

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

JOÃO VITOR RODRIGUES DE SOUZA

**REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE MATÉRIA ORGÂNICA E NITROGÊNIO EM UM
REATOR DE LEITO ESTRUTURADO SUBMETIDO À AERAÇÃO INTERMITENTE:
EFEITO DO DIÂMETRO DO MATERIAL SUPORTE E DA POROSIDADE DO MEIO**

Poços de Caldas/MG

2020

JOÃO VITOR RODRIGUES DE SOUZA

REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE MATÉRIA ORGÂNICA E NITROGÊNIO EM UM
REATOR DE LEITO ESTRUTURADO SUBMETIDO À AERAÇÃO INTERMITENTE:
EFEITO DO DIÂMETRO DO MATERIAL SUPORTE E DA POROSIDADE DO MEIO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Tratamento de Efluentes

Orientador: Prof. Dr. Rafael Brito de Moura

Poços de Caldas/MG

2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

S729r Souza, João Vitor Rodrigues de.
Remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogênio em um reator de leito estruturado submetido à aeração intermitente: efeito do diâmetro do material suporte e da porosidade do meio / João Vitor Rodrigues de Souza. -- Poços de Caldas/MG, 2020.
67 f. –

Orientador(a): Rafael Brito de Moura.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2020.
Bibliografia.

1. Transferência de Oxigênio. 2. Nitrificação. 3. Desnitrificação. 4. Águas residuais - Purificação – Aeração. 5. Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente. I. Moura, Rafael Brito de. II. Título.

CDD – 628


JOÃO VITOR RODRIGUES DE SOUZA

**REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE MATÉRIA ORGÂNICA E NITROGÊNIO
EM UM REATOR DE LEITO ESTRUTURADO SUBMETIDO À AERAÇÃO
INTERMITENTE: EFEITO DO DIÂMETRO DO MATERIAL SUPORTE E
DA POROSIDADE DO MEIO**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia Ambiental, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia Ambiental.

Aprovado em: 14 de Fevereiro de 2020



Prof. Dr. Rafael Brito de Moura
Instituição: UNIFAL-MG

Carla Eloísa Diniz dos Santos
Prof. Dra. Carla Eloísa Diniz dos Santos
Instituição: UFTM



Prof. Dr. Theo Syro Octávio de Souza
Instituição: USP

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pela vida e por ter iluminado minha caminhada até aqui.

Agradeço aos meus pais e família, por sempre primarem pela minha educação. Obrigado por oferecerem a oportunidade de estudar e por fazerem dos meus sonhos o de vocês também.

Ao professor e amigo Rafael Brito, a oportunidade de tê-lo como orientador na graduação e no mestrado. Agradeço pela confiança, compreensão e competência, sempre preocupado não só com a realização do trabalho, mas principalmente com o ser humano.

À Ana, que independentemente de qualquer coisa, sempre deu todo carinho, apoio e incentivo para que conseguisse chegar até aqui.

Aos amigos de República, que me acompanharam ao longo dessa jornada, obrigado pela amizade e por desfrutarmos bons momentos juntos.

À UNIFAL-MG e todo os professores, técnicos e terceiros, pelo aprendizado e por toda estrutura que me permitiu realizar este trabalho

E a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

O presente trabalho determinou o efeito do nível de água e da vazão de ar na transferência de oxigênio em um reator. Tal caracterização foi feita através da estimativa dos parâmetros de coeficiente de transferência de oxigênio (KLa), a capacidade padrão de transferência de oxigênio (SOTR) e a eficiência padrão de transferência de oxigênio (SOTE). Foi utilizado um delineamento experimental das faces centradas (DFC). Neste delineamento, foram realizados um total de 11 ensaios, variando a vazão de ar (2, 4 e 6 L/min) e o nível de água no reator (20, 40 e 60cm). Os resultados indicaram que houve um efeito significativo das variáveis na concentração de OD no sistema, tendo o sistema atingindo sua melhor performance quando operado com uma vazão de ar de 5L/min e nível de água no reator de 40cm. Contudo, através do teste de regressão e de falta de ajuste F, foi possível concluir que os modelos foram significativos não preditivos, necessitando que novos estudos abordando outra faixa de operação seja realizado, para que tais conclusões obtidas possam ser utilizadas para futuras projeções. Este estudo também avaliou o desempenho de um reator de leito estruturado sujeito a aeração intermitente (SBRIA) na remoção simultânea de carga orgânica (DQO) e nitrogênio total (NT) de um efluente sintético. O reator foi operado sob tempo de detenção hidráulico (TDH) de 10h, vazão de ar de 4,0L/min e ciclos de aeração e não aeração de 2h/1h. Um delineamento experimental do tipo delineamento composto central (DCC) foi utilizado para definir as condições de diâmetro do material suporte e a porosidade do meio(fatores) a serem estudados. Oito condições operacionais, correspondente a variação do diâmetro do material suporte (1, 2 e 3cm) e porosidade do meio (60, 70 e 80%), foram testadas. A metodologia da superfície de resposta foi utilizada para analisar a influência dos fatores acima sob a eficiência de remoção de NT e DQO. Observou-se que os fatores não apresentaram efeito significativo para os resultados e de eficiência de remoção de DQO e de nitrificação, com nível de confiança de 95%, obtendo-se valores, respectivamente, superiores a 80% e 90% em todas as condições testadas. Os melhores resultados de eficiência de desnitrificação e de remoção de NT foram obtidos quando o sistema foi operado com diâmetro de material suporte igual a 3cm e porosidade de 60%. A superfície de resposta demonstrou que o efeito do aumento do diâmetro do material suporte atrelado a redução da porosidade foi positivo sob a eficiência de desnitrificação, favorecendo a existência de uma zona anóxica no interior da espuma e, por consequência, gerando um efluente com baixas concentrações de NO_3^- .

Palavras-chave: Transferência de oxigênio. Nitrificação e desnitrificação simultânea. Aeração intermitente. Leito estruturado. SBRIA

ABSTRACT

The present work determined the effect of water level and air flow on oxygen transfer in a reactor. Such characterization was made through the estimation of the oxygen transfer coefficient parameters (KLa), standard oxygen transfer rate (SOTR) and standard oxygen transfer efficiency (SOTE). An experimental of the center faces (DCF) was used. In this design, a total of 11 tests were carried out, varying the air flow (2, 4 and 6 $L \cdot min^{-1}$) and the water level in the reactor (20, 40 and 60 cm). The results indicated that there was a significant effect of the variables on the DO concentration in the system, with the system achieving its best performance when operated with an air flow of 5 $L \cdot min^{-1}$ and water level in the 40cm reactor. However, through the regression test and lack of adjustment F, it was possible to conclude that the models were significant non-predictive, requiring that further studies addressing another range of operation be performed, so that such conclusions obtained can be used for future projections. This study also evaluated the performance of a structured bed reactor subject to intermittent aeration (SBRIA) in the simultaneous removal of chemical oxygen demand (COD) and total nitrogen (TN) from a synthetic effluent. The reactor was operated under a hydraulic retention time (HRT) of 10h, air flow of 4.0 $L \cdot min^{-1}$ and aeration and non-aeration cycles of 2h/1h. An experimental Central Composite Designs (CCD) was used to define the diameter conditions of the support material and the porosity (factors) to be studied. Eight operating conditions, corresponding to the variation in the diameter of the support material (1, 2 and 3 cm) and porosity (60, 70 and 80%), were tested. Response surface methodology was used to analyse the influence of the factors above the results, the removal of TN and COD. It was observed that the factors had no significant effect on the results and efficiency of COD removal and nitrification, with a 95% confidence level, obtaining values, respectively, above 80% and 90% in all conditions. tested. The best results of denitrification efficiency and TN removal were obtained when the system was operated with a support material diameter equal to 3 cm and porosity of 60%. The response surface demonstrated that the effect of increasing the diameter of the support material coupled with the reduction of porosity was positive under the denitrification efficiency, favoring the existence of an anoxic zone inside the foam and, consequently, generating an effluent with low concentrations. from NO_3^-

Keywords: Oxygen transfer. Simultaneously nitrification and denitrification. Intermittent aeration. Airflow. Structured bed. SBRIA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	- Fluxograma de execução do trabalho	14
Figura 3.2	- Ciclo convencional do nitrogênio	15
Figura 3.3	- Variação da concentração de OD no interior do floco	20
Figura 4.1	- Esquema do sistema em escala de bancada	32
Figura 4.2	- Superfície de resposta: (a) KLa , (b) $SOTR$ e (c) $SOTE$	37
Figura 5.1	- Sistema SBRIA utilizado	41
Figura 5.2	- Concentração de NT afluente, de $N-NH_4^+$ efluente, de $N-NO_2^-$ efluente, concentração de $N-NO_3^-$ efluente e eficiência de remoção de NT durante as fases testadas	46
Figura 5.3	- Distribuição da eficiência de (A) nitrificação, (B) desnitrificação, (C) remoção de NT e (D) de remoção de DQO durante o experimento	48
Figura 5.4	- Variação da composição média dos compostos nitrogenados em relação a variação do diâmetro do material suporte e da porosidade do meio	49
Figura 5.5	- Valores médios de pH obtidos em cada fase de operação no sistema	51
Figura 5.6	- Perfil temporal das Fases de operação	53
Figura 5.7	- Gráfico de superfície de resposta para os efeitos do diâmetro do material suporte e da porosidade na eficiência de desnitrificação e na eficiência de remoção de NT	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	- Parâmetros operacionais para remoção biológica de nitrogênio faixas	17
Tabela 3.2	- Síntese dos estudos envolvendo reatores SBRRIA	24
Tabela 4.1	- Valores de concentração de K_{La} SOTE e SOTE obtidos a cada experimento, em relação a vazão de ar e nível de água	35
Tabela 4.2	- Valores de concentração de K_{La} SOTE e SOTE obtidos a cada experimento, em relação a vazão de ar e nível de água	36
Tabela 5.1	- Concentrações médias de DQO, Nitrogênio em forma de Amônia, de nitrito e de nitrato, alcalinidade e pH do efluente sintético	42
Tabela 5.2	- TDH, vazão média de ar , períodos de aeração e valores do diâmetro do material suporte e porosidade para as fases testadas	43
Tabela 5.3	- Valores médios da caracterização do efluente em cada fase	45
Tabela 5.4	- Caracterização das fases de operação quanto aos parâmetros geométricos	49
Tabela 5.5	- Valores teóricos e reais de alcalinidade média obtida em cada fase do experimento	52
Tabela 5.6	- Efeito do diâmetro do material suporte e da porosidade no meio na eficiência de desnitrificação e remoção de NT	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANAMMOX	Anaerobic ammonium oxidation
ANOVA	Análise de variância
CANON	Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite process
DCC	Delineamento Composto Central
DFC	Delineamento Experimental das Faces Centradas
DQO	Demanda química de oxigênio
KLa	Oxygen mass transfer coefficient
N	Nitrogênio
NT	Nitrogênio Total
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
OD	Oxigênio dissolvido
SBRIA	Structured bed reactor with intermitented aeration
SBRRIA	Structured bed reactor with recirculation and intermitented aeration
SHARON	Single Reactor for High Ammonia Removal Over Nitrite
SNAD	Simultaneous nitrification, ANAMMOX and denitrification
SND	Simultaneous nitrification and denitrification
SOTE	Standard Oxygen Transfer Efficiency
SOTR	Standard Oxygen Transfer Rate
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	11
2	OBJETIVOS	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	Nitrificação e desnitrificação convencional	15
3.2	Rotas alternativa de remoção de nitrogênio	17
3.3	Nitrificação e desnitrificação simultânea.....	19
3.4	Fatores que afetam a nitrificação e desnitrificação simultânea	20
3.5	Evolução na utilização dos reatores sbrria	22
3.6	Ensaio de transferência de oxigênio.....	23
3.7	Otimização e modelagem matemática.....	26
3.7.1	Sistemas de otimização de processos	26
3.7.2	Modelo estatístico	28
3.7.3	Análise de resíduos	29
4	EFEITO DA VAZÃO DE AR E DO NÍVEL DE ÁGUA NA TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO EM UM REATOR DE LEITO ESTRUTURADO COM AERAÇÃO INTERMITENTE	31
4.1	Introdução.....	31
4.2	Metodologia	32
4.2.1	Aparato experimental	32
4.2.2	Planejamento experimental	33
4.2.3	Procedimento experimental	33
4.3	Resultados e discussão.....	34
4.4	Conclusão.....	38
5	EFEITO DO DIÂMETRO E DA POROSIDADE DO MATERIAL SUPORTE NA REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE NITROGÊNIO E CARGA ORGÂNICA EM UM REATOR DE LEITO ESTRUTURADO COM AERAÇÃO INTERMITENTE ...	39
5.1	Introdução.....	39
5.2	Metodologia	40
5.2.1	Reator	40
5.2.2	Inoculação	42
5.2.3	Efluente sintético	42
5.2.4	Análises físico-químicas	43

5.2.5	Planejamento experimental	43
5.3	Resultados e discussão.....	44
5.3.1	Remoção de nitrogênio e DQO.....	44
5.3.2	Produção de sólidos	50
5.3.3	ph e alcalinidade.....	51
5.3.4	Perfis temporais	52
5.3.4	Análise estatística	56
5.4	Conclusão.....	59
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
	REFERÊNCIAS	64

1. INTRODUÇÃO GERAL

O conceito de saneamento básico no Brasil, de acordo com a Lei nº 13.308/2016 (BRASIL, 2016), abrange quatro vertentes: abastecimento de água; esgotamento sanitário; manejo das águas pluviais e resíduos sólidos. Apesar de ser um direito assegurado na constituição desde 1988, o País ainda carece de investimentos em infraestrutura, tecnologias e saúde, para suprir as necessidades que o tema necessita. Estima-se que 43% da população brasileira não têm acesso a rede e coleta de esgoto, deixando o país na 112ª colocação no ranking mundial do saneamento de 2018 (INSTITUTO TRATA BRASIL, 2018; SNIS, 2017).

As características do esgoto variam em função das condições ambientais, sociais e econômicas da região onde a água é utilizada. Apesar de conter cerca de apenas 0,1% de poluente em sua composição, o efluente necessita ser tratado antes do despejo, tanto pelo aspecto legal, quanto ambiental (VON SPERLING, 2014). O descarte inadequado de compostos orgânicos e nitrogenados em corpos d'água pode provocar um intenso desequilíbrio no ecossistema, redução de oxigênio dissolvido, proliferação de microrganismos, e, ainda, afetar a saúde humana (METCALF; EDDY, 2003)

Portanto, se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias adequadas ao tratamento de esgoto, sobretudo em país em desenvolvimento, buscando por sistemas de tratamento que atendam alguns requisitos, como design simples, eficiências elevada do tratamento, e baixos custos operacionais e de investimento (AIYUK et al., 2004).

Os sistemas de tratamento convencionais são projetados visando principalmente a remoção de matéria orgânica. Quando estes necessitam remover outro poluente, como nitrogênio, torna-se necessária a implementação de unidades de pós-tratamento. Neste caso, convencionalmente, exige-se pelo menos duas unidades de tratamento para promover a remoção de nitrogênio e carga orgânica, o que aumenta os custos de construção do sistema de tratamento (MOURA; DAMIANOVIC; FORESTI, 2012).

Novas tecnologias, porém, apontam para configurações e processos com melhores eficiências e menores custos de construção e operação. Em suma, tais métodos se baseiam no processo de nitrificação e desnitrificação simultânea (SND), cujo mecanismo principal se dá justamente na capacidade de conversão de compostos nitrogenados em uma única unidade. Neste contexto, uma configuração promissora são os *Structured Bed Reactor with Recirculation and Intermittent Aeration* (SBRRIA), que têm sido investigados para promover a remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogênio em uma mesma unidade, com menor gastos com aeração e baixa produção de lodo (OLIVEIRA, 2019).

Diversos autores têm conduzido pesquisas sobre este tipo de reator com diferentes abordagens, verificando, por exemplo, o tempo de detenção hidráulica, concentrações de carga orgânica e nitrogênio, razão de recirculação, fontes de carbono e tempos de aeração (BARANA et al., 2013; MOURA; DAMIANOVIC; FORESTI, 2012; SANTOS et al., 2016; WOSIACK et al., 2015). Nota-se, contudo, que não existem dados na literatura que estudaram o efeito das variáveis relacionadas ao diâmetro do material suporte e da porosidade do leito na eficiência de um reator de leito estruturado. Tal abordagem e possível otimização desses parâmetros poderia proporcionar um maior volume útil no reator, além de reduzir custos na confecção do leito estruturado, tornando este sistema ainda mais promissor.

Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da variação do diâmetro do material suporte e da porosidade do leito na remoção de matéria orgânica e nitrogênio em um reator de leito estruturado submetido à aeração intermitente.

Por fim, ressalta-se que o presente estudo foi subdividido em dois eixos de investigação oriundas da temática principal. Tal procedimento foi adotado para facilitar o entendimento e sumarizar as respectivas metodologias, os resultados e conclusões obtidas para cada um dos trabalhos realizados. A Figura 3.1 ilustra a subdivisão adotada neste estudo.

