo.

Em ciclo de 6 horas com um período de aeração de 3 horas contínua, não foi suficiente para o acúmulo de todo o nitrato para posterior desnitrificação e como tal foi observado que nem todo o nitrogênio amoniacal foi transformado em nitrito e nitrato, resultando em elevados valores de NTK remanescentes.

Aumentando o período de aeração para 4 horas e 20 minutos, foram então testados ciclos de 8 horas com aeração contínua.

Assim, a aeração ininterrupta (mantendo os valores próximos a 2mg/L) favoreceu o acúmulo de elevadas concentrações de nitrito e principalmente de nitrato. Com mencionado anteriormente, com o regime de oxigenação contínua na fase aeróbica o sistema perde parte da sua capacidade de nitrificar e desnitrificar simultaneamente o que resulta em um acúmulo de nitrato no meio. Na Figura 62, são apresentadas as concentrações de nitrato na fase aeróbica para dois ciclos de 8 horas com aeração escalonada e três ciclos de 8 horas com aeração contínua.

Figura 62. a) Concentrações de Nitrogênio acumulado em regime de aeração escalonada. b) Concentrações de Nitrogênio acumulado em regime de aeração contínua.



Em regime de aeração escalonada é observável uma concentração máxima de N-NO_x de 6mg/L no meio. Já em regime de aeração contínua essa concentração chega próxima de 27mg/L.

Mediante o teste de ciclos em condições de operação apenas com o esgoto afluente, foi testada a adição inicial de uma fonte de carbono para ver o efeito de uma carga maior de matéria carbonácea na nitrificação aeróbia e na desnitrificação anóxica.

5.5.1. Ciclo típico de 8 horas aeração contínua

Seguidamente (Figuras 63 e 64) são apresentados um ciclo típico de 8 horas em aeração contínua para um reator sem adição de fonte de carbono (reator R1) e um reator com adição de fonte de carbono (reator R2), respetivamente.

Figura 63. Ciclo típico de 8 horas em aeração contínua para um reator sem adição de fonte de carbono (reator R1).

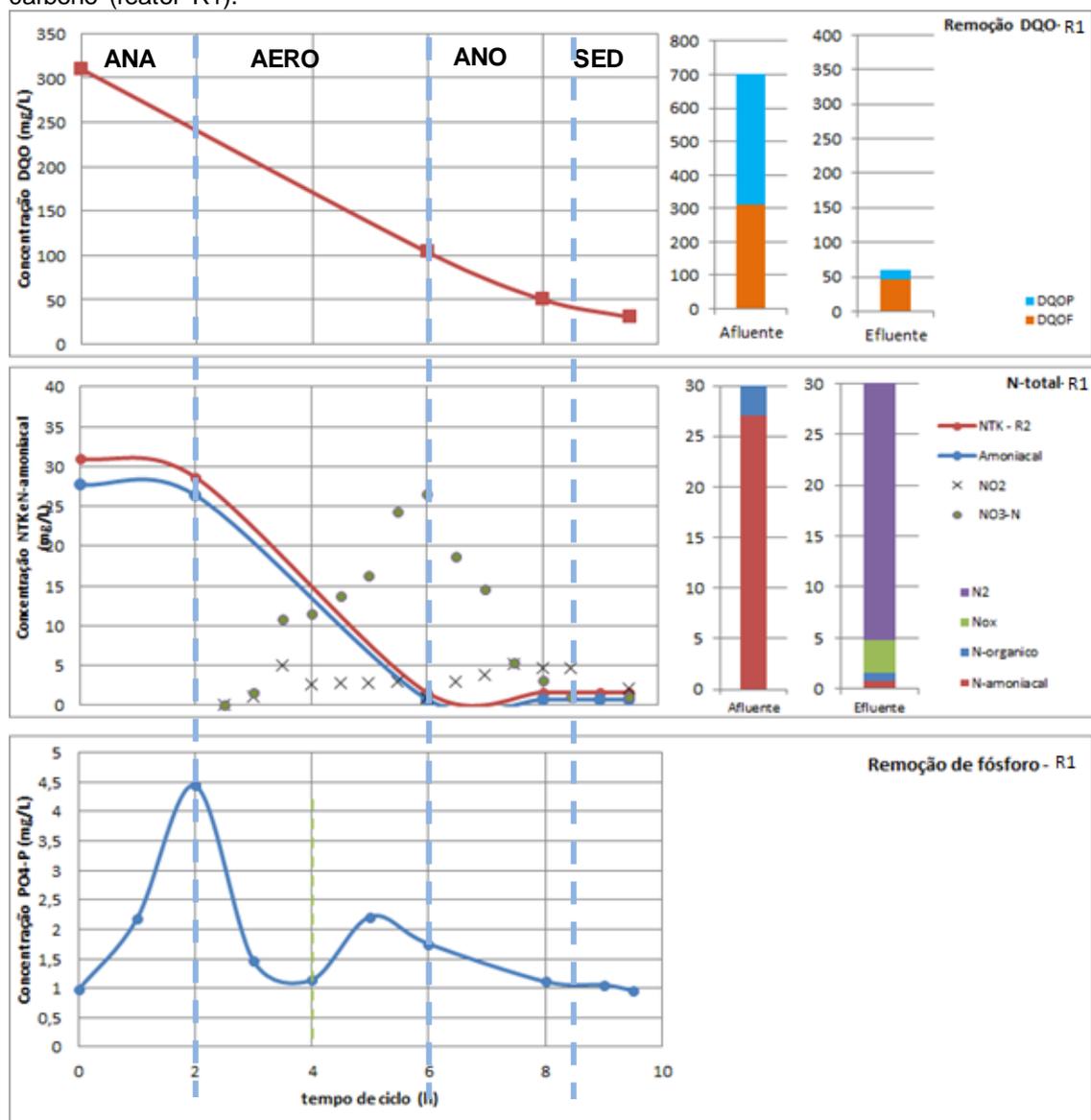
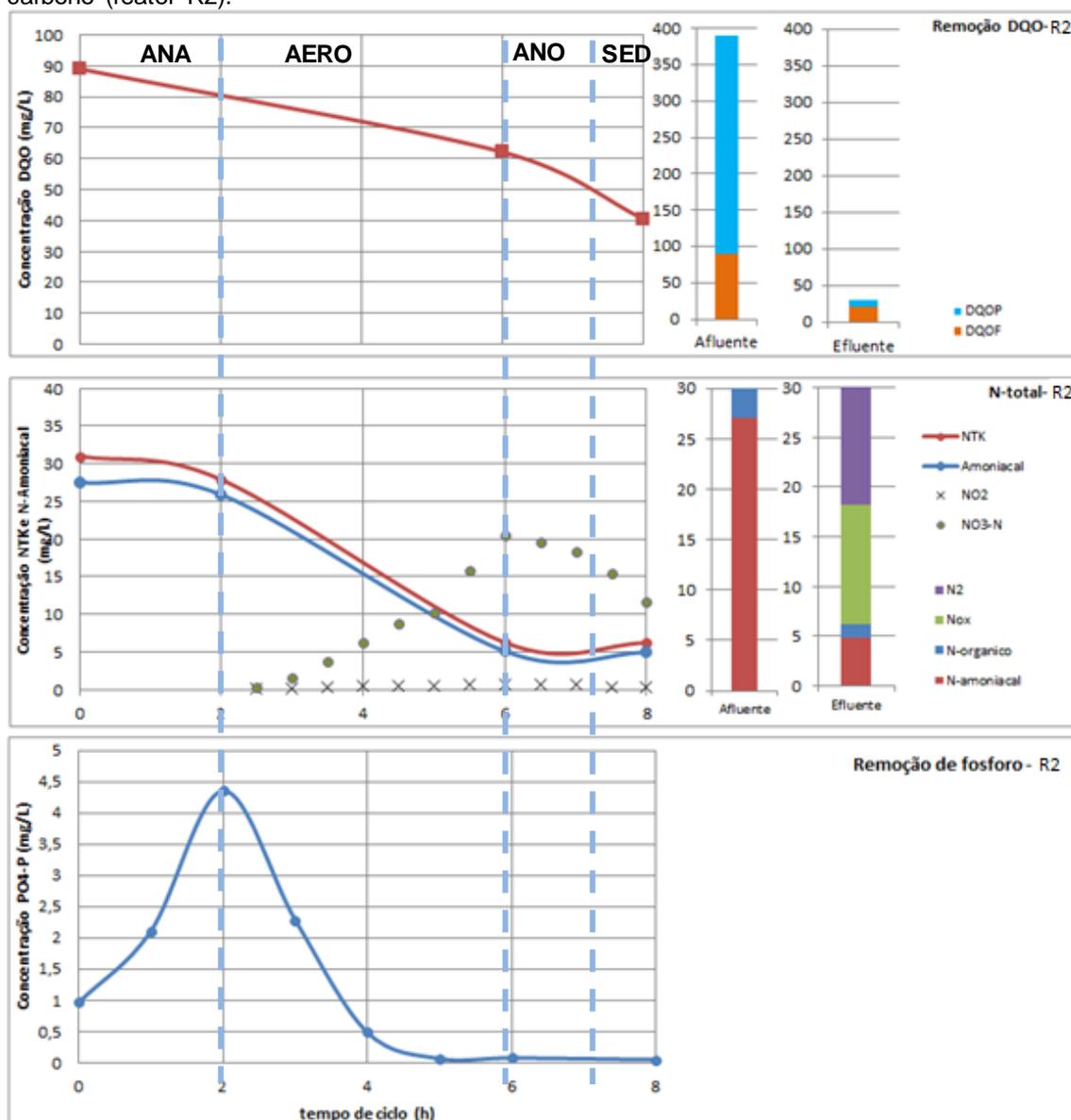


Figura 64. Ciclo típico de 8 horas em aeração contínua para um reator com adição de fonte de carbono (reator R2).