2. OBJETIVOS

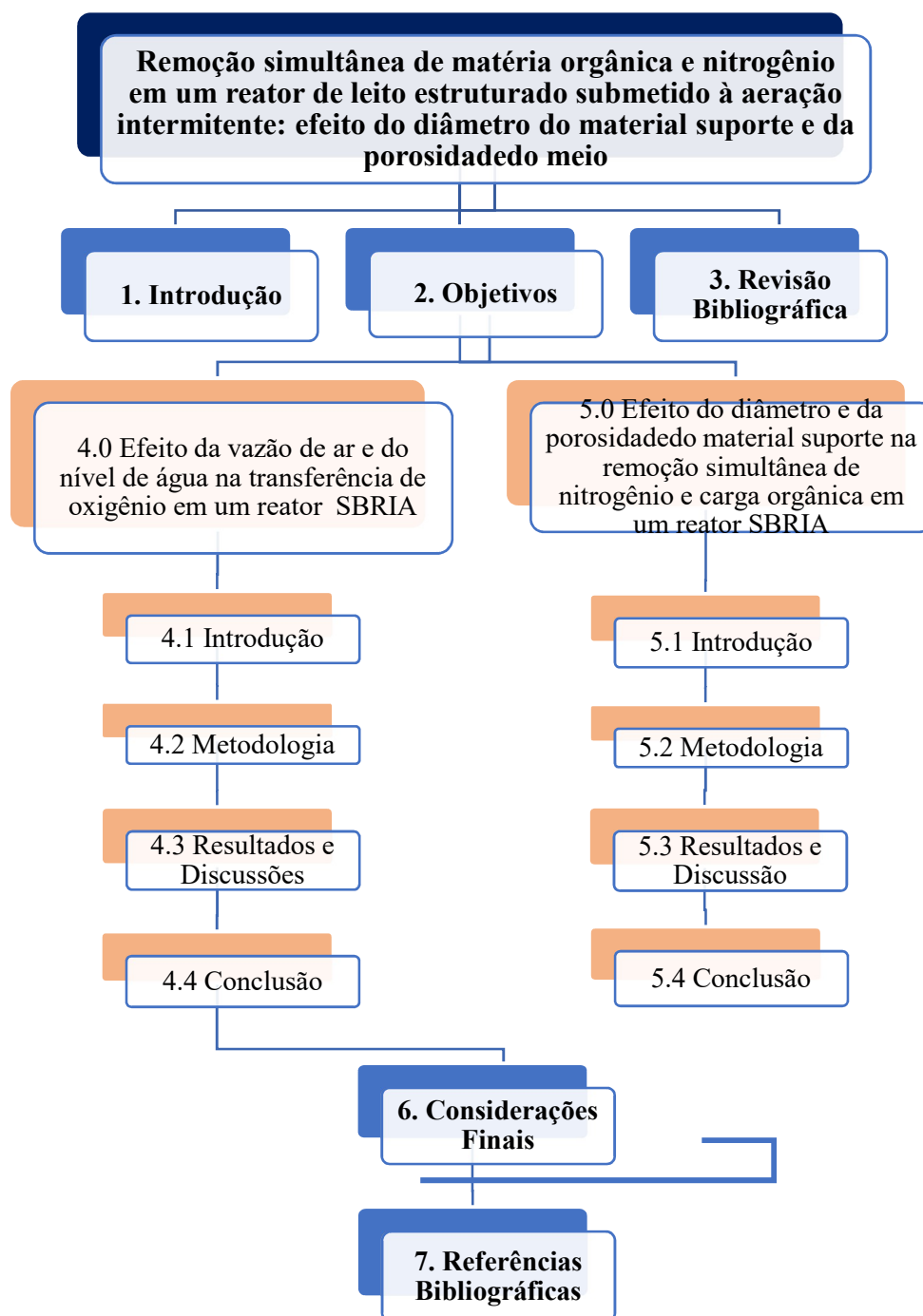
O objetivo geral desta pesquisa foi investigar a variação do diâmetro do material suporte e da porosidade do meio na remoção de matéria orgânica e nitrogênio num reator de leito estruturado, submetido à aeração intermitente no tratamento de um efluente sintético com características semelhantes ao esgoto sanitário. Para atingir esse objetivo geral, variando-se os parâmetros operacionais estabelecidos, traçaram-se os seguintes objetivos específicos:

- a) Determinar o efeito da vazão de ar e do nível de água na transferência de oxigênio em um reator de leito estruturado;
- b) Determinação da dinâmica e perfis temporais no interior do reator;
- c) Estabelecimento de condição operacional ótima para este estudo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente trabalho discorre sobre a remoção de nitrogênio em reatores SBRRIA, discutindo sobre os parâmetros inerentes à atividade e a otimização das etapas essenciais no processo SND. Diante disso, com intuito de elucidar os principais conceitos presentes no trabalho, serão apresentadas neste tópico as definições e exemplificações sobre o processo convencional e o processo NDS, bem como fatores que podem influenciar nessas etapas; o histórico evolutivo de reatores SBRRIA e otimização de processos e modelos matemático-estatístico de interesse ao trabalho

Figura 3.1 – Fluxograma de execução do trabalho



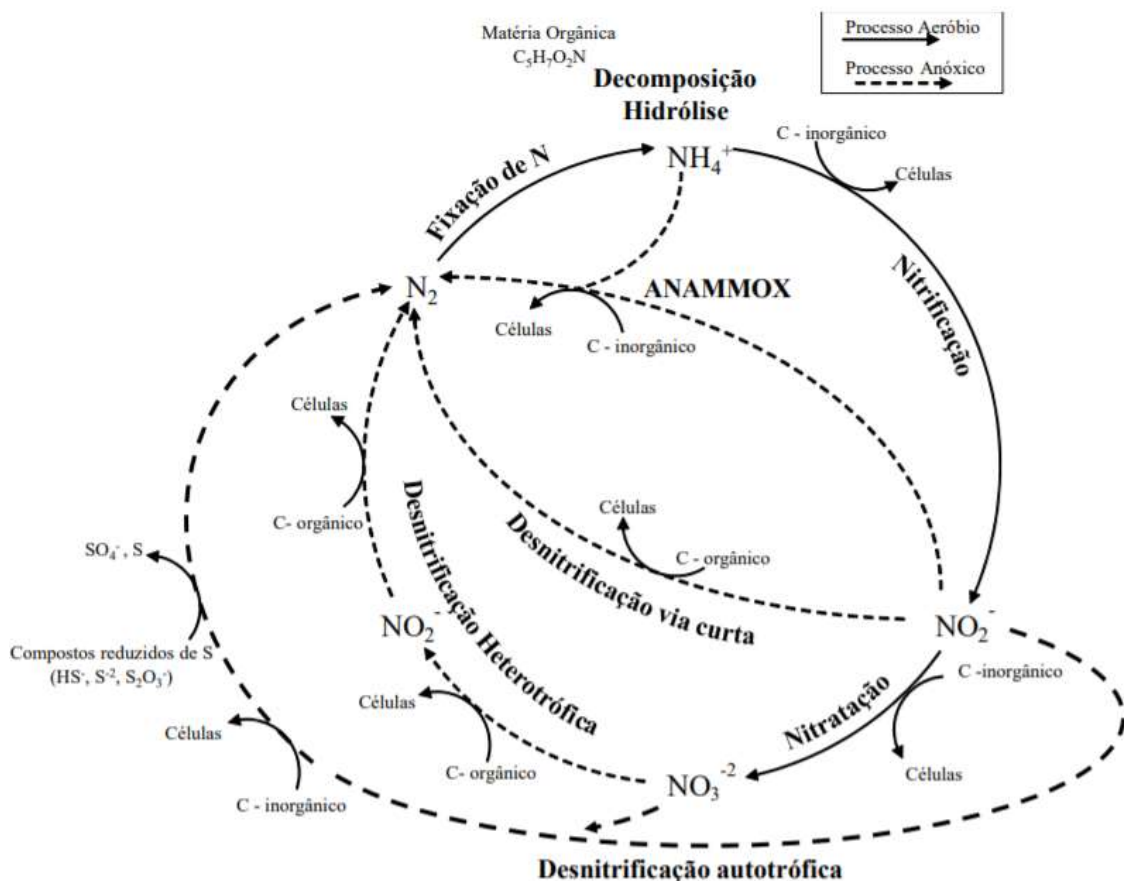
Fonte: Autor

3.1 NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO CONVENCIONAL

O nitrogênio é um dos principais contaminantes presentes em águas residuárias. Sua ocorrência pode se dar em diferentes estágios de oxidação, podendo chegar aos diferentes corpos d'água na forma de amônio, nitrito e/ou nitrato (HULTH et al., 2005). Apesar de se tratar de um elemento indispensável ao crescimento dos organismos vivos, o lançamento em excesso nos corpos hídricos pode proporcionar toxicidade à flora e fauna aquática, eutrofização, redução da concentração de oxigênio dissolvido (OD), acarretando até mesmo em problemas a saúde humana (VON SPERLING, 2014).

A remoção de compostos nitrogenados de águas residuárias pode ser realizado por uma variedade de processos físicos, químicos e biológicos. A remoção por via biológica é geralmente mais econômica e, por isso, usada com mais frequência do que os métodos físicos/químicos, como injeção de ar e troca iônica (ASANO et al., 2007). A Figura 3.2 ilustra os principais mecanismos presentes.

Figura 3.2 – Ciclo convencional do nitrogênio

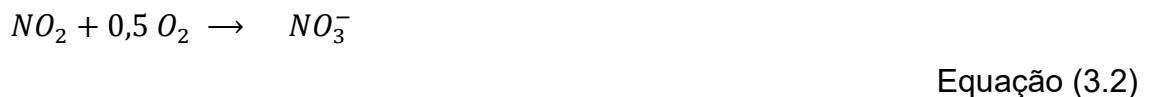
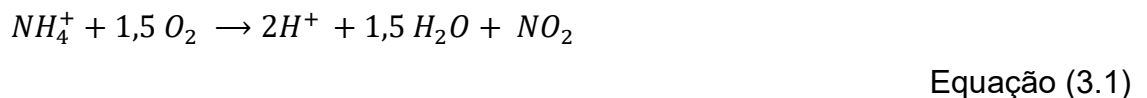


Fonte: Silva (2016, p.32)

Em meados do início do século XX, o cientista Sergei Winogradsky relatou o primeiro estudo sobre bactérias nitrificantes (WAKSMAN, 1946). Já sobre etapas de desnitrificação, os relatos encontrados em literatura indicam que seus estudos começaram por volta da década de 60 (NARKIS; REBHUN; SHEINDORF, 1979)

Desde então, houve a consolidação dos processos de nitrificação e desnitrificação, e que, somado ao descobrimentos do processo ANAMMOX, abriram margem para estudos de nitrificação e desnitrificação para diferentes configurações de reatores (ASTRID et al., 1995; OLIVEIRA, 2019). Ao mesmo tempo, uma atenção significativa foi dada na remoção de nitrogênio em uma única unidade de reação, visando sempre a redução de custos.

As principais alternativas tecnológicas aplicadas à remoção biológica do nitrogênio lançam mão do ciclo biogeoquímico do nitrogênio, o qual se sustenta em dois processos, a nitrificação e a desnitrificação (VON SPERLING, 2014). A nitrificação é a oxidação biológica da amônia, que resulta como produto final o nitrato. A reação requer a mediação de bactérias específicas e se realiza em dois passos sequenciais. No primeiro momento, (Eq. 3.1) a amônia é oxidada para nitrito através da ação bactérias como as do gênero *Nitrossomonas*; em seguida, (Eq. 3.2) ocorre a conversão do nitrito em nitrato, sendo esta etapa realizado pelas bactérias como as do gênero *Nitrobacter* (GEE; PFEFFER; SUIDAN, 1990). As reações bioquímicas de nitrificação e nitratação são descritas, respectivamente, pelas Equações (3.1) e (3.2) (METCALF; EDDY, 2003)



Pela estequiometria das reações (3.1) e (3.2), percebe-se que a massa necessária de oxigênio para completar estas reações é de 4,57 g O₂ /g de nitrogênio oxidado, sendo 3,43 g de O₂ necessários à oxidação do nitrogênio amoniacal e 1,14 g para a oxidação do nitrito (METCALF; EDDY, 2003)

A conversão de nitrato em compostos nitrogenados gasosos, como N₂O, NO e N₂, é denominada desnitrificação. As bactérias heterotróficas utilizam o nitrato como substituto do oxigênio durante a respiração e o convertem em diferentes compostos nitrogenados, conforme mostrado na reação simplificada abaixo:



A alcalinidade é um fator importante na nitrificação, uma vez que possibilita a estabilidade do pH no meio e, além disso, o bicarbonato disponível atua como fonte de carbono para os microrganismos quimioautotrófos. (METCALF; EDDY, 2013). Na nitrificação, o consumo de alcalinidade é da ordem de 7,14g na forma de CaCO₃ por grama de NH₄⁺ (METCALF; EDDY, 2003). Já no processo de desnitrificação ocorre

uma produção de alcalinidade, na ordem de 50% (METCALF; EDDY, 2003). Isto é: cada 1 mg NO_3^- reduzido à N_2 gasoso produz 3,57mg de alcalinidade na forma de CaCO_3 (PARKER, 1975).

Tabela 3.1 – Parâmetros operacionais para remoção biológica de nitrogênio

Parâmetro	Nitrificação	Desnitrificação
Temperatura	25 – 35°C	20 – 30°C
pH	7,0 – 9,8	6,0 – 8,0
OD	> 0,2mgO ₂ /L	< 1,0mgO ₂ /L
Inibidores	Alta concentração de NH ₄ e HNO ₂	Alta concentração de OD

Fonte: Adaptado de Metcalf; Eddy (2003); Parker (1975) e Yoo et al., (1999)

Somado a isso, diferentes fatores podem atuar regulando o processo, influenciando positivamente ou negativamente nas etapas de nitrificação e desnitrificação. A Tabela 3.1 sintetiza outros fatores que devem ser monitorados juntamente com seus respectivos valores e/ou faixas operacionais, para o adequado estabelecimento das etapas de nitrificação e desnitrificação.

3.2 ROTAS ALTERNATIVA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

As condições adversas que os processos de nitrificação e desnitrificação necessitam para sua ocorrência fazem com que as principais tecnologias comumente utilizadas sejam baseadas em etapas sequenciais e em unidades separadas. A unidade nitrificante possui sistema de aeração e normalmente apresenta baixa concentração de matéria orgânica em seu afluente. Na sequência, o efluente é conduzido a um reator não-aerado, no qual o nitrito e o nitrato são reduzidos à gás nitrogênio, com adição de uma fonte externa de carbono.

Assim, o processo de nitrificação e desnitrificação convencional apresenta alto custo devido à necessidade de adicionar uma fonte de carbono orgânica na etapa de desnitrificação e aeração na etapa de nitrificação. Com o intuito de diminuir custos e aumentar a eficiência de remoção de nitrogênio em tratamento de águas residuais, foram desenvolvidos outros sistemas e metodologias: *Single Reactor for High Ammonia Removal Over Nitrite* (SHARON), *Anaerobic ammonium oxidation* (ANAMMOX) e o *Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite process* (CANON).

O processo SHARON foi desenvolvido na Universidade Técnica de Delft, para interromper a oxidação de amônio via nitrito (processo de nitrificação) (HELLINGA et al., 1998). Esse processo também foi a primeira técnica de sucesso estabelecida, pela

qual a nitrificação/desnitrificação ocorre com o nitrito como intermediário em condições estáveis (NOTENBOOM et al., 2002). Sob elevadas temperaturas (>28°C), as *Nitrobacter* (oxidadoras de nitrito) possuem uma velocidade de crescimento menor do que as *Nitrossomonas* (oxidadoras de amônia). Tal condição favorece que o processo mantenha o nitrogênio na forma de nitrito e, posteriormente, ocorra uma conversão anaeróbia de nitrito a nitrogênio gasoso, economizando energia e doadores de elétrons (VAN DONGEN; JETTEN; VAN LOOSDRECHT, 2001; VAN KEMPEN et al., 2001). O processo de conversão de amônia a nitrito é um processo acidificante, e pode ser neutralizado através do bicarbonato encontrado no efluente rico em amônio (ALVES et al., 2018). Os principais pontos positivos do processo SHARON são: baixos custos de implantação, operação e manutenção, uma vez que o sistema é constituído por apenas um reator e o custo com aeração é diminuído, tendo em vista e menor demanda de OD exigido. (MULDER; KEMPEN, 1997). Contudo, dado a necessidade de se manter temperaturas adequadas para o crescimento das *Nitrobacter*, a manutenção deste parâmetro torna-se um dos principais limitadores do processo.

Outra rota alternativa para conversão das formas nitrogenadas é a ANAMMOX. As bactérias que catalisam a reação de ANAMMOX são autotróficas, o que significa que o nitrito pode ser convertido em gás nitrogênio sem o uso de carga orgânica ou outro doador de elétron externo (JETTEN et al., 1998). Diversos estudos foram conduzidos para se determinar o grupo de bactérias responsáveis pelo processo. Atualmente são conhecidos cinco gêneros de bactérias que realizam o processo ANAMMOX: *Candidatus Brocadia*, *Candidatus Kuenenia*, *Candidatus Jettenia*, *Candidatus Scalindua* e *Candidatus Anammoxoglobus* (KUENEN, 2008) Dentre as principais vantagens do processo, destaca-se a o menor consumo de oxigênio e a elevada versatilidade de aplicações envolvendo nitrogênio (MA et al., 2016; REINO; CARRERA, 2017). Porém, o baixo crescimento celular, demandando maiores tempos de partida do reator, pode ser um fator agravante, necessitando o uso de mecanismos ou mesmos novas configurações de reatores, como SHARON-ANAMMOX, para favorecer a contenção celular (ZHANG; LIU, 2014)

Por fim, o processo CANON foi derivado da conversão de amônio em gás de nitrogênio em um ambiente micro aeróbico ou aeróbio-anóxico combinado. Por falta de conhecimento sobre as reações microbianas nos reatores, o processo foi inicialmente denominado como “desamonificação aeróbica/anóxica” (HIPPEN et al., 1997). Nos anos 2000, o conceito de CANON foi proposto para o tratamento de águas residuais com baixo relação de carga orgânica e nitrogênio (STROUS; KUENEN; JETTEN, 1999). Além

das bactérias ANAMMOX, um outro grupo de bactérias autotróficas atua no processo CANON: as bactérias oxidantes de amônia. Este grupo aproveita o oxigênio para oxidar amônio em nitrito; após a depleção de oxigênio, o nitrito com o amônio restante é convertido em nitrogênio gasoso. Como resultado, o processo CANON economiza cerca de 63% de fontes de oxigênio e 100% de carbono em comparação com o processo tradicional de nitrificação-desnitrificação (THIRD et al., 2005). Neste tipo de sistema, a taxa de crescimento de bactérias é extremamente baixa, necessitando de um sistema eficiente para a retenção do lodo e um longo período de partida para obter resultados satisfatórios de remoção de nitrogênio presente no efluente (STROUS et al., 1999)

Neste contexto, uma configuração promissora são os reatores SBRRIA, que têm sido investigados para promover a remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogênio em uma mesma unidade, com menores gastos com aeração e baixa produção de lodo (BARANA et al., 2013; MOURA; DAMIANOVIC; FORESTI, 2012; SANTOS et al., 2016; WOSIACK et al., 2015)

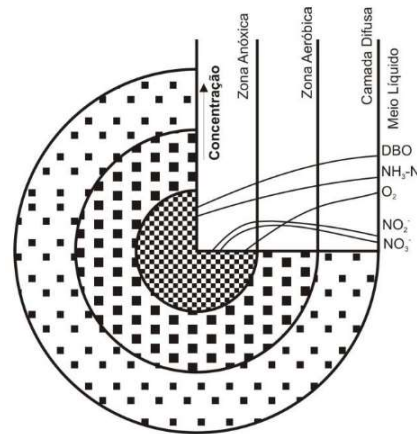
3.3 NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEA

Os sistemas de nitrificação e desnitrificação simultânea (SND) ganharam destaque devido ao seu potencial de alcançar taxas de remoção de nitrogênio similares às aquelas observadas em reatores convencionais de dois estágios. Nessa configuração, as reações de nitrificação e desnitrificação ocorrem concomitantemente em um mesmo reator sob condições gerais idênticas de operação.

Apesar de ser notório que os processos realmente ocorrem, ainda há uma falta de consenso no que diz respeito ao mecanismo predominante no fenômeno SND, isto é, se trata de uma ação física ou biológica. Segundo Munch et al. (1996), a explicação física sugere que a SND ocorre como consequência de gradientes de concentração de OD dentro de flocos microbianos devido a limitações difusionais. Isto significa que ocorre uma variação da concentração de OD no meio suporte, coexistindo condições aeróbia na superfície do floco e anóxica no interior do mesmo, conforme ilustrado na Figura 3.3.

Gonzalez et al. (2011) realizaram um estudo com intuito de obter informações sobre a atividade microbiana em nitrificação e desnitrificação que ocorrem no interior do biofilme, através de micro sensores. Os autores concluíram que havia um gradiente de OD entre o meio líquido e o interior do biofilme, reduzindo, respectivamente, de cerca de 7,5 para próximo de 0 mg/L. Tais condições favoreceram o desenvolvimento de microrganismos desnitrificantes, justamente devido à ausência de OD e presença de NO_x , promovendo assim, a SND

Figura 3.3 – Variação da concentração de OD no interior do floco



Fonte: He, Xue e Wang (2009, p. 708)

Já a explicação sob a ótica biológica está relacionada a existência de um grupo de microrganismos capazes de reduzir NO_3^- aerobiamente (MUNCH; LANT; KELLER, 1996). Este conceito sustenta que, embora algumas das enzimas presentes nos microrganismos desnitrificantes são inativadas pelo oxigênio, em outros, é possível que outros organismo continuem a desnitrificação mesmo após um aumento na concentração de OD (HOLMAN; WAREHAM, 2005). Essa possível variedade fisiológica presente nos organismos desnitrificantes implicaria na redução de uma fonte externa de carbono orgânica durante o processo, o que na prática, resultaria na redução da recirculação e ainda na diminuição dos custos envolvido no tratamento (HOLMAN; WAREHAM, 2005; MOURA, 2011).

Robertson et al, (1985) realizaram um estudo com consórcio microbiano capaz de realizar a desnitrificação na presença de oxigênio. Os autores concluíram que o grupo de microrganismo pertencentes ao gênero *Thiosphaera pantotropha* são capazes de nitrificar amônia heterotroficamente à nitrito e reduzir nitrato ou nitrito a nitrogênio gasoso, independentemente da concentração de oxigênio dissolvido no ambiente. Posteriormente, novos estudos possibilitaram a descobertas de outros microrganismo capazes de promover a nitrificação heterotrófica e desnitrificação aeróbia: *Alcaligenes faecalis* (JOO; HIRAI; SHODA, 2005), *Bacillus sp. strains* (YANG et al., 2011) *Pseudomonas sp* (WAN et al., 2011) e *Bacillus methylotrophicus strain L7* (ZHANG et al., 2012)

3.4 FATORES QUE AFETAM A NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEA

Devido às diferentes condições ambientais dos nitrificantes e desnitrificantes, a remoção de nitrogênio nas estações de tratamento de águas residuais é mais comumente obtida em um sistema de dois estágios ou em sistema de reator em

bateladas sequenciais, onde a nitrificação e desnitrificação foram obtidas por separação temporal. Quando se trata de SND, os relatos bibliográficos apontam para uma variedade de configurações: reatores com biomassa aderida em polímero (KOKUFUTA; SHIMOHASHI; NAKAMURA, 1988); reatores biológicos rotativos (MASUDA; WATANABE; ISHIGURO, 1991); e SBRRIA, sendo este, o que demonstrou maior potencial no tratamento simultâneo de nitrogênio e carga orgânica, sendo alvo de novos estudos para otimizar seus parâmetros operacionais (BARANA et al., 2013; FAN; KO; WANG, 2009; MOURA; DAMIANOVIC; FORESTI, 2012; SANTOS et al., 2016; WOSIACK et al., 2015; ZHANG et al., 2006)

Contudo, existem diversos fatores que podem influenciar o SND. Utilizando reatores de membrana, HE et al., (2009) avaliaram o efeito do OD, da relação alimento/microrganismo (F/M), da relação carbono/nitrogênio (DQO/N) e do pH no desempenho de SND. Os autores descobriram que uma baixa concentração de OD (0,8 mgO₂/L) se mostrava vantajosa para o processo, desde que a nitrificação não fosse inibida. Ao mesmo tempo, os autores concluíram que o tamanho e a densidade dos flocos de lodo também podem afetar a difusão de OD. Quanto mais densos os flocos, maior a quantidade de microrganismos contidos no seu volume unitário e, portanto, maior o consumo de oxigênio. Como resultado, o oxigênio era mais difícil de se difundir nos flocos de lodo e levou à formação de uma zona anóxica dentro dele.

No trabalho realizado por Lim et al. (2011), foi investigado o efeito de diferentes tamanhos de cubos de espuma de poliuretano como material suporte no processo SND. Como as dimensões dos cubos variavam, os autores determinaram a quantidade de espumas suficiente para cada tamanho de cubos, com intuito de prover o reator com porosidade próxima a 96%. Os resultados indicaram que remoção relativamente mais baixa ocorreram em cubos de maior espessura (125cm³), enquanto a maior eficiência foi obtida no ensaio conduzido com cubos de menor espessura (8cm³). A remoção relativamente menor de NT com cubos maiores de espuma de PU foi atribuída à observação de que os cubos com volumes maiores não foram totalmente fixados pela biomassa, reduzindo a eficiência do processo SND.

Sob os efeitos da relação F/M sob a SND, HE et al., (2009) observaram que o acréscimo da relação F/M de 0,086 para 0,423 kgDQO.kgSSV/d, promoveu um aumento de 30,3% para 89,9% na eficiência de remoção de nitrogênio total. Em um estudo sobre os efeitos de períodos de aeração intermitente em um reator de leito estruturado continuamente alimentado no pós-tratamento de efluente anaeróbio de esgoto, SILVA et al.,(2018) observaram que uma baixa relação F/M (< 0,09 kgDQO.kgSSV/d) acarretou

em um baixo crescimento celular.

A relação DQO/N aplicada no reator também interfere diretamente no desempenho de SND. Em reatores de membrana, HE et al., (2009) estudaram a relação da razão DQO/N na remoção de NT. A variação da relação DQO/N foi realizada pelo aumento de N-NH_3^- afluente. Os autores concluíram que o aumento da carga de DQO provocou um choque no sistema biológico, tendo a eficiência de remoção de nitrogênio aumentada de 18 para 92% com o incremento da relação DQO/N de 6 para 40 vezes. A baixa eficiência se deu, segundo os autores, devido a etapa de nitrificação ter ocorrido de forma repentina, onde a DQO afluente foi insuficiente para a desnitrificação biológica, promovendo um aumento de $\text{NH}_3\text{-N}$ no efluente.

Em reatores com configuração SBRRIA, estudos reportados em literatura também mostraram esta configuração se mostra promissora na remoção simultânea de NT e DQO mesmo à elevadas (>12) ou baixas (<3) relação DQO/N (BARANA et al., 2013; MOURA et al., 2018a; SANTOS et al., 2016; WOSIACK et al., 2015). Tal condição sugere que, em reatores SBRRIA, um alto conteúdo orgânico (DQO/N) não afeta o equilíbrio do processo SND. Assim, essa configuração poderia ser efetivamente aplicada para o tratamento de esgoto bruto, levando a custos de construção e operação reduzidos se comparados aos sistemas convencionais.

3.5 EVOLUÇÃO NA UTILIZAÇÃO DOS REATORES SBRRIA

O reator SBRRIA tem sido amplamente investigado devido ao sucesso que apresenta na remoção simultânea matéria orgânica e de nitrogênio de águas residuárias. O primeiro estudo a operar esta configuração de reator foi Moura et. al (2012a). Desde então, outros autores têm aprofundado os estudos sobre essa configuração, abordando-a em diferentes frentes e variáveis, com o intuito de otimizar o processo. A Tabela 3.2 sintetiza as condições operacionais ótimas encontradas em cada estudo, juntamente com seus respectivos valores e eficiência de remoção de DQO e de NT.

Pode-se observar que as diferentes abordagens apresentadas pelos autores ao longo do tempo têm otimizado diversos parâmetros envolvidos em reatores SBRRIA (e SBRIA), como TDH, razão DQO/N, razão de recirculação, fontes de carbono e tempos de aeração. Os resultados encontrados em cada uma das pesquisas têm contribuído para o avanço da tecnologia, corroborando para que os parâmetros operacionais possam ser efetivamente determinados e aperfeiçoados.

Porém, nota-se que, dentre os parâmetros abordados, não foram realizados nenhum estudo visando a otimização do diâmetro do material suporte variando juntamente com

a quantidade disposta no leito, indicado pela porosidade do meio. Ambos os parâmetros tiveram seus valores adotados de forma empírica em todos os trabalhos reportados até aqui, realçando a necessidade de poder otimiza-los neste sistema, além da possibilidade de reduzir custos referentes a compra da matéria prima. No processo NDS, tais variáveis podem influenciar diretamente no comportamento e crescimento dos consórcios microbianos, na formação do gradiente de OD no interior do material suporte, dentre outros, afetando, conseqüentemente, na eficiência de remoção simultânea de DQO e NT.

3.6 ENSAIO DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO

A remoção de nitrogênio é amplamente estudada e convencionalmente requer um volume anóxico separado para desnitrificação. Esse requisito pode ser parcial ou totalmente compensado pelo SND (único reator), desde que nas partes externas do biofilme ocorra a nitrificação, enquanto nas partes internas se dá a desnitrificação, sob condições anóxicas. Devido as condições antagônicas que as etapas necessitam, a condição SND só pode ser alcançado com a manipulação de algumas variáveis, como espessura do biofilme e eficácia da aeração. A estrutura do biofilme interfere diretamente na formação do gradiente de OD em seu interior. Já o controle do ponto de ajuste da concentração de OD poderá favorecer a eficiência no processo. De fato, o ajuste da concentração de OD, especialmente em níveis baixos, pode ser considerado uma abordagem relevante para manter a nitrificação e desnitrificação síncrona com maior eficiência na remoção de nitrogênio (HE; XUE; WANG, 2009).

Várias teorias foram desenvolvidas para descrever a transferência de massa de gases para líquidos. a teoria dos dois filmes de Lewis e Whitman (1924); a teoria da penetração de filmes desenvolvida por Higbie (1935); e a teoria de Renovação de Superfície de Danckwertz (1951), que estendeu a teoria da Penetração de Filme. Todas essas teorias resultaram na teoria de Dobbins (1964), formando a base para a modelagem de sistemas de transferência de gás.

Neste contexto, diversos estudos investigaram os efeitos das limitações de transferência de oxigênio na eficiência do processo SND. Choo e Stensel (2000) relataram um estudo de laboratório em que um reator batelada de membrana foi operado com sucesso em baixas concentrações de OD ($<1,0 \text{ mgO}_2/\text{L}$) para SND para uma concentração de biomassa de 10.000 mgSS/L .

Tabela 3.2 – Síntese dos estudos envolvendo reatores SBRRIA (Ciclo Ar: tempo de aeração e não aeração (ON-OFF); Qr/Q: razão de recirculação; Qar: vazão de ar de operação (L/min); DQO/N: razão de carga orgânica e nitrogênio aplicado; D: diâmetro do material suporte; P: porosidade no reator após a inserção da espuma; CDQO: carga volumétrica de matéria orgânica removida (kgDQO/m³.d); CNT: carga volumétrica de nitrogênio total removido (kgNT/m³.d) Ef. DQO: eficiência de remoção de carga orgânica; Ef. NT: eficiência de remoção de nitrogênio total)

AUTOR	VARIÁVEL	ÁGUA RESIDUÁRIA	CONDIÇÕES OPERACIONAIS									
			TDH	Ciclo Ar.	Qr/Q	DQO/N	D	P	CDQO	CNT	Ef. DQO	Ef. NT
Moura et al., (2012)	TDH	Sintético	12h	2h – 1h	5	11,8	3cm	52%	0,578	0,05	89%	82%
Barana et al., (2013)	Ciclo de Aeração	de Abatedouro pós UASB	24h	3h – 1h	6	2,5	2cm	75%	0,401	0,104	95%	62%
Wosiack et al., (2015)	Concentração de NTK	Indústria de ração animal	24h	158min – 22min	5	5,76	2,5cm	67%	1,070	0,799	88%	80%
Santos et al., (2016)	Fonte de C e razão DQO/N	Sintético	11h	2h – 1h	5	2,9	3cm	52%	0,963	0,339	90%	84%
Moura et al., (2018b)	TDH e ciclo de aeração	Esgoto doméstico	8h	3h – 1h	3	8,1	3cm	52%	0,980	0,117	89%	79%
Silva et al., (2018)	Tipo de aeração	de Pós tratamento anaeróbio	12h	1h – 2h	3	3,04	3cm	88%	0,624	0,017	82%	29%
Oliveira et al., (2019)	Vazão de ar e Qr/Q	Sintético	10h	1h45 – 1h15	0	8,3	2,5cm	65%	0,526	0,052	94%	80%

Fonte: Autor

Maldonado et al., (2008) estudaram os parâmetros que controlam a eficiência da transferência de massa em biofiltros, os parâmetros hidrodinâmicos e de transferência de massa sob diferentes condições operacionais de ar e coluna líquida. Os autores concluíram que o coeficiente de transferência aumenta quando as velocidades superficiais do ar e da água aumentam, havendo uma predominância da velocidade do ar sobre a da velocidade do líquido. Observaram ainda uma diminuição no coeficiente volumétrico de transferência de massa com a redução do tamanho das bolhas transferidas no sistema (MALDONADO et al., 2008).