Neste ciclo o reator R1 operou com SSV= 875mg/L e o reator R2 com 1065mg/L, sendo a diferença decorrente da adição de fonte de carbono extra no reator R2 e consequente aumento do crescimento da biomassa.

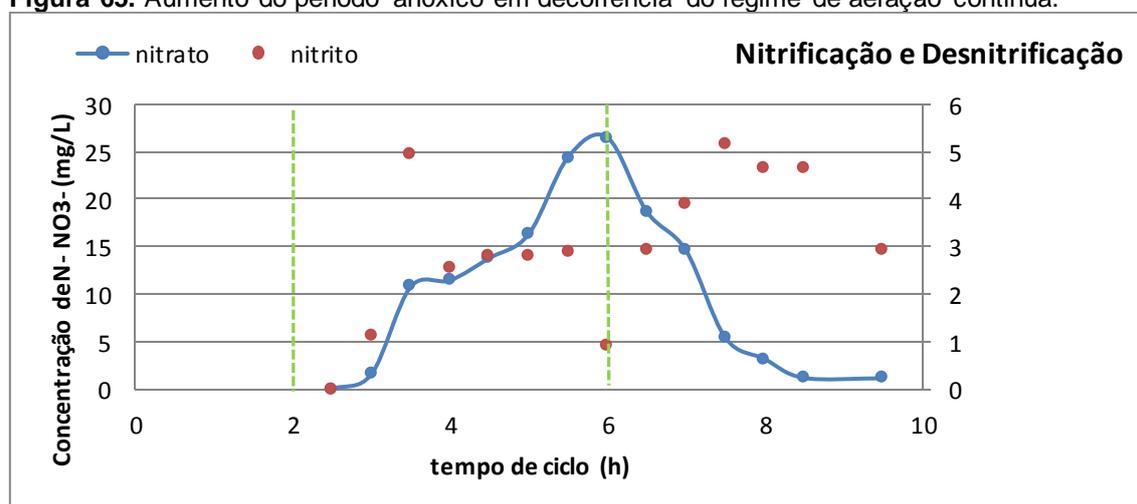
O reator R1 apresentou um problema de aeração durante a primeira hora de experimento que só foi resolvida por by-pass. Este problema pode ter afetado a distribuição de ar refletindo-se diretamente no valor de amônia remanescente no fim do ciclo.

Em ambos os reatores foi verificado o acúmulo, sobretudo de nitrato, decorrente da manutenção da oxigenação em valores de OD próximos a 2,0 mg/L com um mínimo de 1,5 mg/L. A ausência de períodos sem oxigenação

prolongados nesta fase aeróbia terá, eventualmente, inibido ou retardado eventos de nitrificação/desnitrificação que evitariam este acúmulo. No entanto, é muito provável que a desnitrificação ocorra, mesmo em condições aeróbicas, embora esta fique, provavelmente, restringida aos flocos e seja limitada pela difusão lenta dos nitritos e nitratos nas porções internas dos flocos (JU *et. al.*, 2007).

No reator R1, para além do problema relacionado com a aeração, não houve tempo suficiente para que ocorresse a desnitrificação. No reator R2, optou-se por se aumentar o período anóxico para permitir a desnitrificação. Assim, a fase anóxica que havia sido reduzida para 45 minutos teve que ser aumentada para 2h (Figura 65).

Figura 65. Aumento do período anóxico em decorrência do regime de aeração contínua.



No caso específico com adição de fonte de carbono extra, não foi necessário aumentar a fonte de carbono fornecida na fase anóxica.

No entanto, operando neste regime de aeração, com fonte de carbono extra, fornecida no início da fase anóxica e que até então era praticamente residual, terá que ser aumentada para poder suprir as necessidades da desnitrificação em fase anóxica.

Para reatores operando em condições normais, sem adição de fonte de carbono extra no início do ciclo, considerando a grande variabilidade das características afluentes da Estação da Mangueira, o cálculo da quantidade de carbono (esgoto), a dispensar para o reator no início da fase anóxica pode ser difícil de estimar, podendo acarretar problemas no efluente.

Relativamente à remoção de fósforo, o mecanismo EBPR parece ser afetado pela aeração contínua, indicando que a remoção biológica de fósforo pode ser limitada pela presença de nitrato, conforme observado também nos estudos de Ju *et. al.* (2007) em reator RBS. Muitos autores apontam para uma relação entre o fosfato e o aparecimento de nitrato no meio. De acordo com os pesquisadores, quando há o aumento da concentração de nitrato a remoção biológica de fósforo fica prejudicada o que pode resultar num aumento das concentrações de fosfato no efluente. Parece haver também uma relação significativa entre a concentração de DQO_T no afluente e o Mecanismo EBPR e entre a DQO_T no afluente e o processo de desnitrificação. Isso confirma a teoria do mecanismo da remoção de fósforo relatados em 1985 por Manning e Irvine e por Irvine *et. al.* em 1987.

Apesar das diferenças de SSV nos dois reatores, foram atingidos valores de acumulo de fósforo na fase anaeróbia semelhantes o que parece indicar maior relação entre os o Mecanismo EBPR de ciclos anteriores ou eventualmente a presença de diferentes concentrações limitantes de $P-PO_4$ (Chuang *et. al.*,2011;Jia *et. al.*, 2013), variações que deverão ser testadas futuramente, quando se tiver maior controle das variáveis ou mesmo em testes de bancada.

O reator sem adição de fonte de carbono apresentou uma maior eficiência de captura aeróbia de fósforo, o que resultou em efluentes com menores concentrações de $P-PO_4$. No reator R2, com adição de carbono foi verificada variação que parece reforçar a discussão apresentada na fase II e mostra a importância de se realizarem novos testes em condições mais controladas.

Sedimentabilidade do lodo em ciclos de aeração contínua

O funcionamento em regime de aeração contínua trouxe problemas adicionais na medida em que por vezes havia a dificuldade de sedimentação do lodo. Em algumas ocasiões o lodo flotava por acumulo de gás decorrente da desnitrificação. O regime de sedimentação que durava de 45min a 1hora teve que ser modificado. Para a retirada das bolhas de gás, a fase de sedimentação foi estipulada para uma duração de 30minutos, momento em que sofria nova agitação e sedimentava por mais 30 minutos antes de ser descarregado.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho pretendeu aplicar a concepção de Remoção Biológica de Fósforo Avançada (*Enhanced Biological Phosphorus Removal-EBPR*) aplicada ao tratamento de esgotos sanitários de uma estação real. O principal objetivo visava alcançar a remoção biológica concomitante de carbono, fósforo e nitrogênio e traçar o perfil de funcionamento do reator face às inúmeras variações de esgoto características da região.

- A adição de propionato para o enriquecimento do lodo melhora a sua sedimentabilidade enquanto que a adição de acetato favorece o desenvolvimento de organismos filamentosos
- A aeração continua durante a fase aeróbica, inibe a nitrificação e desnitrificação simultânea.
- A aeração escalonada favorece a nitrificação e desnitrificação simultânea
- A forma de como se procede a aeração do reator pode reduzir a fonte de carbono na fase anóxica e também o TDH global de operação
- É possível remover DQO com eficiência acima de 90%, além de remover nitrogênio e fósforo em reatores RSB mesmo com esgotos diluídos.

7. RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES

Aquando da realização do plano de trabalho para a qualificação foram apresentados diferentes mini projetos que deveriam ser desenvolvidos em paralelo como forma de complementar o trabalho proposto.