Embora as literaturas disponíveis sobre transferências de oxigênio em colunas líquidas sejam extensas, a precisão da estimativa dos parâmetros envolvidos ainda é difícil, uma vez que estes também podem variar conforme as várias condições de operação, geometria do reator e o método experimental usado (CHEN et al., 2013). Ao mesmo passo, a obtenção desses parâmetros em caráter específico podem influenciar positivamente no desempenho do sistema, principalmente em reatores de fluxo ascendente de leito fixo, uma vez que a limitação de transferência de massa desempenha um papel importante no desempenho do reator (MOHANTY; YADAV; ROY CHAUDHURY, 2016)

As equações a seguir apresentam a Eq. 3.4 de Jiang e Stenstrom (2012) para a modelagem da transferência de oxigênio; a Eq. 3.5 da American Society of Civil Engineers (1993) para determinação do SOTR; e a Eq. 3.6 de Pöpel (1976) para determinação do coeficiente SOTE.

$$C_T = C_{satT}^*(1 - C_{OT}) = e^{-k_L \alpha^* t}$$

Equação (3.4)

onde:

- C_T – concentração de oxigênio (mg/L) em uma dada temperatura T (°C) e em um instante t;
- C_{satT}^* – concentração de saturação do oxigênio (mg/L) em uma dada temperatura T (°C);
- C_{COT} – concentração inicial de oxigênio (mg/L) em uma dada temperatura T (°C);
- KLa – coeficiente de transferência de oxigênio (h^{-1}) em uma dada temperatura T (°C); e
- t – tempo de operação do ensaio (h^{-1}) até se atingir a saturação no sistema ($OD \cong 7mg/L$)

$$SOTR = k_L \alpha_{20^\circ C} V C_{20^\circ C}^*$$

Equação (3.5)

onde:

- SOTR – capacidade padrão de transferência de oxigênio (gO_2/h);

- $KL_{20^{\circ}\text{C}}$ – coeficiente de transferência de oxigênio a 20°C (h^{-1});
- V = volume útil do reator (m^3); e
- $C^*_{20^{\circ}\text{C}}$ – concentração de saturação do oxigênio a 20°C e a $101,3\text{KPa}$.

$$SOTE = \frac{SOTR}{WO_2}$$

Equação (3.6)

onde:

- SOTE – eficiência padrão de transferência de oxigênio (%);
- SOTR – capacidade padrão de transferência de oxigênio (gO_2/h);
- WO_2 – vazão mássica de oxigênio(gO_2/h).

O WO_2 foi calculado usando o procedimento padrão descrito por Pöpel (1976), corrigindo a temperatura do gás e pressão para condições padrão, para encontrar a concentração de oxigênio no sistema no sistema.

3.7 OTIMIZAÇÃO E MODELAGEM MATEMÁTICA

3.7.1 Sistemas de otimização de processos

As pesquisas científicas e tecnológicas são realizadas com objetivo de conhecer sobre a área de interesse e, a partir disso, aplicar os resultados de forma efetiva. Os experimentos projetados são uma de várias maneiras pelas quais informações relevantes podem ser produzidas. Já o modelo estatístico e a análise de experimentos preocupam-se em otimizar o uso de recursos e garantir a precisão dos resultados, para que futuras previsões confiáveis possam ser realizadas (HUNTER; MCNULTY; BANKS, 1997)

A observação de um sistema ou processo em operação é uma etapa fundamental para se conhecer o comportamento daquela atividade, tornando-se parte integrante da compreensão e aprendizado sobre como sistemas e processos ocorrem. A partir desta observação, é possível estabelecer o procedimento experimental mais adequado àquele sistema, cujo objetivo é de se obter o máximo conjunto de informações possíveis a partir de um número mínimo de experimentos.

Os efeitos e significância estatística de um grupo de duas ou mais variáveis podem ser determinados por meio de planejamentos fatoriais, que permitem determinar as condições relevantes para as variáveis, analisando o potencial de interferência dentro de um conjunto de respostas de interesse (RODRIGUES; IEMMA, 2014). A grande vantagem deste tipo de abordagem é a de que as variáveis são variadas simultaneamente, sendo possível determinar o efeito independente e a interação entre

elas nas respostas de interesse (MÄKELÄ, 2017)

Um dos principais métodos empregados neste sentido é o da superfície de resposta. A metodologia desenvolvida inicialmente por Box durante os anos 50, composta por um grupo de abordagem estatística em que a resposta de interesse se baseia em várias variáveis significativas, sendo objetivo final do método modelar e otimizar essa resposta (HILL; HUNTER, 1966).

Neste contexto, existem diversos planejamentos fatoriais que resultam no modelo de superfície de respostas. O Delineamento de Faces Centradas (DFC) envolvem o uso de fatorial de dois níveis combinado com pontos axiais, fatoriais e centrais. Os pontos fatoriais representam um projeto ótimo de variância de primeira ordem e as execuções dos pontos centrais fornecem informações sobre a existência de curvatura no sistema (ZHANG; BAIXIAOFENG, 2009). A adição de pontos axiais permite uma estimativa eficiente dos termos quadráticos puros. Nesse sentido, o DFC se mostrar útil para experimentos que envolvem a necessidade de ajustes de uma superfície de resposta de segunda ordem.

O número mínimo de ensaios a serem realizados no DFC pode ser obtido através da seguinte relação (RODRIGUES; IEMMA, 2005)

$$N^{\circ} \text{ Total de experimentos} = \text{Fatoriais} + \text{Axiais} + \text{Centrais}$$

Equação (3.4)

$$N^{\circ} \text{ Total de experimentos} = r \cdot (2^k + 2k) + C$$

onde “r” corresponde ao número de repetições nas variáveis, “k” corresponde ao número de variáveis do processo e “C” ao número de repetições nos pontos centrais, recomendando-se que $3 < C < 4$ (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

Outro planejamento que também resulta em modelos de superfície de resposta é o delineamento composto central, amplamente utilizado em experimentos envolvendo vários fatores, onde é necessário estudar o efeito conjunto dos fatores em uma resposta. Ele fornece o menor número de execuções com as quais os fatores k podem ser estudados em um planejamento fatorial completo (TSAO; PATEL, 2013). Como existem apenas dois níveis para cada fator, supõe-se que a resposta seja aproximadamente linear sobre a faixa dos níveis de fator escolhidos (HRIBERNIK; BAUMAN; LOBNIK, 2009).

No delineamento composto central, o número mínimo de ensaios a partir de “k” variáveis pode ser obtido através da seguinte relação (RODRIGUES; IEMMA, 2005):

$$N^{\circ} \text{ Total de experimentos} = r \cdot 2^k + C$$

Equação (3.5)

onde “r” corresponde ao número de repetições nas variáveis e “C” ao número de repetições nos pontos centrais, recomendando-se que $3 < C < 4$ (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

3.7.2 Modelo estatístico

Muitas aplicações de análise de regressão envolvem situações nas quais há mais de uma variável estudada. Quando o sistema produz mais de uma variável, estabelecendo uma relação de função quadrática entre a entrada e a saída, a função de aproximação prevista para o modelo será de segunda ordem. A função polinomial de segunda ordem que relaciona uma dada resposta “y” com k variáveis de entrada apresenta o seguinte formato (MONTGOMERY, 2017):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ij} x_{ij}^2 + \sum_{i=1}^k \beta_{ij} x_i + \varepsilon$$

Equação (3.7)

onde “y” é a resposta de interesse (variável de saída), “ β_0 ”, “ β_i ”, “ β_{ii} ” e “ β_{ij} ” são os parâmetros de regressão do modelo, “k” corresponde ao número de fatores, “x” ao parâmetro de entrada (variável de entrada) e “ ε ” o erro aleatório. Este modelo descreve um hiperplano em um espaço k-dimensional das variáveis de regressão (x_j). O parâmetro “ β_j ” representa a mudança esperada na resposta “y” por unidade de mudança em “ x_j ” quando todas as demais variáveis de regressão “ x_i ” ($i \neq j$) são mantidos constantes (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

Para determinar o valor dos parâmetros do modelo, pode ser empregado o método dos mínimos quadrados, que estima os parâmetros minimizando as discrepâncias ao quadrado entre os dados observados (GUO; METTAS, 2012) Assim, dado um valor de “x” (variável de entrada), a melhor previsão de “y” (variável de resposta), em termos de média erro quadrado, pode ser dado pela relação (MONTGOMERY; RUNGER, 2010):

$$\widehat{\beta}_0 \sum_{i=1}^n x_{ik} + \widehat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_{ik} x_{i1} + \widehat{\beta}_2 \sum_{i=1}^n x_{ik} x_{i2} + \dots + \widehat{\beta}_k \sum_{i=1}^n x_{ik}^2 = \sum_{i=1}^n x_{ik} y_i$$

Equação (3.8)

Observa-se que existe uma equação normal para cada regressão do coeficiente desconhecido. Assim, a solução para as equações então poderá ser estimada através dos coeficientes de regressão dos mínimos quadrados, método apropriado para resolver sistemas de equações lineares (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

Este tipo de modelo tem com uma das principais vantagens o fornecimento de um

coeficiente de determinação ou coeficiente de determinação para regressão múltipla. O R^2 uma medida estatística de quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada, representando percentualmente a variação da variável de resposta do um modelo linear (MONTGOMERY, 2017). Em geral, quanto maior o valor de R^2 , melhor o modelo se ajusta aos seus dados. Por outro lado, quando um modelo apresenta R^2 baixo (<70%) deve ser considerado inadequado para projeções sobre as observações futuras (SRIDHAR et al., 2014). Neste caso, deve-se empregar testes de análise de resíduos para verificar se o problema do modelo consiste na falta repetibilidade do processo, ou se as repostas obtidas apresentam pouca variação dentro do erro experimental da medição em análise (RODRIGUES, 2014)

3.7.3 Análise de resíduos

No processo de seleção do modelo, as análises residuais e de verificação devem ser empregadas para identificar, nas variáveis de entrada, observações influentes, alavancagem, outliers, colinearidade e multicolinearidade, dentre outros problemas de falta de ajuste, para que a relação existente entre elas não interfira nos resultados, causando inferências errôneas ou pouco confiáveis.

A validação do modelo refere-se, portanto, a generalização da função de regressão em termos de estabilidade e adequação dos coeficientes de regressão. O resíduo é definido pela diferença entre a resposta observada Y_i e a resposta estimada \hat{Y}_i , podendo ser escrito da seguinte forma (GANG SU, 2009):

$$\varepsilon_i = Y_i - \hat{Y}_i = Y_i - \hat{\beta}_0 - \hat{\beta}_1 x_{1i} - \dots - \hat{\beta}_p x_{pi}$$

Equação (3.9).

Em geral, os coeficientes de regressão são definidos como zero em H_0 . O modelo que é válido quando a hipótese nula ($H_0 = 0$) for verdadeiro é chamado de modelo reduzido (ALEXOPOULOS, 2010). A ideia é comparar a variabilidade explicada do modelo em questão com a do modelo reduzido.

Um dos métodos empregados para determinar se o padrão identificado nas repostas é significativamente diferente do modelo teórico é o teste de falta de ajuste de distribuição F. O Teste permite obter as probabilidades de ocorrência de um conjuntos específicos de eventos (MONTGOMERY, 2017).

O teste consiste em separar a soma dos quadrados dos resíduos em dois componentes: erro puro e falta de ajuste (RODRIGUES; IEMMA, 2005), conforme mostrado na Eq. 3.10

$$\text{Resíduos} = \text{Erro Puro} + \text{Falta de ajuste}$$

Equação (3.10)

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - y_i)^2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (\bar{y}_i - \hat{y}_j)^2$$

onde a primeira parte da igualdade corresponde a soma dos quadrados dos resíduos tradicional, enquanto que a outra parte, medem o erro puro e o falta de ajuste, que podem ser encontrados por: (RODRIGUES; IEMMA, 2005). Se o valor ajustado \bar{y}_i está próximo das correspondentes médias respostas \hat{y}_j , então existe um grande indicativo de que o modelo linear é adequado; por sua vez, se caso ocorra o inverso, há forte indício de que a regressão não é linear (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Somado ao teste de falta de ajuste, deve-se ainda analisar o p-valor do modelo. Na estatística, o p-valor é definido como a probabilidade de se obter os resultados observados de um teste, assumindo que a hipótese nula esteja correta (HUNTER; MCNULTY; BANKS, 1997). É o nível de significância marginal dentro de um teste de hipótese estatística que representa a probabilidade da ocorrência de um determinado evento (BANGDIWALA, 2016). Assim, representa uma alternativa aos pontos de rejeição para fornecer o menor nível de significância no qual a hipótese nula seria rejeitada (STARK; WOODS, 2011).

Seja a seguinte relação (RODRIGUES; IEMMA, 2014):

$$H_1 : E(y_i) = \beta_0 + \beta_1 x_i \quad \text{Modelo linear adequado}$$

$$H_0 : E(y_i) \neq \beta_0 + \beta_1 x_i \quad \text{Modelo linear não adequado}$$

Se determinado procedimento experimental concluir que o p-valor é inferior ao nível de significância admitido no experimento (Distribuição F), há fortes evidências contra a hipótese nula (BUSSAB; MORETTIN, 2017). Assim, deve-se rejeitar a hipótese nula e aceitar a hipótese alternativa. Por outro lado, se o p-valor for superior ao mesmo nível de significância, isso indica que há evidências fracas contra a conjectura; portanto, a hipótese nula deverá ser aceita (DANGETI, 2017).

4. EFEITO DA VAZÃO DE AR E DO NÍVEL DE ÁGUA NA TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO EM UM REATOR DE LEITO ESTRUTURADO COM AERAÇÃO INTERMITENTE

4.1 INTRODUÇÃO

O oxigênio dissolvido deve ser provido externamente em sistemas de tratamento de águas residuárias com intuito de proporcionar a redução das demandas químicas e bioquímicas de oxigênio, remover as cargas de nutrientes e promover estabilização do efluente final. (METCALF; EDDY, 2003)

No entanto, a aeração promovida sem nenhum controle pode tornar o sistema ineficiente e, ainda, contribuir significativamente para os custos operacionais do sistema. Estima-se que cerca de 60% dos custos envolvidos em sistemas com aeração artificial provém do consumo energéticos desses aparelhos (METCALF; EDDY, 2003). Assim, compreender os mecanismos de transferência de oxigênio em um reator poderá contribuir de forma significativa para conferir melhores eficiências ao processo e, ainda, possibilitar a economia dos recursos envolvidos, devido ao adequado controle da aeração.

Diversas teorias foram desenvolvidas para descrever a transferência de massa de gases em meios líquidos. A principal delas, denominada de Teoria de Doobis, sugere que as moléculas de oxigênio são transportadas para a coluna líquida devido a um gradiente de pressão parcial entre as moléculas da bolha e a coluna, promovendo uma difusão molecular (DOBBINS, 1964). Como a transferência se dá por difusão, presume-se que a transferência do oxigênio seja inteiramente controlada pela coluna líquida (SUSCHKA, 1971).

Embora as literaturas disponíveis sobre transferências de oxigênio em colunas líquidas sejam extensas, a precisão da estimativa dos parâmetros envolvidos ainda é difícil, uma vez que estes também podem variar conforme as várias condições de operação, geometria do reator e o método experimental usado (CHEN et al., 2013). Ao mesmo passo, a obtenção desses parâmetros em caráter específico pode influenciar positivamente no desempenho do sistema, principalmente em reatores de fluxo ascendente de leito fixo, uma vez que a limitação de transferência de massa desempenha um papel importante no desempenho do reator (MOHANTY; YADAV; ROY CHAUDHURY, 2016)

Neste contexto, este estudo caracteriza a interferência de dois parâmetros na dinâmica da concentração de OD em um reator de leito estruturado: a altura da coluna

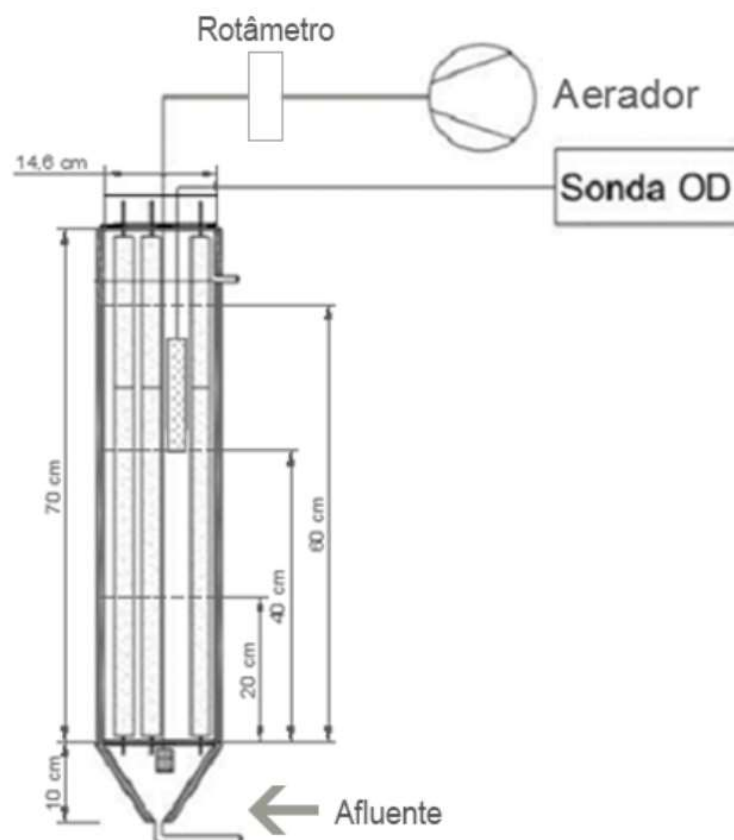
líquida do reator e a vazão de ar. Tal caracterização foi feita através da estimativa dos parâmetros de coeficiente de transferência de oxigênio (KLa), *Standard Oxygen Transfer Rate* (SOTR) e *Standard Oxygen Transfer Efficiency* (SOTE) para diferentes alturas da coluna líquida no reator e vazão de ar de operação, realizando um ajuste matemático do modelo e validação estatística.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Aparato Experimental

O reator utilizado nos ensaios foi construído de acrílico, com altura de 80cm e diâmetro interno de 14,6cm, totalizando um volume físico de aproximadamente de 11,7 L. O reator foi preenchido com material suporte composto por espuma de poliuretano. Foram inseridos 13 cilindros de espuma de poliuretano no reator, modeladas em formato com diâmetro médio de 3 cm e 61 cm de comprimento, dispostos verticalmente no reator. A porosidade promovida do leito foi de 60%, gerando um volume útil de aproximadamente 6,1 L no reator. A Figura 4.1 ilustra o aparato descrito.

Figura 4.1 – Esquema do sistema em escala de bancada



Fonte: Autor

Para promover aeração no sistema, foi utilizado um aerador de aquário Boyú (ACQ-003), provido de um difusor de bolhas, localizado junto ao fundo do reator e conectado

à mangueira de saída do ar. O ajuste da vazão de ar a era feito através da leitura no rotâmetro. Os ensaios foram realizados com o reator dentro de uma câmara com temperatura constante de 30°C.

4.2.2 Planejamento Experimental

Foram analisados os efeitos de dois fatores sobre os coeficientes KLa , $SOTR$ e $SOTE$. Os fatores abordados, ditas como variáveis independentes, foram nível de água no reator (Coeficiente x_1 : 20, 40 e 60cm) e a vazão de ar (Coeficiente x_2 : 2, 4 e 6L/min). A medição do OD no reator foi feita com auxílio de um sensor Hach (HQ40d).

Com intuito de reduzir o número de ensaios e obter a condição ótima, foi aplicado o DFC (RODRIGUES; IEMMA, 2014). Neste delineamento, foram realizados um total de 11 ensaios, feitos de forma aleatória, sendo realizados 4 ensaios nos níveis +1 e -1 (delineamento fatorial), 4 ensaios nas faces centradas e 3 ensaios de repetições.

4.2.3 Procedimento Experimental

O início da operação se deu com o enchimento do reator com água, até se atingir o nível de coluna líquida pré-fixadas para aquele ensaio. Com auxílio do sensor de OD, monitorou-se o decaimento da concentração de OD conccomietante à adicação de sulfito de sódio (Na_2SO_3) dissolvido em água, com intuitivo de promover a desoxigenação.

No instante que esta concentração atingiu um valor inferior a 0,10mgO₂/L, o sistema de aeração foi ligado, devidamente ajustado para a vazão pré-fixada para o ensaio em andamento. A partir disso, realizou-se o registro dos valores das concentrações de OD através do medidor, em intervalos de 10 segundos, até que a concentração se estabelecesse próximo a 7 mgO₂/L

As equações de Jiang e Stenstrom (2012); da *American Society of Civil Engineers* (1993); e de Pöpel (1976) foram utilizados para determinar, respectivamente, os coeficientes KLa , $SOTR$ e $SOTE$

Foi empregado uma modelagem de programa de regressão não linear para resolver os equacionamentos e, assim, estimar os parâmetros desconhecidos. A regressão não linear desenvolve uma equação para a linha de melhor ajuste aos dados logarítmicos, confrontando os valores registrados de OD para cada instante do tempo mensurado, minimizando a soma residual dos quadrados. Para auxiliar na condução da modelagem, foi utilizado a extensão *Solver*, do software Microsoft Excel.

Após a obtenção dos dados de cada ensaio, realizou-se um ajuste a um modelo

estatístico-matemático de segunda ordem, que estabeleceu relações entre as variáveis independentes e as variáveis dependentes. Os resultados obtidos foram validados através da análise de variância ANOVA, sendo estatisticamente confiáveis a 90% ($p < 0,10$), de acordo com o teste da razão F ($F_{cal} > F_{tab}$).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os efeitos individuais da coluna líquida e da vazão de ar sobre os coeficientes KLa SOTR e SOTE obtidos ao longo dos 11 ensaios realizados são apresentados na Tabela 4.1.

Percebe-se que houve um efeito significativo das variáveis estudadas em relação aos valores KLa obtidos. Em termos comparativos, o sistema revelou os menores coeficientes nos ensaios conduzidos com menor vazão de ar – ensaios 5 e 1 – demonstrando que elevadas vazões de ar podem influenciar positivamente para o aumento deste coeficiente. Já os ensaios 2 e 7 foram aqueles onde os maiores coeficientes KLa foram encontrados, sendo, respectivamente, iguais a 2,5 e 2,7.

Os resultados em relação ao SOTE demonstraram uma maior capacidade de transferência de oxigênio no Ensaio 7 (0,29 gO₂/h), nas condições de menor nível de água e vazão de ar intermediária. Já os menores valores foram encontrados nos ensaios submetidos a menor vazão de ar (Ensaio 1 e 5), onde ambos resultaram em um coeficiente igual a 0,08 gO₂/h.

Já os resultados obtidos para o coeficiente SOTE demonstraram uma maior capacidade de transferência de oxigênio no Ensaio 3 (55%), nas condições de maior nível de água e menor vazão. Já o menor coeficiente foi obtido no Ensaio 4 (18%), sendo este justamente submetido ao mesmo nível de água que o primeiro, porém, operando na vazão de ar máxima fixado para o sistema.

A análise de covariância dos coeficientes permite observar que valores elevados destes coeficientes também foram obtidos quando combinado a redução da vazão de ar com o decréscimo da coluna líquida presente no reator (interação entre as variáveis nas respostas desejadas). ASHLEY, MAVINIC e HALL (2009) em um estudo semelhante, perceberam que a profundidade do sistema de aeração exerce um efeito significativo sob o KLa e SOTE, o que, neste estudo, estaria representado pelo nível da coluna de água. A profundidade da liberação do O₂ influenciou, principalmente, no aumento no tempo de contato entre bolha e a alíquota de água, devido ao maior comprimento do percurso que as bolhas precisariam para atingir a superfície, resultando em uma melhora da transferência de oxigênio (MAVINIC; BEWTRA, 1976).

Tabela 4.1 - Valores de concentração de KLa SOTE e SOTE obtidos a cada experimento, em relação a vazão de ar e nível de água

Ensaio	Níveis		Vazão de Ar (L/min)	Nível de Água (L/min)	KLa (h ⁻¹)	SOTR (gO ₂ /h)	SOTE (%)
1	-1	e -1	2	20	0,79	0,08	0,23
2	+1	e -1	6	20	2,50	0,27	0,25
3	-1	e +1	2	60	1,81	0,20	0,55
4	+1	e +1	6	60	1,75	0,19	0,18
5	-1	e 0	2	40	0,72	0,08	0,22
6	+1	e 0	6	40	1,99	0,21	0,20
7	0	e -1	4	20	2,70	0,29	0,41
8	0	e +1	4	60	1,63	0,18	0,25
9	0	e 0	4	40	1,80	0,20	0,27
10	0	e 0	4	40	1,76	0,20	0,27
11	0	e 0	4	40	2,01	0,22	0,30

Fonte: Autor

Dados mensurados do estudo ASHLEY (2002) demonstraram um aumento da velocidade das bolhas conforme se aumentava a profundidade do soprador, fato este que promovia maior turbulência, favorecendo assim a transferência de oxigênio. Neste contexto, ao analisar os ensaios 3, 7 e 9, o efeito combinado entre as variáveis possibilitou a obtenção de coeficientes próximos, mesmo o primeiro sendo submetido com a mínima vazão de ar e o máximo nível de água. Tal condição reforça a ideia sugerida pelos autores, onde, para um elevado nível de coluna líquida, o aumento da vazão de ar possivelmente não variará significativamente nos valores dos coeficientes, acarretando, desta forma, custos desnecessários ao processo.

Após a eliminação dos parâmetros com efeitos não significativos de KLa, SOTR e SOTE, verificou-se através ANOVA a significância da regressão e da falta de ajuste com 90% de confiança ($p \leq 0,1$), utilizando o teste F para o planejamento estudado, conforme a Tabela 4.2.

Pode ser observado que o efeito linear da vazão de ar e a interação entre este com o nível de água foram significativos na modelagem dos coeficientes KLa e SOTE, sendo os modelos capazes de explicar até, respectivamente, 61,4% e 53,93% da variabilidade dos dados. Pode-se observar ainda que os valores do nível descritivo (p-valor) encontrado foi inferior ao nível de significância admitida neste estudo. Isso significa que para um intervalo de confiança de 90%, pode-se dizer que os coeficientes relacionados aos fatores apresentados são significativos.

Tabela 4.2 - Resultado da ANOVA dos modelos quadráticos para os coeficientes KLa, SOTR e SOTE

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	FTab	R ²
KLa = 1,77 + 0,49X1 – 0,44X1X2; p-valor (0,02176)						
Regressão	2,2	2	1,1	6,4	3,11	0,6141
Resíduos	1,4	8	0,2	-	-	-
Falta de Ajuste	1,3	6	0,2	12,5	9,33	-
Erro Puro	0,0	2	0,0	-	-	-
Total	3,6	10	-	-	-	-
SOTR = 0,22 + 0,05X1 – 0,04 X12 – 0,05X1X2; p-valor (0,01687)						
Regressão	0,0	3	0,0	6,9	3,07	0,7475
Resíduos	0,0	7	0,0	-	-	-
Falta de Ajuste	0,0	5	0,0	15,8	9,29	-
Erro Puro	0,0	2	0,0	-	-	-
Total	0,0	10	-	-	-	-
SOTE = 0,28 – 0,06X1 – 0,10X1X2; p-valor (0,4506)						
Regressão	0,1	2	0,0	4,7	3,11	0,5393
Resíduos	0,1	8	0,0	-	-	-
Falta de Ajuste	0,1	6	0,0	34,2	9,33	-
Erro Puro	0,0	2	0,0	-	-	-
Total	0,1	10	-	-	-	-

Fonte: Autor

Já em relação ao coeficiente SOTR, pode-se observar que além da interação das variáveis abordadas e do efeito linear da vazão de ar, o efeito quadrático desta mesma variável fora significativo, sendo o modelo capaz de explicar até 74,7% da variabilidade dos dados. Somado a isso, o p-valor encontrado, superior ao nível de confiança adotado no estudo, indica que os coeficientes encontrados foram significativos.

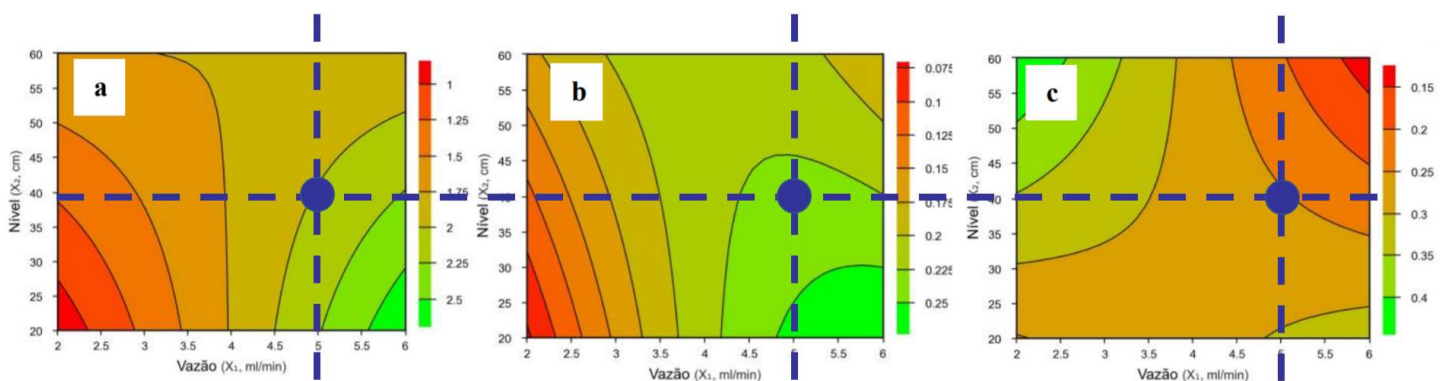
Contudo, percebe-se que todas as variáveis abordadas encontraram coeficientes de regressão baixo. O R² representa a relação entre as variáveis de um estudo e a reta de regressão a partir da equação de regressão obtida (BUSSAB; MORETTIN, 2017). É, portanto, uma medida descritiva da qualidade do ajuste obtido.

Segundo Rodrigues e lemma (2005), assume-se que o modelo é estatisticamente

significativo quando, analisando o valor F da regressão, têm-se $F_{cal} > F_{tab}$. Analisando os valores obtidos Tabela 4.3, os valores de regressão F calculados para os coeficientes KLa, SOTE e SOTE foram, todos eles, superiores aos seus respectivos valores F tabelados. Isso significa que, na faixa estudada ($p = 0,10$) os modelos são estatisticamente significativos.

Ao mesmo passo, também devem ser do teste de falta de ajuste se $F_{cal} < F_{tab}$, indicando assim se o problema do modelo consiste na falta repetibilidade do processo, ou se as repostas obtidas apresentam pouca variação dentro do erro experimental da medição em análise (RODRIGUES; IEMMA, 2005). Comparando os valores de F para falta de ajuste (F_{cal}) aos seus respectivos valores de F_{tab} para cada um dos três coeficientes abordados no estudo, conforme mostrado na Tabela 4.3, observa-se que os três modelos não podem ser considerados preditivos, pois a falta de ajuste foi significativa ($F_{cal} > F_{tab}$). O alto valor de F calculado para a falta de ajuste se deve ao fato de que a soma dos mínimos quadrados do erro puro apresenta um valor muito inferior a soma dos mínimos quadrados da falta de ajuste, resultando em uma razão elevada entre eles. Este tipo de situação pode gerar erros na interpretação, uma vez que o modelo acusa falta de ajuste não pelo fato dele não se ajustar ao modelo, mas pelo fato de o erro puro ser muito pequeno. Assim, neste trabalho, fazendo uma análise de todos dos dados, os modelos (KLa, SOTR e SOTE) encontrados foram estatisticamente significativos não preditivos, porém poderia ser preditivo caso o erro puro não fosse tão baixo.

Figura 4.2 - Superfície de resposta:



Fonte: Autor

- Legenda: a) Superfície de resposta para o coeficiente KLa,
 b) Superfície de resposta para o coeficiente SOTR
 c) Superfície de resposta para o coeficiente SOTE

Considerando a faixa de trabalho escolhida e que os modelos foram significativos, na Figura 4.2, a superfície mostra a interação entre a vazão de ar (x_1) e nível de água (x_2)

na obtenção dos coeficientes estudados. Nota-se que uma forma indireta de possibilitar melhores valores para os coeficientes KLa e $SOTR$ e $SOTE$ é de elevar a vazão de ar e reduzir o nível de água no reator. Pode-se, assim, afirmar que a condição de operação foi ótima quando a vazão de ar foi igual a 5 L/min para um nível de água de 40cm. Todavia, conforme percebido através do teste de falta de ajuste, os efeitos das variáveis nas respostas necessitam de um estudo dentro de outra faixa de operação, para que tais conclusões obtidas neste estudo possam ser utilizadas para futuras projeções.

Assim, combinando valores das duas variáveis, deve-se abordar formas de reduzir o consumo energético do sistema com a aeração e obter, ao mesmo tempo, valores próximos entre os coeficientes comparados a sistemas com maior aeração, significando assim, redução de custos ao processo.

4.4 CONCLUSÃO

Com o término deste trabalho é possível concluir que:

- a. Os níveis escolhidos para os fatores de vazão de ar e nível de água, demonstraram que ambos fatores são significativos e alteram as respostas analisadas;
- b. As respostas obtidas pelo sistema utilizado se enquadram com o apresentado por outros autores em diferentes configurações de reatores, confirmando a interferência das variáveis dentro as respostas desejadas;
- c. Através do teste de regressão e de falta de ajuste F , foi possível concluir que os três modelos apresentados foram significativos não preditivos;
- d. A faixa ótima de operação foi ótima a vazão de ar foi igual a 5 L/min para um nível de água de 40cm;
- e. Os efeitos das variáveis nas respostas necessitam de um estudo dentro de outra faixa de operação, para que tais conclusões obtidas neste estudo possam ser utilizadas para futuras projeções.