A proposta destas abordagens prende-se com o pressuposto de que, no decorrer da operação, é imprescindível a realização de diversas análises que permitam uma abordagem multidisciplinar do processo. Conhecendo os diversos aspectos do sistema (químico, físico, biológico, hidráulico, entre outros) é possível inferir de forma mais precisa sobre o comportamento dos microrganismos, acompanhando-se remoção simultânea de carbono, nitrogênio e fósforo de forma o mais completa possível. Infelizmente equipamentos e reagentes não chegaram em tempo hábil pelo que se optou por iniciar o projeto em caráter exploratório.

7.1. Análises e abordagens físico-químicas:

A primeira fase do processo é a fase de reação, anaeróbia, espera-se que ocorra a degradação da matéria orgânica complexa em ácidos AGV's; a incorporação de AGV's (acetato, butirato ou propionato) sob a forma de Polihidroxialcanoato (PHA's) no interior das células (organismos OAP e OAPD); liberação de fosfato para o meio, após quebra das ligações fosfodiester com liberação de ATP, necessário para a captura de AGV's (organismos OAP (PAO's) e DPAO's), a amonificação e a degradação do glicogênio.

Assim nesta fase poderia ser realizado:

- Acompanhamento da degradação dos AGV's e sua incorporação.
- Acompanhamento da formação de PHA's. Para confirmar o ciclo dos PHA's armazenados e grânulos de PHA's poderão ser usados os testes de Azul metileno (MURRAY *et al.*, 1994) e Azul Nilo (OSTLE e HOLT, 1982) respectivamente
- Formação de ATP
- Degradação do glicogênio

Posteriormente, na fase de reação, aeróbia, se espera que ocorra a degradação da matéria orgânica remanescente; nitrificação (produção de NO_3 consumo de alcalinidade e acúmulo de fosfato no interior das células, sob a

forma de polifosfato, com consumo dos PHA's e crescimento da biomassa (organismos OAP (PAO's) e DPAO's). Consumo de ATP para restituição das reservas de fosfato e glicogênio.

Assim nesta fase poderia ser realizado:

- Acompanhamento da degradação de PHA's. Para confirmar o ciclo dos PHA's armazenados e grânulos de PHA's poderão ser usados os testes de Azul metileno (Murray et al., 1994) e Azul Nilo (OSTLE e HOLT, 1982) respectivamente
- Acompanhamento da degradação de ATP
- Acompanhamento do armazenamento do glicogênio

Finalmente, na terceira fase de reação, anóxica, deverá ocorrer novo acúmulo de fosfato, sob a forma de polifosfato, com consumo ligeiro dos PHA's e crescimento da biomassa OAP (PAO's) e OAPD (DPAO's); desnitrificação (DPB, DPAO's e desnitrificantes), com produção de alcalinidade.

É extremamente importante que se faça o acompanhamento online dos parâmetros pH, oxigênio dissolvido, potencial redox, temperatura e condutividade, com especial importância para os três primeiros parâmetros que tem estreita relação com o que acontece neste processo. Vários trabalhos demonstram uma relação entre as variações destes parâmetros e acontecimentos específicos que permitem um controle da duração das fases.

Em conjunto com a determinação dos nitratos e nitritos deveriam ser determinadas todas as outras formas de NO_x, para se verificar a que nível se desenvolve a desnitrificação.

7.2. Análises e abordagens microbiológicas:

Devem ser realizadas em paralelo análises que permitem relacionar os microrganismos e os processos. Para a caracterização dos organismos filamentosos podem ser realizados:

- Coloração de Gram,
- Coloração de Neisser,
- Teste de oxidação de enxofre- teste de S modificado,
- Coloração de polibetahidroxibutirato,
- Coloração de bainha

- Observações gerais de morfologia - (dimensões, formas de filamento, localização do filamento em relação ao floco, septos celulares, crescimento aderido a bactérias, forma da célula, tamanho e mobilidade)

Podem ser estimadas as bactérias heterótrofas, realizando-se as análises:

- NMP desnitrificantes
- NMP nitrificantes
- NMP fungos

Para acompanhamento dos grânulos e flocos de lodo poderá ser realizada Microscopia eletrônica de varredura.

7.3. Respirometria:

Uma vez que os ensaios se baseiam na utilização da medida da taxa de respiração dos microrganismos durante o processo de degradação de determinados substratos, podem estimar-se as medidas do consumo de oxigênio, ou liberação de gás carbônico, do nitrito e nitrato, pelos microrganismos em certo volume de controle, por unidade de tempo.

Esta técnica pode ser preciosa para se avaliar a influência de fatores operacionais e ambientais sobre a cinética das bactérias nitrificantes em sistemas de lodo ativado, sendo uma importante ferramenta para acompanhar o processo ao longo do tempo e tomar decisões sobre possíveis alterações.

7.4. Análises e abordagens de biologia molecular:

Para caracterizar de forma completa o processo será coletado lodo biológico para avaliação da diversidade microbiana por meio do uso de técnicas de Biologia Molecular de FISH e DGGE. Na técnica de FISH são usadas sondas (*Primers*) fluorescentes que se ligam unicamente a sequências do cromossoma pelas quais têm elevado grau de similaridade. Esta técnica pode, como tal, ser usada para detectar a presença ou ausência de sequências específicas do DNA e conseqüentemente identificar a presença ou ausência de determinadas espécies. Neste trabalho serão utilizados *primers* (sondas) gerais para bactéria e *archaea*. A técnica de FISH deverá ser estabelecida de acordo com Amann (1995) e utilizados *primers* específicos para detecção dos organismos nitrificantes, desnitrificantes e acumuladores de fósforo sob condições aeróbias e desnitrificantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUJARO, L. F.; ISAAC, R. L. Ocorrência de cianobactérias potencialmente tóxicas nas bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá - estado de São Paulo, Brasil - e avaliação de seus corpos d'água em relação à eutrofização. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 28. Cancún: AIDIS, 2002.

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

AHN, J.; DAIDOU, T.; TSUNEDA, S.; HIRATA, A. Characterization of denitrifying phosphate-accumulating organisms cultivated under different electron acceptor conditions using polymerase chain reaction-denaturing gradient gel electrophoresis assay. *Water Res.* V.36 (2).p.403–412. 2002.

AKIN, B.S.; UGURLU, A. The effect of an anoxic zone on biological phosphorus release by a sequential batch reactor. *Bioresour. Technol.* v. 94 (1). p.1-7. 2004.

ALMEIDA, P.G.S. Remoção de matéria orgânica e nitrogênio em filtros biológicos percoladores aplicados ao pós-tratamento de efluentes de reatores uasb. Tese de doutorado. UFMG. 2012

ANTHONISEN, A.C., LOEHR, R.C., PRAKASAM T.B.S., and SRINATH, E.G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Water Pollut. Control Fed.* v.48. p.835-851. 1976.

APHA, AWWA, and WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th ed. Port City Press, Baltimore. 1995.

ATKINS, W.S. Environment. Identification of Microorganisms in the Environment. Review of the Methodologies for the Extraction, Detection and Final Report. May 2000.

BARKER, P.S.; DOLD, P.L. Denitrification behaviour in biological excess phosphorus removal activated sludge systems. *Water Res.* V. 30 (4). P.769–780. 1996.

BARTH, E.F.; BRENNER, R.C.; LEWIS, R.F. Chemical-biological control of nitrogen and phosphorus in wastewater effluent. *Journal Water Pollution Control Federation*, 40: 2040-2050. 1968.

BARNARD J. Background to biological phosphorus removal. *Water Science and Technology*, New York, USA,. v. 15, p. 1-13. 1983.

BARNARD J. L. Design of nitrification/denitrification process. Design for nitrogen removal and guarantees for aeration, Braunschweig. 1991.

BERNET, N.; HABOUZIT, F.; e MOLETTA, R. Use of an industrial effluent as a carbon source for denitrification of a high-strength wastewater. *Applied Microbiology Biotechnology*, 46: 92-97. 1996.

BLACKBURNE, R.; YUAN, Z.; KELLER, J. Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *Water Res.* Vol 42 (8-9). P. 2166-2176. 2008.

BOTEQUILHA-LEITÃO, A. Eco-Polycentric Urban Systems: An ecological Region Perspective for Network cities. *Challenges*.v.3, p. 1-42. 2012

BRANCO, S. M. Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária e ambiental. São Paulo: Cetesb, p. 620.1978.

BRANCO, S. M.; ROCHA, A. A. Poluição, proteção e uso múltiplos de represas. São Paulo: Edgard Blücher,. 185p. 1979

BRASIL. Ministério da Saúde Portaria nº2914 de 10 de dezembro de 2011.