5. EFEITO DO DIÂMETRO E DA POROSIDADE DO MATERIAL SUPORTE NA REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE NITROGÊNIO E CARGA ORGÂNICA EM UM REATOR DE LEITO ESTRUTURADO COM AERAÇÃO INTERMITENTE

5.1 INTRODUÇÃO

O descarte inadequado de águas residuárias é ainda uma realidade presente por todo território brasileiro. Segundo dados do Sistema Nacional de Informação sobre o Saneamento (2018), somente 53% da população é atendida adequadamente com algum sistema de coleta de esgoto; deste, apenas 46% é devidamente tratado conforme os padrões legais antes do lançamento nos corpos hídricos. A descarga de quantidade excessiva de matéria orgânica e nutrientes nos recursos hídricos pode resultar em aumento da concentração de algas, depleção de OD e danos à flora e fauna locais (MOHANTY; YADAV; ROY CHAUDHURY, 2016)

Neste contexto, diversas tecnologias de tratamento de esgoto vêm sendo aplicadas para mitigar a situação e, também, adequar os lançamentos nos limites estabelecidos pelas legislações vigentes. Grande parte dos sistemas convencionais, como lodos ativados, UASB e lagoas, possibilitam, de forma geral, elevadas eficiências na remoção da carga orgânica presente. Por outro lado, não possibilitam a remoção de nutrientes de forma satisfatória, demandando a concepção de unidades de pós-tratamento. (VON SPERLING, 2014)

Sistemas baseados no processo SND ganharam um interesse considerável nos últimos anos. Sua implementação poderia contribuir efetivamente na melhoria da tratamento de esgoto em países emergentes, como o Brasil (MOURA et al., 2018b).

Para promover a remoção de nitrogênio em uma única unidade, é necessário desenvolver reatores que forneçam condições adequadas para o crescimento de comunidades nitrificantes e desnitrificantes. Entre as alternativas, os reatores de leito estruturado com aeração intermitente (SBRIA) têm se mostrado promissores. Esta configuração, quando comparada aos sistemas convencionais, apresenta vantagens como: estrutura compacta; baixa produção de lodo; baixo consumo energético com aeração; e remoção simultânea de DQO e nitrogênio (MOURA, 2014).

Por outro lado, para que este sistema se torne uma tecnologia aplicável em escala plena, diversos estudos ainda são necessários para esclarecer os parâmetros operacionais que regem a ocorrência simultânea de nitrificação e desnitrificação nesta unidade. Uma das variáveis inerentes ao processo, a razão de recirculação adotada, por exemplo, teve seu valor reduzido ao decorrer de novas pesquisas, diminuído de 6

(BARANA et al., 2013) para 5 (MOURA; DAMIANOVIC; FORESTI, 2012; SANTOS et al., 2016; WOSIACK et al., 2015), depois para 3 (MOURA et al., 2018b) até o estudo de Oliveira (2019) concluir que a mesma não demonstra diferenças significativas na característica de mistura do reator, podendo-se assim, economizar gastos de operação e instalação. Ainda existem variáveis aplicadas ao SBRIA que não foram investigadas, como diâmetro do material suporte e porosidade do leito. Todos os estudos com o SBRIA utilizaram espuma de poliuretano com diâmetros variando entre 2 (BARANA et al., 2013), 2,5 (OLIVEIRA, 2019; WOSIACK et al., 2015) e 3 cm (MOURA et al., 2018b; MOURA; DAMIANOVIC; FORESTI, 2012; SANTOS et al., 2016; SILVA; DAMIANOVIC; FORESTI, 2018) e número total de hastes igual a 13, sendo estes valores aplicados empiricamente ao reator. A principal vantagem desta abordagem reflete justamente sobre os custos operacionais do sistema, cujo a otimização das variáveis pode efetivamente contribuir para economia de recursos inerentes ao sistema.

Com isso, esta parte do trabalho teve como objetivo estudar o efeito do diâmetro e da porosidade do material suporte na eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogênio em um reator de leito estruturado, submetido à aeração intermitente e sem recirculação do efluente.

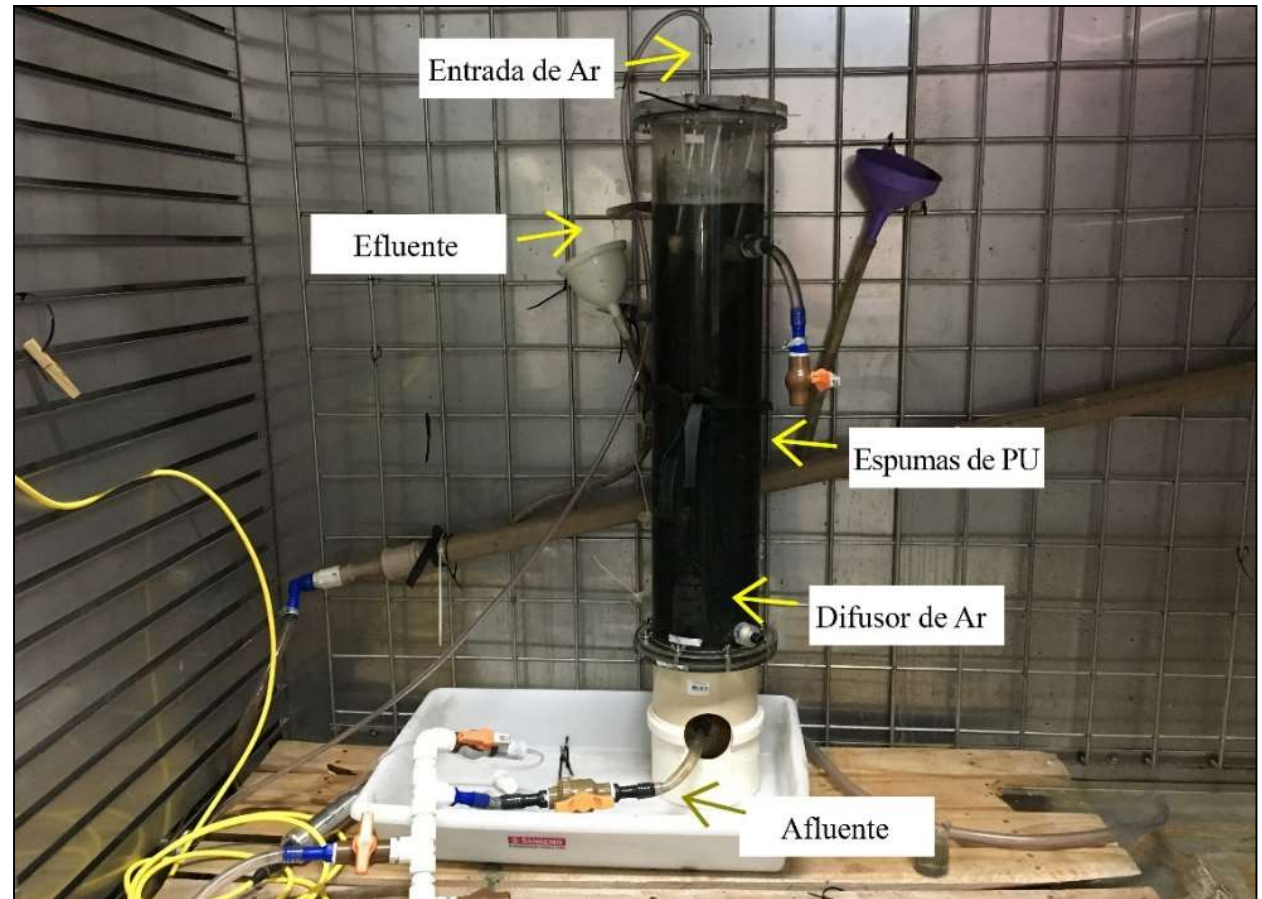
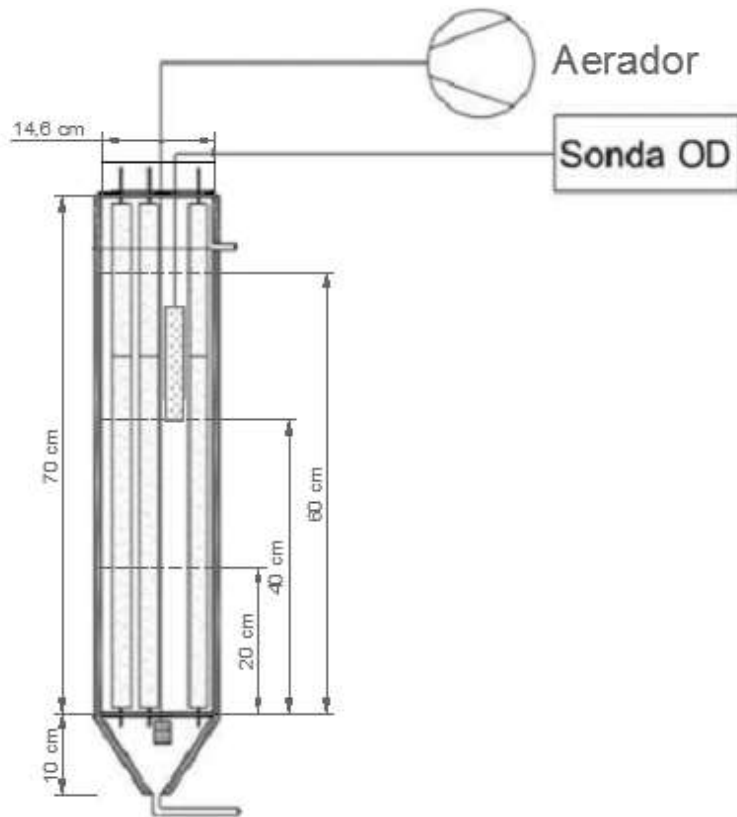
5.2 METODOLOGIA

5.2.1 Reator

Utilizou-se o sistema previamente apresentado no item 4.2. O reator foi preenchido com material suporte composto por espuma de poliuretano, em quantidades distintas para cada fase de operação, conforme apresentado na Tabela 5.2. A alimentação do sistema foi feita de forma contínua e com auxílio da bomba ProMinent Pump, cujo a entrada do afluente se localizava na base do reator. A saída do efluente tratado estava localizada na parte superior (71 cm da base). O sistema não possuiu recirculação do efluente, conforme recomendação de Oliveira (2019). A Figura 5.1 detalha o aparato experimental utilizado.

O oxigênio foi fornecido ao sistema usando um aerador de aquário Boyu (ACQ-003), com uma vazão total média de 4,5 L/min, conforme recomendação de Oliveira (2019). As pedras porosas, usadas para a difusão do ar no líquido, foram inseridas na extremidade do difusor de ar, próximo a base do reator, sendo substituídas periodicamente após desgaste mecânico suficiente.

Figura 5.1 – Sistema SBRIA utilizado. (a) Representação esquemática do sistema; (b) Reator em escala de bancada real utilizado no experimento



Fonte: Autor

5.2.2 Inoculação

A biomassa utilizada para inocular o reator foi proveniente de um reator UASB, usado no tratamento de águas residuárias do município de Poços de Caldas-MG. A inoculação da Fase I foi feita utilizando a biomassa bruta. Com auxílio de um recipiente retangular, o material suporte foi submerso na biomassa por um período de aproximadamente 24h. Após este período, as hastes foram devidamente fixadas no reator e iniciou-se assim a operação do sistema.

A partir das fases seguintes, a inoculação se deu a partir da biomassa utilizada na fase anterior: retirava-se as hastes do reator utilizadas na fase recém terminada e, com auxílio do mesmo recipiente, pressionava-se o material suporte de forma expulsar toda biomassa existente. O conteúdo (biomassa) ficava retido no recipiente. Logo após, mergulhava-se neste conteúdo as novas hastes que seriam utilizadas na fase seguinte de operação, pressionando cuidadosamente com os dedos o meio suporte, com intuito que este absorvesse a biomassa contida no recipiente. Este procedimento foi refeito a cada troca de fase de operação, não havendo, em nenhum momento, a reinoculação utilizando a biomassa bruta.

5.2.3 Efluente sintético

Água residuária sintética foi adotada neste estudo com intuito de simular um esgoto doméstico real após tratamento preliminar (remoção de sólidos e gordura), cujo características estão apresentadas na Tabela 5.1. A composição do efluente adotado foi o mesmo descrito por Cao et al., (2017), à exceção da fonte de carbono (GUPTA; GUPTA, 1999) e da concentração nitrogênio, que fora modificado com intuito de se elevar a concentração no reator. Assim, obteve-se a seguinte composição do efluente fornecido: CH₃COONa (317mg/L); MgSO₄ (25mg/L); KH₂PO₄ (37mg/L); NaHCO₃ (125mg/L); CaCl₂ (110mg/L); FeSO₄.7H₂O (4mg/L); e NH₄CL (133mg/L).

Tabela 5.1- Concentrações médias de DQO, Nitrogênio em forma de Amônia (N-NH₄), de nitrito (N-NO₂⁺) de nitrato (N-NO₃⁻), alcalinidade e pH do efluente sintético.

DQO (mg/L)	Alcalinidade (mg/L)	N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	N-NO ₂ ⁻ (mg/L)	N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	pH
357,4 ± 8,4	167,3 ± 5,7	33,8 ± 0,54	0,012± 0,002	2,77 ± 0,24	7,36 ± 0,07

Fonte: Autor

5.2.4 Análises físico-químicas

As seguintes análises físico-químicas (afluente e efluente) foram executadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012): DQO (5220-D), pH (4500-H⁺ B), nitrogênio amoniacal (4500-F), sólidos totais (2540-B), sólidos dissolvidos (2540-D) e sólidos fixos e voláteis dissolvidos (2540-E). A alcalinidade foi determinada pelo método de Dillalo e Albertson (1961) e modificado por Ripley et al. (1986). A análise de nitrito foi conduzida pelo método espectrofotométrico (GARCÍA-ROBLEDO; CORZO; PAPASPYROU, 2014); já nitrato, pelo método do ácido cromotrópico (WEST; RAMACHANDRAN, 1966). Por fim, utilizou-se um sensor Hach (Modelo HQ40d) para mensurar a concentração de OD nos ensaios de análise de perfil temporal. As amostras foram analisadas três vezes por semana para todos os parâmetros, exceto de OD, que foram analisados ao final de cada fase de operação.

5.2.5 Planejamento Experimental

O sistema foi operado sob aeração intermitente, submetido a 2h de aeração e 1h sem aeração; tempo de detenção hidráulica (TDH) igual a 10h; e vazão de ar de 4,5L/min. A operação contemplou 8 fases distintas, sendo-as divididas cronologicamente em função do diâmetro do material suporte (x_1) e da porosidade aplicado no reator (x_2), sendo 4 referentes ao delineamento fatorial completo (-1 e +1) e 4 repetições no ponto central (0 e 0) (RODRIGUES; IEMMA, 2014). As características de cada fase são apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Período de operação e condições de operação para as fases testadas.

Fase	Valores Codificados	Período de Operação (d)	Porosidade (%)	Diâmetro. (cm)
I	-1 e +1	44	60%	3
II	+1 e +1	35	80%	3
III	-1 e -1	42	60%	1
IV	+1 e -1	39	80%	1
V	0 e 0	10	70%	2
VI	0 e 0	13	70%	2
VII	0 e 0	11	70%	2
VIII	0 e 0	11	70%	2

Fonte: Autor

A mudança de porosidade do meio suporte foi realizada reduzindo o número de hastes presentes no sistema. Assim, para um mesmo diâmetro de material suporte, iniciava-se a operação do reator a partir da menor porosidade do meio para esta condição (maior quantidade de hastes presentes no sistema). Quando se encerrava a operação e partia-se para a próxima fase com mesmo diâmetro, promovia-se a remoção de determinada quantidade de hastes (previamente quantificadas) para que o reator pudesse ser operado com nova porosidade do meio pré-fixada.

O período de operação em cada fase foi definido em função da estabilização do sistema, realizado através do monitoramento das concentrações de nitrogênio no efluente (N-NH_4^+ , N-NO_2^- e N-NO_3^-). Todas as fases de operação foram realizadas dentro de uma câmara com temperatura média constante de $30 \pm 0,8^\circ\text{C}$.

Perfis temporais foram realizados ao término de todas as fases para avaliar a variabilidade dos compostos nitrogenados no efluente durante um ciclo de aeração e não aeração. As amostragens de N-NH_4^+ , N-NO_2^- e N-NO_3^- foram determinadas em intervalos de 10 minutos durante 3h, a partir do tempo de início do ciclo. O início de cada perfil temporal correspondia ao início do período de aeração. A concentração de OD também foi monitorada ao longo do ensaio, com auxílio de um sensor, com amostragens automáticas a cada 10s.