Disponível em http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente/CONAMA. Resolução nº357 de 17 de Março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>

BRDJANOVIC, D.; LOGEMANN, S.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HOOJMANS, C.M.; ALAERTS, G.J.; HEIJNEN, J.J. Influence of temperature on biological phosphorus removal: process and molecular ecological studies. *Water Res.* Vol. 32 (4). P. 1035–1048. 1998.

BRDJANOVIC, D.; van LOOSDRECHT, M.C.; HOOJMANS, M.C.M.; MINO, T.; ALAERTS, G.J.; HEIJNEN, J.J. Bioassay for glycogen determination in

biological phosphorus removal systems *Water Sci. Technol.*, 37 (4–5) (1998), pp. 541–547.

CARVALHO, G.; LEMOS, P.C.; OEHMEN, A.; REIS, M.A.M. Denitrifying phosphorus removal: Linking the process performance with the microbial community structure. *Water research*. V. 41. P. 4383 – 4396. 2007.

CANLER, J. P; PERRET. J. M; DUCHÈNE., P. e COTTEUX, É. Aide au diagnostic des stations d'épuration par l'observation microscopique des boues activées. 1^a Ed., France, 1999.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Microbiologia de lodos ativados. Diretoria de Desenvolvimento e Transferência de Tecnologia, Setor Treinamento, São Paulo, 1997.

CHIU, Y.C; LEE, L.L.; CHANG, C.N.; CHAO, A.C. Control of carbon and ammonium ratio for simultaneous nitrification and denitrification in a sequencing batch bioreactor. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* V. 59 (1). P. 1-7. 2007.

CHUANG, S.; CHANG, W.; HUANG, Y.; TSENG, C.; TAI, C. Effects of different carbon supplements on phosphorus removal in low C/P ratio industrial wastewater. *Bioresour Technology*, v. 102, p. 5461-5465. 2011.

COLLIVER, B. B., e STEPHENSON, T. Production of nitrogen oxide and dinitrogen oxide by autotrophic nitrifiers. *Biotechnology Advances*, Vol.18, pp.219-232.2000.

CORDELL, D.; DRANGERT, JAN-OLOF; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change* , v.19, p.292–305. 2009.

CORDELL, D., WHITE, S. AND LINDSTRÖM, T. Peak phosphorus: the crunch time for humanity? *The Sustainability Review journal*, (2), Research V.2. 2011.

CORDELL, D. The Story of Phosphorus: Sustainability implications of global phosphorus scarcity for food security, PhD thesis.

COSTA, T. B. Desempenho de Reator em Batelada Sequencial (RBS) com Enchimento Escalonado no Tratamento de Esgoto Sanitário Doméstico. Dissertação de Mestrado, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, Brasil, 2005.

CROCETTI, G.R.; HUGENHOLTZ, P.; BOND, P.L.; SCHULER, A.; KELLER, J.; JENKINS, D.; BLACKALL, L.L. Identification of polyphosphate accumulating organisms and design of 16S rRNA directed probes for their detection and quantification. *Appl. Environ. Microbiol.* V. 66. p. 1175–1182. 2000.

DAIMS, H.; NIELSEN, J. L.; NIELSEN, P.H.; SCHLEIFER, K.H.; WAGNER, M. *In situ* characterization of *Nitrospira*-like nitrite-oxidizing bacteria active in wastewater treatment plants. *American Society for Microbiology.* v. 67. n. 11. p.5273-5284. 2001.

DAUVIN JC, RUELLET T, DESROY N, JANSON AL. The ecological quality status of the Bay of Seine and the Seine estuary: Use of biotic indices. *Marine Pollution Bulletin.* v.55 (1-6). p. 241–257. 2007.

DERKS, Y. M. Uso da respirometria para avaliar a influência de fatores operacionais e ambientais sobre a cinética de nitrificação. 103 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2007.

DRIVER, J.; LIJMBACH, D.; STEEN, I. Why recover phosphorus for recycling and how? *Environmental Technology*, v. 20 (7), p. 651–662. 1999.

EPA - United States Environmental Protection Agency. Manual nitrogen control. Technomic Publishing, Washington, USA, 311 p., 1993.

ETCHEBEHERE, C. “Microbiología, Ecología y Bioquímica”. In: Schmidell, W. Soares, H.M., Etchebehere, C., Menes, R.J., Bertola, N.C., Contreras, E.M. (eds), *Tratamento Biológico de Águas Residuárias*, 1aed., capítulo VI.1, Florianópolis, SC, Brasil, Editora Tribo da Ilha. 2007.

FERREIRA, E. S. Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e desnitrificação biológica. 27^o Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, Brasil, Dezembro 2000.

FIGUEROA, L.; SILVERSTEIN, J. The effect of particulate organic matter on Biofilm nitrification. *Water Environment Research.* v. 64, p 728, 1992.

FILIFE, C.D.M.; DAIGGER, G.T.; GRADY, C.P.L. A metabolic model for acetate uptake under anaerobic conditions by glycogen accumulating organisms:

stoichiometry, kinetics, and the effect of pH. *Biotechnol. Bioeng.* V.76 (1).p.17–31. 2001a.

FILIFE, C.D.M.; DAIGGER, G.T.; GRADY, C.P.L. pH as a key factor in the competition between glycogen-accumulating organisms and phosphorus-accumulating organisms. *Water Environ. Res.* V.73 (2).p.223–232. 2001b.

FIXEN, P.E. World fertilizer nutrient reserves—A view to the future. *Better Crops* 2009, 3, 8-12. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). More People than Ever Are Victims of Hunger; Food and Agriculture Organization of the United Nations: Roma, Italy, June 2009.

FLOWERS, J.J.; HE, S.; YILMAZ, S.; NOGUERA, D.R.; McMAHON, K.D. Denitrification capabilities of two biological phosphorus removal sludges dominated by different '*Candidatus Accumulibacter*' clades. *Environ Microbiol Rep* 1: 583–588. 2009.

FUX, C.; BOEHLER, M.; PHILIPP, H.; BRUNNER, I.; SIEGRIST, H. Biological treatment of ammonium rich water by partial nitritation and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant. *Journal of Biotechnology*. Volume 99, pp. 295-306. 2002.

GAO, Y.; PENG, Y.; ZHANG, J.; WANG, J.; YE, L. Using excess sludge as carbon source for enhanced nitrogen removal and sludge reduction with hydrolysis technology, *Water Science & Technology*, 62 (7): 1536-1543. 2010.

GRADY L.; DAIGGER, G. T.; LIM, H. C. *Biological Wastewater Treatment*. 2nd edition, Marcel Dekker Inc. USA. 1999.

GATERELL, M.R.; GAY, R.; WILSON, R.; GOCHIN, R.J.; LESTER, J.N. An economic and environmental evaluation of the opportunities for substituting phosphorus recovered from wastewater treatment works in existing UK fertilizer markets. *Environ. Technol.* V. 21.P.1067–1084. 2000.

GERARDI, M. H. *Wastewater microbiology: nitrification and denitrification in the activated sludge process*. 1ª Edição. New York: John Wiley and Sons. 208 p. 2002.

GERARDI, M. H. *Troubleshooting the sequencing batch reactor*. 1ª Edição. New Jersey: John Wiley and Sons. p.216. 2010.

GILBERT, N. The disappearing nutrient. *In Nature*, v. 461 (8), p.716-718. October, 2009.

GUISASOLA, A.; QURIE, M.; VARGAS, M.D.; CASAS, C.; BAEZA, J.A. Failure of an enriched nitrite-DPAO population to use nitrate as an electron acceptor, *Process Biochem.*V.44. p. 689–695. 2009.

GÜVEN, D. Effects of different carbon sources on denitrification efficiency associated with culture adaptation and C/N ratio. v. 37(7). p. 565 – 573. 2009.

HAO, X.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; MEIJER, S.C.F; QIAN, Y. Model-based evaluation of two BNR processes - UCT and A₂N. *Water research.*v.35, (12), p. 2851–2860. 2001.

HAUGLAND, R.A; HECKMAN, JL; WYMER, LJ. Evaluation of different methods for the extraction of DNA from fungal conidia by quantitative competitive PCR analysis. *Journal Of Microbiological Methods*, vol. 37, n.2, p. 165-176. 1999.

HE, S.; GU, A.Z.; MCMAHON, K.D. Progress toward understanding the distribution of *Accumulibacter* among full scale enhanced biological phosphorus removal systems. *Microbial Ecology.*V.55. p. 229-236. 2008.

HENZE, M., GUJER, W., MINO, T., van LOOSDRECHT, M.C.M.,. Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2D and ASM3. IWA Scientific and Technical Report No. 9. IWA Publishing, London, UK. 2000.

HENZE, M; HARREMOËS, P.; JANSEN, J. L. C.; ARVIN, E. Wastewater treatment, 2.ed. Germany, Springer. 1997.

HOFFMANN, H. Caracterização do funcionamento de ETE de tipo lodo ativado via imagem microscópica - estudo na região da grande Florianópolis. In: XI SILUBESA Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2004.

HONGBO, L.; YANG, C.; PU, W.; ZHANG, J. Removal of nitrogen from wastewater for reusing to boiler feed-water by an anaerobic/aerobic/membrane bioreactor. *Chemical Engineering Journal*. Volume 140, Issues 1–3, 1 July 2008, Pages 122–129. 2008.

HORN, J. VON; SARTORIUS, C. Impact of supply and demand on the price development of phosphate (fertilizer). International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams. IWA Publishing, London, UK. 2009.

HU, J.Y.; ONG, S.L.; NG, W.J.; LU, F.; FAN, X.J. A new method for characterizing denitrifying phosphorus removal bacteria by using three different types of electron acceptors. *Water Res.* v. 37 (2003), p. 3463–3471. 2003.

IRVINE R.L.; MURTHY, D.V.S.; AURORA, M.L.; COPEMAN, J. A.H. Analysis of full-scale sequencing batch reactor operation at Grundy Center, Iowa. *Journal of the Water Pollution Control Federation.* v.59, n.3, p. 132-138, 1987.

JASINSKI, S.M. *Phosphate Rock, Mineral Commodity Summaries*; US Geological Survey: Reston, VA, USA, 2008; Disponível em: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock, 2008.

JASINSKI, S. M. *Phosphate Rock, Mineral Commodity Summaries*, US Geological Survey, January. available: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/mcs-2009-phosp.pdf. 2009.

JASINSKI, S.M. *Phosphate Rock, Mineral Commodity Summaries*; US Geological Survey: Reston, VA, USA, 2011

JIA, W.; LIANG, SHUANG.; NGO, H. H.; GUO, W.; ZHANG, J.; WANG, R.; ZOU, Y. Effects of phosphorus load on nutrients removal and N₂O emission during low-oxygen simultaneous nitrification and denitrification process. *Biossource Technology.* 2013.

KATO, M. T.; ANDRADE NETO, C. de O; CHERNICHARO, C. A. de L.; FORESTI, E.; CYBIS, L. F. (1999). Configurações de reatores anaeróbios. In *Tratamento de esgoto sanitário por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. José Roberto Campos (coordenador). 464p. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES. 1999.

KAMPSCHREUR, M. J.; TEMMINK, H.; KLEEREBEZEM, R.; JETTEN, M. S.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Nitrous oxide emission during wastewater treatment. *Water Research*, 43 (17): 4093-4103, 2009.

KARAGEORGIOUS , K.; PASCHALIS, M.; ANASTASSAKIS, G.N.; Removal of phosphate species from solution by absorption onto calcite used as a natural absorbent. *J. Hazard. Mater.* V. 139 (A). P. 447-452. 2007.

KERRNJESPERSEN, J.P.; HENZE, M. Biological phosphorus uptake under anoxic and aerobic conditions. *Water Res.* V.27 (4). P. 617–624. 1993.

KHAN F.A, ANSARI A.A. Eutrophication: an ecological vision. *The Botanical Review.* v. 71(4). p.449–482. 2005.

KIM, J.H., GUO, X., AND PARK, H.S. Comparison study of the effects of temperature and free ammonia concentration on nitrification and nitrite accumulation. *Proc. Biochem.* 43, 154. 2008.

KOMOROWSKA-KAUFMAN, M.; MAJCHEREK, H; KLACZYŃSKI, E. Factors affecting the biological nitrogen removal from wastewater. *Process Biochemistry*, 41: 1015–1021. 2006.

KOOPS, H.P; POMMERENING-RÖSER, A. Distribution and ecophysiology of the nitrifying bacteria emphasizing cultured species. *FEMS Microbiology ecology.*v.37.p. 1-9, 2001.

KONG, Y.H.; NIELSEN, J.L.; NIELSEN, P.H. Microautoradiographic study of Rhodocyclus-Related polyphosphate-accumulating bacteria in full-scale enhanced biological phosphorus removal plants. *Appl. Environ. Microbiol.* V. 70 (9), p. 5383–5390. 2004.

KONG, Y.H.; XIA, Y.; NIELSEN, J.L.; NIELSEN, P.H. Ecophysiology of a group of uncultured gamma proteobacterial glycogenaccumulating organisms in full-scale enhanced biological phosphorus removal wastewater treatment plants. *Environmental Microbiology.*v.8 (3). p. 479-489. 2006.

KONG Y.; XIA, Y.; NIELSEN. J.L.; NIELSEN, P.H. Structure and function of the microbial community in a full-scale enhanced biological phosphorus removal plant. *Microbiology* 153: 4061–4073. 2007.

KUBA, T.; SMOLDERS, G.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HEIJNEN, J.J. Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic/anoxic sequencing batch reactor. *Water Sci. Technol.* V.27 (5–6). P.241–252. 1993.

KUBA, T.; WACHTMEISTER, A.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HEIJNEN, J.J. Effect of nitrate on phosphorus release in biological phosphorus removal systems. *Water Sci. Technol.* V.30 (6). P. 263–269.1994.

KUBA, T.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HEIJNEN, J.J. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphation and nitrification in a two-sludge system. *Water Res.* 30 (7), P. 75-82. 1996.

KUBA, T.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HEIJNEN, J.J. Phosphorus and nitrogen removal with minimum COD requirement by integration of denitrification in a two-sludge system. *Water Res.* 30, 1702-1710. 1996.

LAMPARELLI, M. C. Graus de Trofia em corpos de água do estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo. 235 p. 2004.

LE CORRE, K.S.; VALSAMI-JONES, E.; HOBBS, P.; PARSONS, S.A. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *Journal of Crystal Growth*, v. 283 (3–4), p.514–522. 2005.

LE CORRE, K.S.; VALSAMI-JONES, E.; HOBBS, P.; JEFFERSON, B.; PARSONS, S.A. Struvite crystallization and recovery using a stainless steel structure as a seed material. *Water Research*.V.41. p. 2449-2456. 2007a.

LE CORRE, K.S.; VALSAMI-JONES, E.; HOBBS, P.; JEFFERSON, B.; PARSONS, S.A. Agglomeration of struvite crystals. *Water Research*.V.41. p. 419-425. 2007b.

LEE, N.; NIELSEN, P.H.; ASPEGREN, H.; HENZE, M.; SCHLEIFER, K.H.; LA COUR JANSSEN, J. Long-term population dynamics and in situ physiology in activated sludge systems with enhanced biological phosphorous removal operated with and without nitrogen removal. *Syst. Appl. Microbiol.* V.26, p. 211–227. 2003.

LEIKNES, T.; BOLT, H.; ENGMANN M.; ØDEGAARD, H. Assessment of membrane reactor design in the performance of a hybrid biofilm membrane bioreactor (BF-MBR), *Desalination.* V.199 (1–3). p. 328–330. 2006.

LEMAIRE, R.; MEYER, R.; TASKE, A.; CROCETTI, G.R.; KELLER, J.; YUAN, Z. Identifying causes for N₂O accumulation in a lab-scale sequencing batch reactor performing simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal. *Journal of Biotechnology*. v. 122. p. 62–72. 2006.

LIU, W.-T.; NIELSEN, A.T.; WU, J.-H.; TSAI, C.-S.; MATSUO, Y.; MOLIN, S. In situ identification of polyphosphate and polyhydroxyalkanoate accumulating traits for microbial populations in a biological phosphorus removal process. *Environ. Microbiol.*v.3. p. 100–122. 2001.

LIU, W.; QIU, RL. Water eutrophication in China and the combating strategies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v 82(9). p.781–786. 2007.

LOPEZ-VAZQUEZ, C.M.; SONG, Y.I.; HOOIJMANS, C.M.; BRDJANOVIC, D.; MOUSSA, M.S.; GIJZEN, H.J.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Short-term temperature effects on the anaerobic metabolism of glycogen accumulating organisms. *Biotechnology and Bioengineering*. v. 97 (3). p. 483-495. 2007.

LOPEZ-VAZQUEZ, C.M.; HOOIJMANS, C.M.; BRDJANOVIC, D.; GIJZEN, H.J.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Temperature effects on glycogen accumulating organisms. *Water Research*. V. 43 (11). P. 2852-2864. 2009a.

LOPEZ-VAZQUEZ, C.M.; OEHMEN, A.; HOOIJMANS, C.M.; BRDJANOVIC, D.; GIJZEN, H.J.; YUAN, Z.G.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Modeling the PAO e GAO competition: effects of carbon source, pH and temperature. *Water Research* 43 (2). P. 450-462. 2009b.