Ao final de operação do reator, aplicou-se o Teste de Scoot-Knoot ($\alpha = 10\%$) como método de comparação múltipla baseados em análise de agrupamento univariada. Também foi realizado uma análise de regressão múltipla, cujo objetivo foi de estimar parâmetros de um modelo de regressão pelo método dos mínimos quadrados. Com isso, realizou-se um ajuste a um modelo estatístico-matemático de primeira ordem, com interação dos fatores, que estabeleceu relações entre as variáveis independentes e as variáveis dependentes. Os resultados obtidos foram validados através da análise de variância (ANOVA), definido o nível de confiança de 95% ($p\text{-valor} < 0,05$), de acordo com o teste da razão F ($F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Remoção de Nitrogênio e DQO

O reator foi operado continuamente por 221 dias. Durante os primeiros 16 dias, foi constatado uma baixa eficiência no processo. Como o sistema estava sendo operado sob aeração intermitente, a falta de oxigênio pode ter prejudicado a ação dos microrganismos nitrificantes, uma vez que o lodo utilizado foi proveniente de um reator anaeróbio. Com isso, observou-se neste período uma concentração média de $29,57 \pm 5,3$

mg/L de N-NH₄⁺ efluente. Assim, este intervalo de tempo foi definido como fase de aclimatização, uma vez que a biomassa não estava adaptada à nova condição operacional.

Após a adaptação da biomassa, reator foi operado em oito fases, com diferentes relações de diâmetro de material suporte e porosidade do meio, conforme apresentado na Tabela 5.2. As eficiências médias de nitrificação, desnitrificação, remoção de NT, remoção de DQO e as cargas removidas de NT e DQO encontra-se resumidas na Tabela 5. Essas eficiências foram obtidas em um estado estacionário dinâmico, considerando uma variação de $\pm 10\%$ na concentração do afluente.

Tabela 5.3 – Período de operação (P), eficiência de remoção de DQO (DQO), eficiência de nitrificação (Nit.), eficiência de desnitrificação (Des.), eficiência de remoção de NT (NT), carga de nitrogênio total removido (CNT) e carga orgânico total removido para cada fase

Fase	Fatores (valores reais e codificados)		Respostas						
	Diâmetro (cm)	Porosidade (%)	P (d)	DQO %)	Nit.(%)	Des. (%)	NT (%)	CDQO (kg/m ³ .d)	CNT (kg/m ³ .d)
I	3 (+1)	60% (-1)	44	80,1% ^b	99,1% ^a	88,0% ^a	87,2% ^a	0,690	0,077
II	3 (+1)	80% (+1)	35	83,3% ^a	98,7% ^a	74,9% ^c	73,6% ^b	0,745	0,064
III	1 (-1)	60% (-1)	42	78,6% ^b	99,5% ^a	57,1% ^c	56,8% ^c	0,678	0,050
IV	1 (-1)	80% (+1)	39	81,7% ^b	91,0% ^c	80,4% ^b	73,8% ^b	0,700	0,064
V	2 (0)	70% (0)	10	84,7% ^a	87,8% ^c	71,7% ^c	63,7% ^c	0,690	0,056
VI	2 (0)	70% (0)	13	83,7% ^a	95,3% ^c	76,5% ^c	73,3% ^b	0,734	0,064
VII	2 (0)	70% (0)	11	84,6% ^a	97,0% ^b	73,9% ^c	71,8% ^b	0,717	0,064
VIII	2 (0)	70% (0)	11	86,3% ^a	97,0% ^b	73,3% ^c	71,2% ^b	0,752	0,063

Fonte: Autor

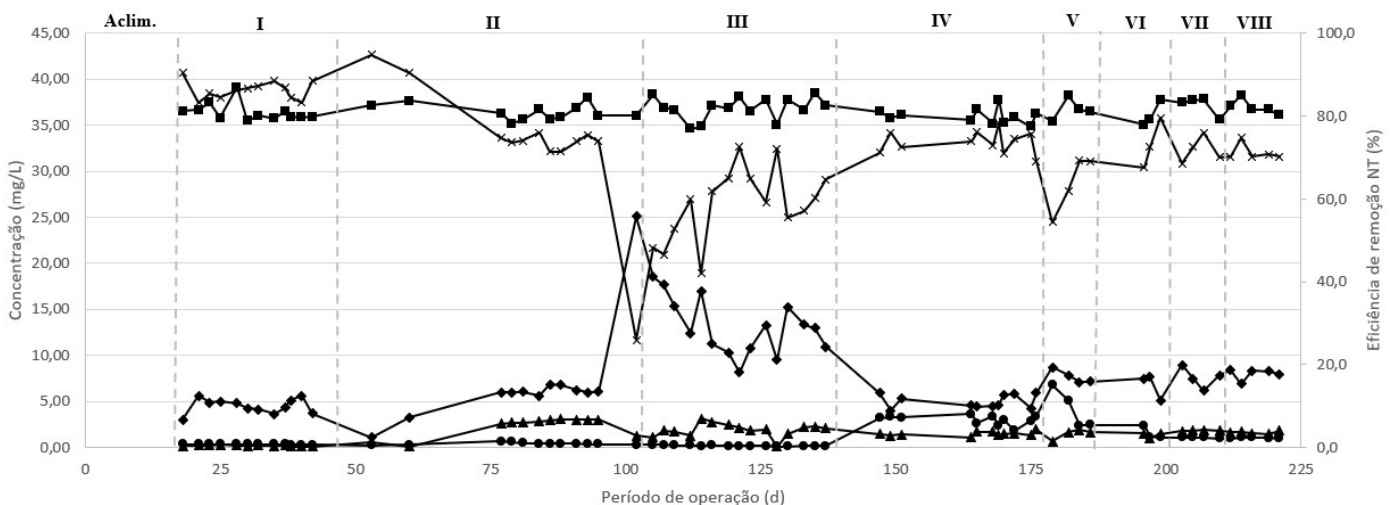
OBS: Os índices iguais em uma mesma coluna indicam que os valores pertencem a um mesmo grupo estatístico pelo teste Scott-Knott ($\alpha = 10\%$)

A eficiência média de remoção de DQO ao longo de toda operação foi de $82,89 \pm 2,55\%$, mesmo com a variação do diâmetro do material suporte e da porosidade no meio, resultando em carga média de DQO removida de $0,713 \pm 0,028$ kg/m³.d. Outros autores também já haviam demonstrado o elevado desempenho de reatores SBRRRIA na remoção de matéria orgânica de diferentes águas residuárias, porém, com carga orgânica total removida superior ao observado neste trabalho. Operando um reator SBRRRIA com diâmetro de 3cm e porosidade de 52%, Moura et al (2018b) obtiveram

carga média de remoção de matéria orgânica de $0,98 \text{ kg/m}^3\cdot\text{d}$, sendo o sistema submetido a recirculação de efluente (vazão recirculação / vazão de operação – $Q_r/Q = 3$) e período de aeração de 3h/1h. No presente, pode-se constatar um desempenho médio elevado de remoção de carga orgânica entre todas as fases. Assim, mesmo operando com menor período de aeração e sem recirculação do efluente, a remoção de carga orgânica não foi prejudicada pelos devidos parâmetros.

Com relação a remoção de NT, pode-se observar a maior taxa de remoção foi obtida na Fase I, com um valor médio de 88,0% (Tabela 5.3), removendo $0,077 \pm 0,004 \text{ kg/m}^3\cdot\text{d}$. Moura et al., (2012) operaram um SBRRIA com efluente sintético simulando a característica do esgoto real, utilizando um diâmetro de material igual a 3cm. Promovendo uma porosidade de 52%, recirculação do efluente ($Q_r/Q=5$) e TDH de 12h, os autores obtiveram na melhor condição operacional uma remoção de $0,061 \text{ kgN/m}^3\cdot\text{d}$. Portanto, foi possível obter neste presente trabalho uma maior carga de remoção de NT.

Figura 5.2 – Concentração de NT afluente (■), concentração de N-NH_4^+ efluente (●), concentração de N-NO_2^- efluente (▲), concentração de N-NO_3^- efluente (◆) e eficiência de remoção de NT (+) durante as fases testadas



Fonte: Autor

Contudo, deve-se ainda atentar também a capacidade máxima que o sistema pode apresentar para remover cargas de NT. Barana et al., (2013), adotou o mesmo reator para o tratamento de um efluente pós UASB. Com diâmetros e porosidade, respectivamente, de 2cm e 75%, os autores obtiveram eficiência de remoção de NT e carga máxima removida de NT igual a 62% e $0,104 \text{ kg/m}^3\cdot\text{d}$, operando com TDH maior (24h) e com recirculação do efluente ($Q_r/Q=6$). O resultado indica que, apesar de terem obtido um melhor desempenho de carga de NT removida frente ao presente estudo, a eficiência de remoção foi menor, o que possibilita afirmar que as diferentes condições

operacionais podem limitar a remoção da carga de NT aplicado.

A Fase II, por sua vez, operada com porosidade de 80%, obteve o melhor desempenho em relação a remoção de carga de NT entre todas as fases testadas, resultando em um valor médio de $0,745 \pm 0,02$ kg/m³.d. Pode observar ainda que o aumento da porosidade do meio da Fase I para a Fase II (de 60 para 80%) não interferiu na eficiência da nitrificação, mantendo-se os valores médios estatisticamente iguais pelo teste Scott-Knott ($\alpha = 10\%$).

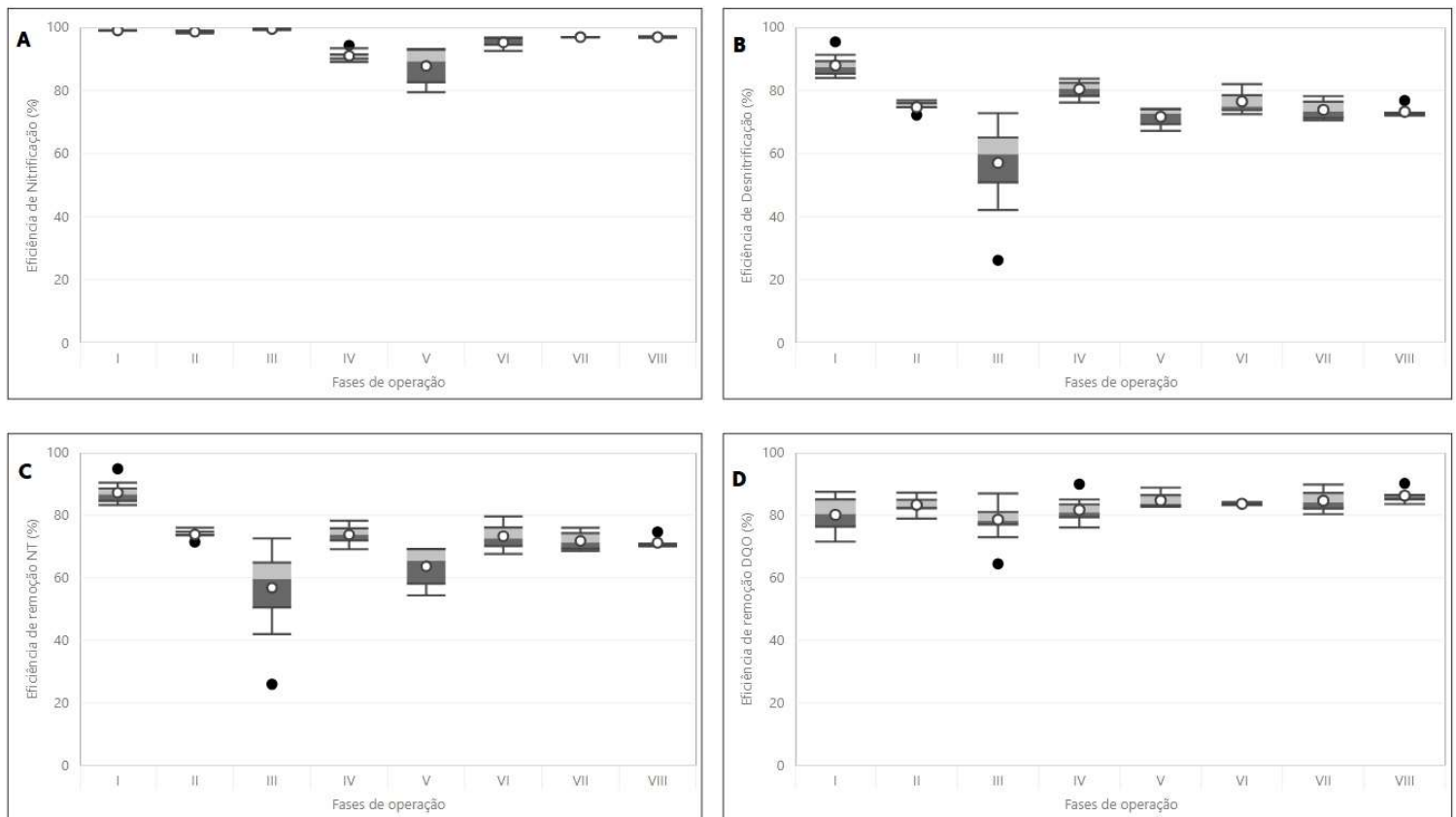
O pior desempenho de remoção de NT foi obtido na Fase III. Operado com um diâmetro de 1cm e porosidade do meio igual a 60%, a fase testada resultou em uma eficiência média de remoção de NT de 56,8%. Uma possível explicação para a menor remoção NT na Fase III é que o diâmetro reduzido dificultou a formação de uma zona anóxica no interior do material suporte. Por conseqüências, as bactérias desnitrificantes conseguiram se desenvolver efetivamente nestas condições do reator, implicando em elevadas concentrações de N-NO₃⁻ no efluente devido à menor oxidação de N-NH₄⁺. A Fase apresentou um aumento de concentração de N-NO₃⁻ no efluente, indicando a queda da capacidade de desnitrificação (57,81%), conforme pode ser visto na Figura 5.2. Nota-se ainda que, na Fase IV o sistema reagiu positivamente ao aumento da porosidade do meio para o mesmo diâmetro conduzido na Fase III. Houve uma melhora substancial na eficiência de desnitrificação quando comparado a fase anterior, atingindo um valor médio de 80,4%.

De modo geral, é possível afirmar que o diâmetro do material suporte e a porosidade influenciaram a eficiências de desnitrificação. A Fase III, operada com diâmetro de 1 cm e porosidade do leito igual a 60%, obteve uma eficiência média de desnitrificação de 57,1%. Esta baixa eficiência pode estar relacionada a má formação do gradiente de oxigênio no meio suporte, dificultando a criação zonas anóxicas no interior da espuma. Li et al., (2007) estudaram os fatores que afetam o processo SND em um sistema aeróbio sequenciado. Os autores concluíram que uma menor espessura do material suporte pode dificultar a existência de uma zona anóxica em seu interior. Isto porque o material suporte cria, ao longo do tempo, uma resistência transporte de massa para a zona interna, não somente em relação ao oxigênio, mas também carbono orgânico, o que pode causar desnitrificação deficiente devido ao recurso de baixo carbono.

As diferentes eficiências de remoção de NT se deram, sobretudo, quando houve alterações na eficiência de desnitrificação das fases. Nota-se que as variáveis diâmetro do material suporte e porosidade produziram menor variabilidade na eficiência de nitrificação e de remoção de DQO, conforme pode ser visto na Figura 5.3. Por outro

lado, tais variáveis produziram grandes variações nas eficiências de desnitrificação e, por consequência, de remoção de NT, justamente pelo fato do diâmetro e porosidade do meio suporte interferirem diretamente na formação de zonas anóxicas.

Figura 5.3 – Distribuição da eficiência de (A) nitrificação, (B) desnitrificação, (C) remoção de NT e (D) de remoção de DQO durante o experimento



Fonte: Autor

A Tabela 5.4 caracteriza as diferentes condições entre a área superficial e volumetria do material suporte (cm^2/cm^3). A Figura 5.4 ilustra a variação da concentração dos compostos nitrogenados em cada fase de operação testada. Para as fases de repetições (V a VIII), utilizou-se a média destes compostos para composição da figura.