LORENZI, A.S. Abordagens moleculares para detector cianobacterias e seus genótipos produtores de microcistinas presentes nas represas Billings e Guarapiranga, São Paulo, Brasil. Dissertação de mestrado. CENA – USP. 2004.

LU, H.; OEHMEN, A.; VIRDIS, B.; KELLER, J.; YUAN, Z. Obtaining highly enriched cultures of *Candidatus Accumulibacter phosphatis* through alternating carbon sources. *Water Research*.V. 40 (20). P. 3838-3848. 2006.

MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; STAHL, D.A.; CLARK, D.P. *Microbiology of microorganisms*. Pearson Education, Inc., San Francisco, USA. 1043p. 2011.

MADIGAN, T.M., MARTINKI, J.M., PARKER, J. "Brock biology of microorganisms". Prentice Hall, Inc., 8ª Edição, N.Y., 1997.

MANN, R.A.; BAVOR, H.J. Phosphorus removal in constructed wetlands using gravel and industrial waste substrata. *Water Science & Technology*. V. 27(1), p. 107-113. 1993.

MANNING, J.F. & IRVINE, R.L. The biological removal of phosphorus in sequencing batch reactors. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, v.57, n.1, p. 87-93, 1985.

MAENE, L.M. International Fertilizer Supply and Demand. In: Australian Fertilizer Industry Conference, International Fertilizer Industry Association. 2007.

MARAIS, G. V. R.; EKAMA, G. A. "*The Activated Sludge Process, Part I-Steady State Behavior*," *Water SA*, 2(4):164. 96. 1976.

MARTIN, H.G.; IVANOVA, N.; KUNIN, V.; WARNECKE, F.; BARRY, K.; MCHARDY, A.C.; YEATES, C.; HE, S.; SALAMOV, A.; SZETO, E.; DALIN, E.; PUTNAM, N.; SHAPIRO, H.J.; PANGILINAN, J.L.; RIGOUTSOS, I.; KYRPIDES, N.C.; BLACKALL, L.L.; MCMAHON, K.D.; HUGENHOLTZ, P. Metagenomic analysis of two enhanced biological phosphorus removal (EBPR) sludge communities. *Nat. Biotechnol.* V.24 (10). P. 1263–1269. 2006.

MATOS, A. T. de. Práticas de qualidade do meio físico e ambiental. Viçosa: AEAGRI, 2004. 64 p. (Série Caderno Didático n. 34).

MAURER, M., GUJER, W., HANY, R., BACHMANN, S. Intracellular carbon flow in phosphorus accumulating organisms from activated sludge systems. *Water Res.* V.31 (4).P.907–917. 1997.

MAURER, M.; BOLLER, M. Modelling of Phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. *Water & Science Technology*, 39 (1). P. 147-163. 1999.

MAYER, M.; SMEETS, W.; BRAUN, R.; FUCHS, W. Enhanced ammonium removal from liquid anaerobic digestion residuals in an advanced sequencing batch reactor system. *Water Science & Technology*, 60 (7): 1649-1660. 2009.

McCARTY, P.L.; BECK, L.; St. AMANT, P. Biological denitrification of wastewaters by addition of organic materials. *Proceedings of the 24th Industrial Waste Conference*, Purdue University, West Lafayette, Indiana, 1271-1285. 1969.

McMAHON, K.D., DOJKA, M.A., PACE, N.R., JENKINS, D., KEASLING, J.D. Polyphosphate kinase from activated sludge performing enhanced biological phosphorus removal. *Appl Environ Microbiol* 68: 4971–4978. 2002.

McMAHON, K.D.; YILMAZ, S.; HE, S.M.; GALL, D.L.; JENKINS, D. Keasling, J.D. (2007) Polyphosphate kinase genes from full-scale activated sludge plants. *Appl Microbiol Biotechnol* 77: 167–173.

METCALF e EDDY. Wastewater engineering, treatment, disposal and reuse. 4a edição. Nova Iorque: McGraw - Hill, International Editions. 2003.

MOLICA, R. J. R.; ONODERA, H ; GARCÍA C. ; RIVAS M. ; ANDRINOLO D.; NASCIMENTO, S. M.; MEGURO, H ; OSHIMA Y.; AZEVEDO, S. M. F. O.; LAGOS N. Toxins in the freshwater cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanophyceae) isolated from Tabocas reservoir in Caruaru, Brazil, including demonstration of a new saxitoxin analogue. *Phycologia*, v. 41, n.6, p. 606-611, 2002

MSANGI, S.; SULSER, T.; ROSEGRANT, M.; VALMONTE-SANTOS, R.; RINGLER, C. Global Scenarios for Biofuels: Impacts and Implications. International Food Policy Research Institute (IFPRI). 2007.

MINO, T.; LIU, W.T.; KURISU, F.; MATSUO, T. Modeling glycogen storage and denitrification capability of microorganisms in enhanced biological phosphate removal processes. *Water Sci. Technol.* v.31 (2). P. 25–34. 1995.

MINO, T; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HEIJNEN, J.J. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process. *Water Res.* V.32. p. 3193-3207. 1998.

MOBARRY, B.K.; WAGNER, M.; URBAIN, V.; RITTMANN, B.E.; STAHL, D.A. Phylogenetic probes for analyzing abundance and spatial organization of nitrifying bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* 62, 2156-2162. 1996.

MUYZER, G.; DE WAAL, E.C.; UITTERLINDEN, A.G. Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient gel electrophoresis analysis of polymerase chain reaction-amplified genes coding for 16S rRNA. *Applied and Environmental Microbiology*. v. 59, pp. 695-700. 1993.

MUYZER, G., SMALLA, K., Application of denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) and temperature gradient gel electrophoresis (TGGE) in microbial ecology. *Antonie van Leeuwenhoek*. , v. 73, pp. 127-141. 1998.

NARCIS, N., REBHUN, M., SCHEINDORF, C. Denitrification at various carbon to nitrogen ratios. *Water Res.* 13, 93–98. 1979.

NIELSEN, P.H; MIELCZAREK, A.T.; KRAGELUND, C.; NIELSEN, J.L.; SAUNDERS, A.M.; KONG , Y.; HANSEN, A.A.; VOLLERTSEN, J.A. Conceptual ecosystem model of microbial communities in enhanced biological phosphorus removal plants. *Water Research*. v.44. p. 5070-5088. 2010.

NITTAMI, T.;OI, H; MATSUMOTO, K.; SEVIOUR, R.J. Influence of temperature, pH and dissolved oxygen concentration on enhanced biological phosphorus removal under strictly aerobic conditions. *N Biotechnology*. V.29.p. 2-8. 2011.

OBAJA, D., MACÉ, S. E MATA-ALVAREZ, J. Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggery wastewater. *Bioresource Technology*, v. 96. p. 7–14. 2005.

OEHMEN, A.; VIVES, M.T.; LU, H.; YUAN, Z.; KELLER, J. The effect of pH on the competition between polyphosphate accumulating organisms and glycogen-accumulating organisms *Water Res.* V.39 (15). P. 3727–3737. 2005a.

OEHMEN, A.; YUAN, Z.G.; BLACKALL, L.L.; KELLER, J. Comparison of acetate and propionate uptake by polyphosphate accumulating organisms and glycogen accumulating organisms. *Biotechnol. Bioeng.*V.91 (2).p162–168. 2005b.

OEHMEN, A.; ZENG, R.J.; YUAN, Z.G.; KELLER, J. Anaerobic metabolism of propionate by polyphosphate-accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems. *Biotechnol.Bioeng.*V.91 (1).p.43–53. 2005c.

OEHMEN, A.; SAUNDERS, A.M.; VIVES, M.T.; YUAN, Z.; KELLER, J. Competition between polyphosphate and glycogen accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems with acetate and propionate as carbon sources. *J. Biotechnol.* V.123 (1). p. 22–32. 2006a.

OEHMEN, A.; ZENG, R.J.; SAUNDERS, A.M.; BLACKALL, L.L.; YUAN, Z.; KELLER, J. Anaerobic and aerobic metabolism of glycogen accumulating organisms selected with propionate as the sole carbon source. *Microbiology* .v.152 (9). p. 2767–2778. . 2006b.

OEHMEN. A.; LEMOS, P.C.; CARVALHO, G.; YUAN, Z.; KELLER, J.; BLACKALL, L.L.; REIS, M.A.M. Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale. *Water Research*.v. 41, (11). p. 2271-2300. 2007.

OEHMEN, A.; LOPEZ-VAZQUEZ, C.M.; CARVALHO, G.; REIS, M.A.M.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Modelling the population dynamics and metabolic diversity of organisms relevant in anaerobic/anoxic/aerobic enhanced biological phosphorus removal processes. *Water research*. V. 44. P. 4473 -4486. 2010.

PANSWAD, T.; DOUNGCHAI, A.; ANOTAI, J. Temperature effect on microbial community of enhanced biological phosphorus removal system. *Water Res.* V.37 (2). p. 409–415. 2003.

PENG, Y.; ZHU, G. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* v.73, p. 15–26. 2006.

PHILIPS, A. Utilização de reator de biodiscos para tratamento de efluentes com altas concentrações de nitrogênio. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 194 pag., 2008.

PIJUAN, M., SAUNDERS, A.M., GUIASOLA, A., BAEZA, J.A., CASAS, C. BLACKALL, L.L. Enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor using propionate as the sole carbon source. *Biotechnology Bioengineering*. V.85 (1), P.56-67. 2004

PORTO, A. L. Uso da respirometria para caracterização da atividade metabólica de bactérias heterotróficas. Dissertação de Mestrado. 76 p. Campina Grande-PB: UFCG. 2007.

RABINOWITZ, B., e MARAIS, G. V. R. (1980). Chemical and biological phosphorus removal in the activated sludge process. Research Report W32, Department of Civil Engineering, University of Cape Town, South Africa.

RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, C. C. S; CAVALHEIRO, E.T.G. Determinação de nitrito em águas utilizando extrato de flores Quím. Nova v.29 n.5 São Paulo. 2006.

RANDALL, C.W.; PATTARKINE, V.M.; McCLINTOCK, S.A. Nitrification kinetics in single sludge biological nutrient removal activated sludge systems. *Water Science Technology*, 25 (6): 195-241. 1992.

RANDALL, A.A., BENEFIELD, L.D., HILL, W.E., NICOL, J.P., BOMAN, G.K., JING, S.R. The effect of volatile fatty acids on enhanced biological phosphorus removal and population structure in anaerobic/aerobic sequencing batch reactors. *Water Science and Technology*. v 35 (1). p.153e160. 1997.

RITTMANN, B.; MCCARTY, P. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. New York: McGraw-hill International Editions. 754 p. 2001.

ROQUES, H. *Fondements Theoriques du Traitement Biologique des Eaux*. 12^a ed. Paris, Technique et Documentation. 1980.

ROWAN, K.A.; SNAPE, J.R.; FEARNSIDE, D.; BARER, B.R.; CURTIS, T.P.; HEAD, I.M. Composition and diversity of ammonia-oxidizing bacterial communities in wastewater treatment reactors of different design treating identical wastewater. *FEMS Microbiology Ecology*, v. 43, p 195-206, 2003.

RUNGE-METZGER, A. *Closing the Cycle: Obstacles to Efficient P Management for Improved Global Food Security*. *SCOPE 54—Phosphorus in the Global Environment—Transfers, Cycles and Management*, 1995. Available online: <http://www.icsu-scope.org/downloadpubs/scope54/3runge.htm> (accessed on 16 June 2010).

SANTOS, E. V. M. *Desnitrificação em sistemas de lodo ativado*. 114p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande, 2009.

SANTOS, A.V.; CYBIS, L.F.A.; GEHLING, G.R. Balanço de massa no reator sequencial em batelada (RSB) sob diferentes idades de lodo. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Campo Grande. *Anais*. ABES, 2005. 1CD.

SATOH, H.; NAKAMURA, Y.; ONO, H.; OKABE, S. Effect of oxygen concentration on nitrification and denitrification in single activated sludge flocs. *Biotechnology and Bioengineering*. v.83. p.604-607. 2003.

SAUNDERS, A.M.; MABBETT, A.N.; McEWAN, A.G.; BLACKALL, L.L. Proton motive force generation from stored polymers for the uptake of acetate under anaerobic conditions. *FEMS Microbiol Lett* 274: 245–251. 2007.

SCHINDLER, D.W.; HECKY, R.E.; FINDLAY, D.L.; STANTON, M.P.; PARKER, B.R.; PATERSON, M. J.; BEATY, K.J.; LYNG, M. KASIAN, S E M Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *PNAS*, v. 105, p.11254–11258. 2008.

SCHMIDT, I., SLIEKERS, O., SCHMID, M. New Concepts of Microbial Treatment Processes for the Nitrogen Removal in Wastewater. *FEMS Microbiology Reviews*. v. 27, p. 481 – 492. 2003.

SCHMIDT, I.; ZART, D.; BOCK, E. Gaseous NO₂ as a regulator for ammonium oxidation of *Nitrosomonas europaea*. *Antonie van Leeuwenhoek* 2001; 79:311–8. 2010.

SEVIOUR, R. J.; MINO, T.; ONUKI, M.; The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems. *FEMS Microbiology Reviews* 27, 99-127. 2003.

SEVIOUR, R.; KRAGELUND, C.; KONG, Y.; EALES, K.; NIELSEN, J.; NIELSEN, P. Ecophysiology of the actinobacteria in activated sludge systems. *Antonie Van Leeuwenhoek* 94: 21–33. 2008.

SILVA FILHO, H. A. Nitrificação em Sistemas de Lodo Ativado. p134 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

SLATER, F.R.; JOHNSON, C.R.; BLACKALL, L.L.; BEIKO, R.G.; BOND P.L. Monitoring associations between clade-level variation, overall community structure and ecosystem function in enhanced biological phosphorus removal (EBPR) systems using terminal-restriction fragment length polymorphism (T-RFLP) *Water Res.* v.44. p. 4908–4923. 2010.

SMIL, V. Phosphorus in the environment: Natural flows and human interferences. *Ann. Rev. Energy Environ.* v.25. p.53-88. 2000.

SMIT, A.L.; BINDRABAN, P.S.; SCHRÖDER, J.J.; CONIJN, J.G.; VAN DER MEER, H.G. Phosphorus in agriculture: global resources, trends and developments. Report to the Steering Committee Technology Assessment of the Ministry of Agriculture, Nature and Food Quality. The Netherlands. 2009.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES EM SANEAMENTO – SNIS. Diagnóstico dos serviços de água e esgotos – 2007. Brasília: Ministério das Cidades, fev. 2009.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES EM SANEAMENTO – SNIS. Diagnóstico dos serviços de água e esgotos – 2007. Brasília: Ministério das Cidades, fev. 2011.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES EM SANEAMENTO – SNIS. Diagnóstico dos serviços de água e esgotos – 2007. Brasília: Ministério das Cidades. 2014.

SPRING, S.; WAGNER, M.; SCHUMANN, P.; KA" MPFER, P. *Malikiagranosa* gen. nov., sp. nov., a novel polyhydroxyalkanoate and polyphosphate accumulating bacterium isolated from activated sludge, and reclassification of *Pseudomonas spinosa* as *Malikia spinosa* comb. nov. *Int. J. Syst. Ev. Microbiol.* V. 55. p. 621–629. 2005.

STEEN, I. Phosphorus availability in the 21st Century: Management of a non-renewable resource. *Phosphor. Potassium* .v.217,.p.25-31. 1998.

STENSEL, H. D. Biological nutrient removal: merging engineering innovation and science. Conference Proceedings - Water Environment Federation Annual Conference & Exposition, 74th, Atlanta, GA, United States, Oct. 13-17, 2001, p.1-19. 2001.

SURAMPALLI, R. Y.; TUAGI, R. D.; SCHEIBLE, O. K.; HEIDMANET, J. A. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. *Bioresource Technology*, 61, 151-157, 1997.

THOMAS, M., WRIGHT, P., BLACKALL, L., URBAIN, V., KELLER, J. Optimisation of Noosa BNR plant to improve performance and reduce operating costs. *Water Sci. Technol.* v.47 (12), p.141–148. 2003.

THOMSEN, T. R.; NIELSEN, J. L.; RAMSING, N. B.; NIELSEN, P. H. Micromanipulation and further identification of FISH-labelled microcolonies of a dominant denitrifying bacterium in activated sludge. *Environ Microbiol* v.6. p. 470–479. 2004.

THOMSEN, T.R.; KONG, Y.; NIELSEN, P.H. Ecophysiology of abundant denitrifying bacteria in activated sludge. *FEMS Microbiol Ecol.* v.60.n.3. p.70-82. 2007.

TWEETEN, L. *Agricultural Policy Analysis Tools for Economic Development*; Westview Press: Boulder, CO, USA, ISBN: 0813377463.1989.

TSUNEDA, S.; OHNO, T.; SOEJIMA, K.; HIRATA, A. Simultaneous nitrogen and phosphorus removal using denitrifying phosphate-accumulating organisms in a sequencing batch reactor. *Biochem Eng J.* v. 27. P. 191-196. 2006.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Nutrient control design Manual – State of technology review report. EPA/600/R-08/012. 2009.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Mineral commodity summaries U.S. Geological survey. Download. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2009/mcs2009.pdf>

VAN HAANDEL, A. C.; VAN DER LUBBE, J. Handbook Biological Wastewater Treatment design and optimization of activate sludge systems. IWA Publishing, London. 2007. 770p. 1999.

VAN HAANDEL, A.C., KATO, M., VON SPERLING, M. Remoção biológica de nitrogênio: aplicações para o sistema de lodo ativado. In: MOTA, F.S.B., VON SPERLING, M. Nutrientes de esgoto sanitários: utilização e remoção. Rio de Janeiro: ABES, 2009, 174-226.

VAN KAUWENBERGH, S. World Phosphate Reserves and Resources; International Fertilizer Development Centre (IFDC): Washington, DC, USA. p. 43. 2010.

VAN NIEL, E.W.J.; APPELDOORN, K.J.; ZEHNDER, A.J.B.; KORTSTEE, G.J.J. Inhibition of anaerobic phosphate release by nitric oxide in activated sludge. *Appl. Environ. Microbiol.* v. 64. p. 2925-2930. 1998.

VON SPERLING, M. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Lodos Ativados. 2. ed. Belo Horizonte: DESA-UFMG. v. 4. 428 p. 2002.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidades das águas e ao tratamento de esgotos*, Belo Horizonte: DESA, 2005.

WATERENVIRONMENT FEDERATION (WEF). Nutrient Removal. Alexandria. Mc Graw Hill. 676 p. 2011.

WHANG, L.M.; PARK, J.K. Competition between polyphosphate- and glycogen-accumulating organisms in biological phosphorus removal systems—effect of temperature. *Water Sci. Technol.* V.46 (1-2). P. 191–194. 2002.

WANG, Y.; PAN, M.; YAN, M.; PENG, Y.; WANG, S. Characteristics of anoxic phosphorus removal in sequence batch reactor. *Journal of Environmental Sciences.* V. 19. P. 776–782. 2007.

WANG, X.L.; ZENG, R.J.; DAI, Y.; PENG, Y.Z.; YUAN, Z.G. The denitrification capability of cluster 1 *Defluviocooccus vanus* related glycogen-accumulating organisms. *Biotechnology and Bioengineering* 99 (6), 1329-1336. 2008.

WANG, F.; LU, S.; WEI, Y.; JI, M. Characteristics of aerobic granule and nitrogen and phosphorus removal in a SBR, *J. Hazard. Mater.* V.164 (2–3). p. 1223–1227. 2009.

WEF, ASCE, EWRI. *Biological nutrient removal (BNR) operation in wastewater treatment plants*. Manual of Practice nº 29 of WEF and Manuals and Reports on

Engineering Practice nº 109 of WEF, ASCE, EWRI, WEF Press, McGraw-Hill, New York. 2005.

WEXLER, M., RICHARDSON, D.J., BOND, P.L. Radiolabelled proteomics to determine differential functioning of *Accumulibacter* during the anaerobic and aerobic phases of a bioreactor operating for enhanced biological phosphorus removal. *Environ Microbiol* 11: 3029–3044. 2009.

WIESMANN, U., CHOI, I.S.; DOMBROWSKI *Fundamentals of Biological Wastewater Treatment*. 1º edição, Wiley-VCH Verlag GmGH & Co. KGaA, Weinheim. 2007

WHO/UNICEF Joint Monitoring Programme for Water Supply and Sanitation. Progress on Sanitation and Drinking-water: 2010 Update. Switzerland; 2010. Disponível em: http://whqlibdoc.who.int/publications/2010/9789241563956_eng_full_text.pdf.20

11

WILDERER, P.A.; IRVINE, R.L.; GORONSZY, M.C.; ARTAN, N.; DEMOULIN, G.; KELLER, J.; MORGENROTH, E. Sequencing batch reactor technology. IWA Publishing, London, Scientific and Technical, Report n. 10, 2001.

WILMES, P., ANDERSSON, A.F., LEFSRUD, M.G., WEXLER, M., SHAH, M., Zhang, B., *et al.* Community proteogenomics highlights microbial strain-variant protein expression within activated sludge performing enhanced biological phosphorus removal. *ISME J* 2: 853–864. 2008.

WILSENACH, J.A., MAURER, M., LARSEN, T.A., VAN LOOSDRECHT, M.C.M. From waste treatment to integrated resource management. *Water Science and Technology*.v.48 (1), p.1–9. 2003.

WITTEBOLLE, L.; VERVAEREN, H.; VERSTRAETE, W.; BOON, N. Quantifying community dynamics of nitrifiers in functionally stable reactors. *Applied and Environmental Microbiology*.V.74. p. 286-293. 2008.

WOODCOCK, S.; VAN DER GAST, C.J.; BELL, T.; LUNN, M.; CURTIS, T.P.; HEAD, I.M.; SLOAN, W.T. Neutral assembly of bacterial communities. *FEMS Microbiology Ecology*.V.62. p.171-180. 2007.

- WRAGE, N.; VELTHOF, G. L.; VAN BEUSICHEM, M. L.; OENEMA, O. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology and Biochemistry*, v.33 (12-13). p. 1723-1732. 2001.
- YANG, X.; WU, X.; HAO H.; HE, Z. Mechanisms and assessment of water eutrophication. *J. Zhejiang Univ Sci B* 9(3). p.197–209. 2008.
- YANG, S.; YANG, F.L.; FU, Z.M.; LEI, R.B. Comparison between a moving bed membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor on organic carbon and nitrogen removal, *Bioresour. Technol.* V.100(8). p. 2369–2374. 2009.
- YANG, S.; YANG, F.; FU, Z.; LEI, R. Simultaneous nitrogen and phosphorus removal by a novel sequencing batch moving bed membrane bioreactor for wastewater treatment *Journal of Hazardous Materials*. V.175. p.551–557. 2010.
- YONG-ZHEN, P., YONG, M. e SHUYING, W. Denitrification potential enhancement by addition of external carbon sources in a pre-denitrification process. *Journal of Environmental Sciences*, 19: 284–289. 2007.
- YOO, H.; AHN, K.-H.; LEE, H.-J.; LEE, K.-H.; KWAK, Y.-J.; SONG, K.-G. Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. *Water Research* v.33. p. 145-154. 1998.
- ZHANG, T.; LIU, Y., FANG, H.H.P. Effect of pH change on the performance and microbial community of enhanced biological phosphate removal process. *Biotechnol. Bioeng.* v.92 (2). p. 173–182. 2005.
- ZENG, R.J., SAUNDERS, A.M., YUAN, Z., BLACKALL, L.L., KELLER, J. Identification and comparison of aerobic and denitrifying polyphosphate-accumulating organisms. *Biotechnol. Bioeng.* 83: 140–148. 2003.
- ZENG, R.J.; YUAN, Z.G.; KELLER, J. Enrichment of denitrifying glycogen-accumulating organisms in anaerobic/anoxic activated sludge system. *Biotechnol. Bioeng.* v.81 (4). p.397 – 404. 2003b.
- ZENGIN, G.E.; ARTAN, ORHON, D.; N.; CHUA, A.S.M.; SATOH, H.; MINO, T. Population dynamics in a sequencing batch reactor fed with glucose and

operated for enhanced biological phosphorus removal. *Bioresource Technology*. v.101. p. 4000–4005. 2010.

ZHENG, X.; TONG, J.; LI, H.; CHEN, Y. The investigation of effect of organic carbon sources addition in anaerobic–aerobic (low dissolved oxygen) sequencing batch reactor for nutrients removal from wastewaters. *Bioresource Technology*. v. 100. p.2515–2520. 2009.

ZHOU, Y.; PIJUAN, M.; YUAN, Z. Development of a 2-sludge, 3-stage system for nitrogen and phosphorus removal from nutrient-rich wastewater using granular sludge and biofilms. *Water research*. v. 42. p. 3207-3217. 2008

ZHOU, S.; ZHANG, X.; FENG, L. Effect of different types of electron acceptors on the anoxic phosphorus uptake activity of denitrifying phosphorus removing bacteria. *Bioresource Technology*. v.101. p. 1603-1610. 2010.

ZILZ, L.; SILVA, J.D.; PINHEIRO, A. Eficiência do melão como fonte de carbono na remoção de nitrito em lixiviados de aterros sanitários. *Eng. Sanit. Ambient.*, Rio de Janeiro, v. 19, n. 1. 2014.