Nota-se que a menor eficiência de desnitrificação constatada no sistema (Fase III) se deu justamente na condição operacional de maior relação área de contato, resultando no máximo percentual de concentração de NO_3^- efluente. No trabalho realizado por LIM et al., (2011), foi investigado a os efeitos de diferentes tamanhos de cubos de espuma de poliuretano como material suporte no processo SND. Os autores concluíram que a baixa concentração de OD associada à disponibilidade de fonte de carbono no interior dos cubos de espuma de PU permitiu a ocorrência de desnitrificação na zona anóxicas. Assim, é possível afirmar que o aumento da área superficial juntamente com a redução

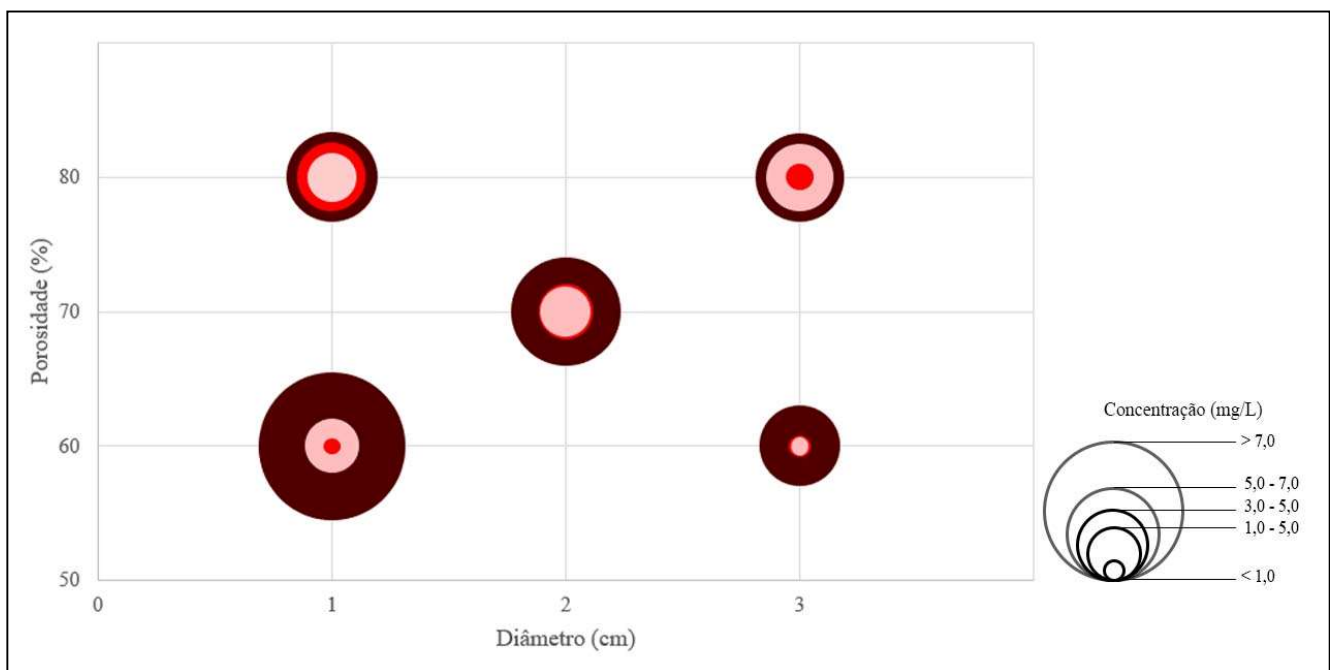
do volume do material suporte pode ter dificultado a existência de uma zona anóxica no interior da espuma e, por consequência, gerando um efluente com elevada concentração de NO_3^- .

Tabela 5.4 – Caracterização das fases de operação quanto aos parâmetros geométricos

Fase	Diâmetro (cm)	Porosidade (%)	Área superficial útil (10-5cm ²)	Área de total de contato (cm ² /cm ³)
I	3	60%	3,23 ± 1,22	12 ± 2
II	3	80%	7,76 ± 2,23	7 ± 2
III	1	60%	1,04 ± 0,59	342 ± 23
IV	1	80%	2,74 ± 1,03	173 ± 17
V	2	70%	3,20 ± 0,97	129 ± 13
VI	2	70%	3,20 ± 0,97	129 ± 13
VII	2	70%	3,20 ± 0,97	129 ± 13
VIII	2	70%	3,20 ± 0,97	129 ± 13

Fonte: Autor

Figura 5.4 – Variação da composição média dos compostos nitrogenados em relação a variação do diâmetro do material suporte e da porosidade do meio. N-NH_4^+ (■), N-NO_2^- (■) N-NO_3^- (■)



Fonte: Autor

Observando a Figura 5.4, percebe-se que houve acúmulo de N-NO_2^- em todas as fases testadas, superior a outros reportados em literatura (MOURA et al., 2018b; MOURA; DAMIANOVIC; FORESTI, 2012). A maior concentração efluente observada se deu na

Fase III, cujo valor médio foi de $1,57 \pm 0,73 \text{ mg/L}$. Na remoção biológica convencional, o composto nitrogenado em forma de íon amônio é oxidado em nitrito (nitrificação) para, posteriormente, ser reduzido a gás nitrogênio usando matéria orgânica como doador de elétrons durante os processos de desnitrificação. Assim, como a oxidação de amônia é normalmente a etapa limitante, o nitrito geralmente não se acumula durante o processo de nitrificação (HENZE et al., 1997)

Entretanto, ocasionalmente, algumas condições operacionais podem promover condições favoráveis ao acúmulo de nitrito durante a nitrificação, como pH, temperatura e concentração de oxigênio dissolvido (SPAGNI; MARSILI-LIBELLI, 2009). Utilizando um reator de batelada, Wu et al., (2007) investigaram estabilidade das etapas de nitrificação - desnitrificação via nitrito na remoção de nitrogênio de um efluente doméstico. Os autores perceberam um acúmulo de nitrito, implicando que a nitrificação-desnitrificação via nitrito foi alcançada pela estratégia de controle de processo aplicada, favorecido pela redução de OD (4 a $2 \text{ mgO}_2/\text{L}$). Wang et al., (2004) demonstraram o desempenho de um reator na remoção completa de nitrogênio via nitrito. Os autores concluírem que o sistema não apenas contribuiu para o aumento das taxas de nitrificação e desnitrificação, como também economizou na quantidade de fonte de carbono, de tempo de aeração e de alcalinidade adicionado no sistema.

5.3.2 Produção de Sólidos

Ao final do período de operação, foi realizada análise de sólido. O efluente, de forma geral, permaneceu clarificado ao longo de todas as fases testadas, sendo somente observado, eventualmente, a liberação de biomassa em períodos de transição entre os ciclos de aeração, promovido pelo atrito das bolhas com a biomassa aderida à espuma. A análise foi conduzida no último dia de operação, em triplicata, durante todo período de aeração e não aeração, resultando em uma concentração média de 911 mgST/L : deste 92% foram classificados como STF. Ao longo dos 221 dias de operação, nenhum descarte de lodo foi promovido no sistema.

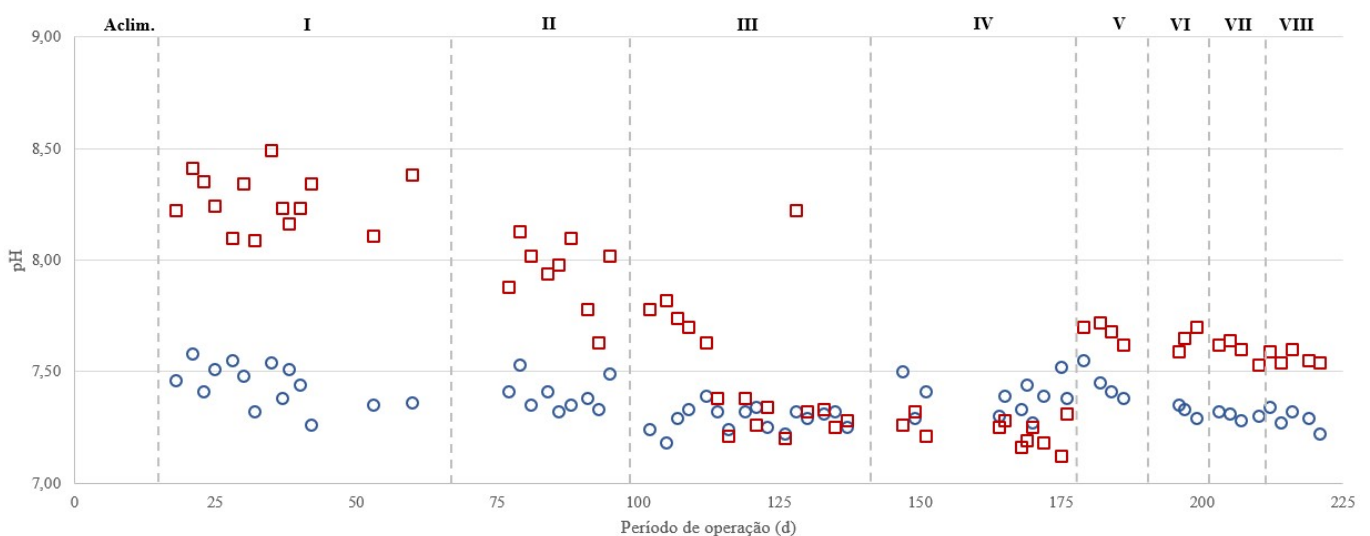
A concentração média de SS obtido, igual 18 mgSS/L , se aproxima a de outros autores que também utilizaram esta configuração. Moura et al. (2018a), observou valores entre 5 a 118 mg/L . Silva et al. (2018) observou também baixos valores de sólidos suspensos no efluente do SBRRIA, variando na faixa de $20 \pm 10 \text{ mg/L}$. Oliveira (2019) constatou um valor máximo de $65,6 \text{ mg/L}$. Somado a isso, o valor médio encontrado é baixo quando comparados com a concentração de SSV em reatores de mistura completa e biomassa suspensa, como em sistema de lodos ativados (METCALF; EDDY, 2003).

5.3.3 pH e Alcalinidade

O pH do afluente apresentou pequena variação durante todo o experimento, com valor médio de $7,4 \pm 0,1$. A Figura 5.5 retrata um perfil da variação de pH (afluente e efluente) ao longo da operação do sistema. Com relação ao pH do efluente, esse apresentou uma maior variação ao longo das fases testadas. Na Fase I, obteve-se pH médio de $8,3 \pm 0,1$, enquanto as demais Fases esse parâmetro se manteve abaixo 8,0. Vale ressaltar que, em todas as fases, o pH manteve o desenvolvimento dos microrganismos heterotróficos aeróbios, dos nitrificantes e dos desnitrificantes (METCALF; EDDY, 2003; PARKER, 1975). Portanto, é possível afirmar que não houve interferência negativa do pH nas eficiências obtidas no sistema, uma vez que este parâmetro não variou de forma significativa para as diferentes condições de operação.

Com base nas cargas de N envolvidas no processo de nitrificação e desnitrificação, foi calculada e comparada com a alcalinidade efluente média observada. A Tabela 5.6 mostra o balanço de alcalinidade realizado nas oito fases. No processo de nitrificação, o consumo de alcalinidade é da ordem de 7,14g na forma de CaCO_3 por grama de N-NH_4^+ (METCALF; EDDY, 2003). Já no processo de desnitrificação ocorre uma produção de alcalinidade, na ordem de 50% (METCALF; EDDY, 2003). Isto é: cada mg N-NO_3^- reduzido à N_2 gasoso produz 3,57mg de alcalinidade na forma de CaCO_3 (PARKER, 1975).

Figura 5.5 – Valores médios de pH afluente (□) e efluente (○) obtidos em cada fase de operação no sistema



Fonte: Autor

Observando a Tabela 5.5, nota-se que a que a alcalinidade fornecida na alimentação do reator seria suficiente para realizar o processo convencional de nitrificação em todas

as Fases testadas, a exceção da Fase III. Percebe-se que nesta fase, a eficiência de nitrificação foi elevada, enquanto a de desnitrificação foi baixa (Tabela 5.3). Por consequência, houve um excesso de alcalinidade consumido e baixa produção na etapa seguinte, proporcionando um déficit teórico na alcalinidade efluente. Tal condição corrobora o argumento de que, na Fase III, a zona anóxica não conseguiu se formada efetivamente.

Tabela 5.5 – Valores teóricos e reais da alcalinidade média obtida em cada fase do experimento (expresso em mgCaCO₃/L)

Fase	Alcalinidade afluente	Consumo teórico na nitrificação	Produção teórica na desnitrificação	Alcalinidade efluente teórica	Alcalinidade efluente real
I	169 ± 10	239 ± 6	105 ± 5	34 ± 14	222 ± 13
II	170 ± 11	236 ± 6	96 ± 3	29 ± 12	149 ± 16
III	159 ± 9	240 ± 8	70 ± 16	-10 ± 18	117 ± 13
IV	169 ± 3	215 ± 7	90 ± 4	44 ± 6	60 ± 14
V	162 ± 8	215 ± 19	80 ± 12	27 ± 4	128 ± 7
VI	177 ± 11	224 ± 14	88 ± 11	41 ± 8	128 ± 2
VII	165 ± 3	238 ± 7	92 ± 6	19 ± 4	126 ± 4
VIII	163 ± 3	237 ± 2	90 ± 3	16 ± 3	129 ± 4

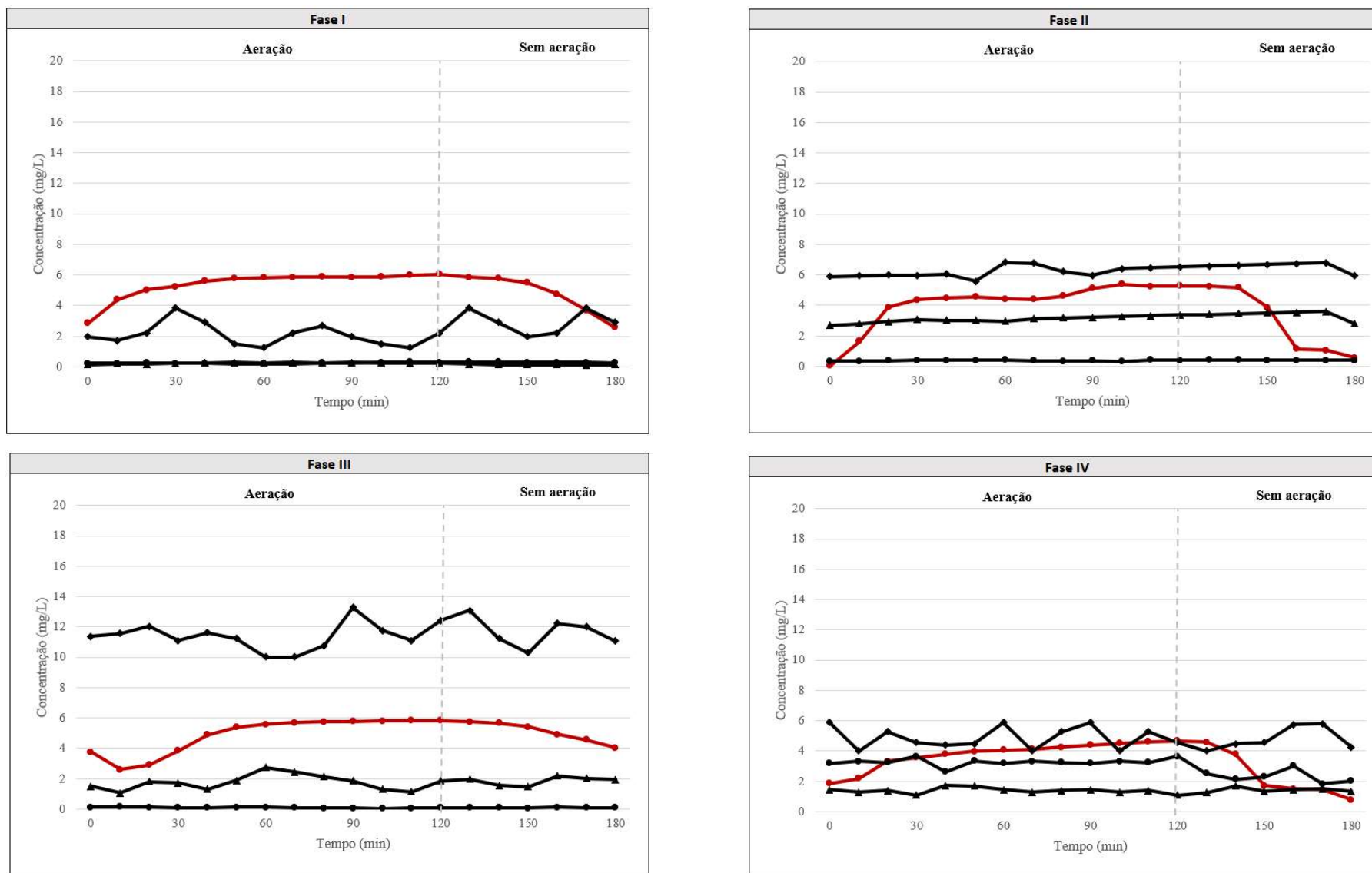
Fonte: Autor

Comparando o balanço final entre as alcalinidades efluentes, pode-se perceber uma desigualdade entre o valor teórico e o real em todas as fases. Essa diferença obtida sugere que podem ter ocorrido processos paralelos ao convencional, como a remoção por via curta através do nitrito e ANAMMOX. A rota via ANAMMOX possibilita apresenta que a nitrificação/desnitrificação ocorra mesmo com concentração de OD entre 2,3 e 2,4 mg/L (ALVES et al., 2018; WEN et al., 2017). Bagchi et al., (2010) estudaram os efeitos da alcalinidade na remoção de amônia por via curta. Os autores observaram que a remoção máxima de N-NH₄⁺ (117,3mg/L) correspondeu ao consumo de alcalinidade ordem de 3,6g na forma de CaCO₃ por grama de N-NH₄⁺.

5.3.4 Perfis Temporais

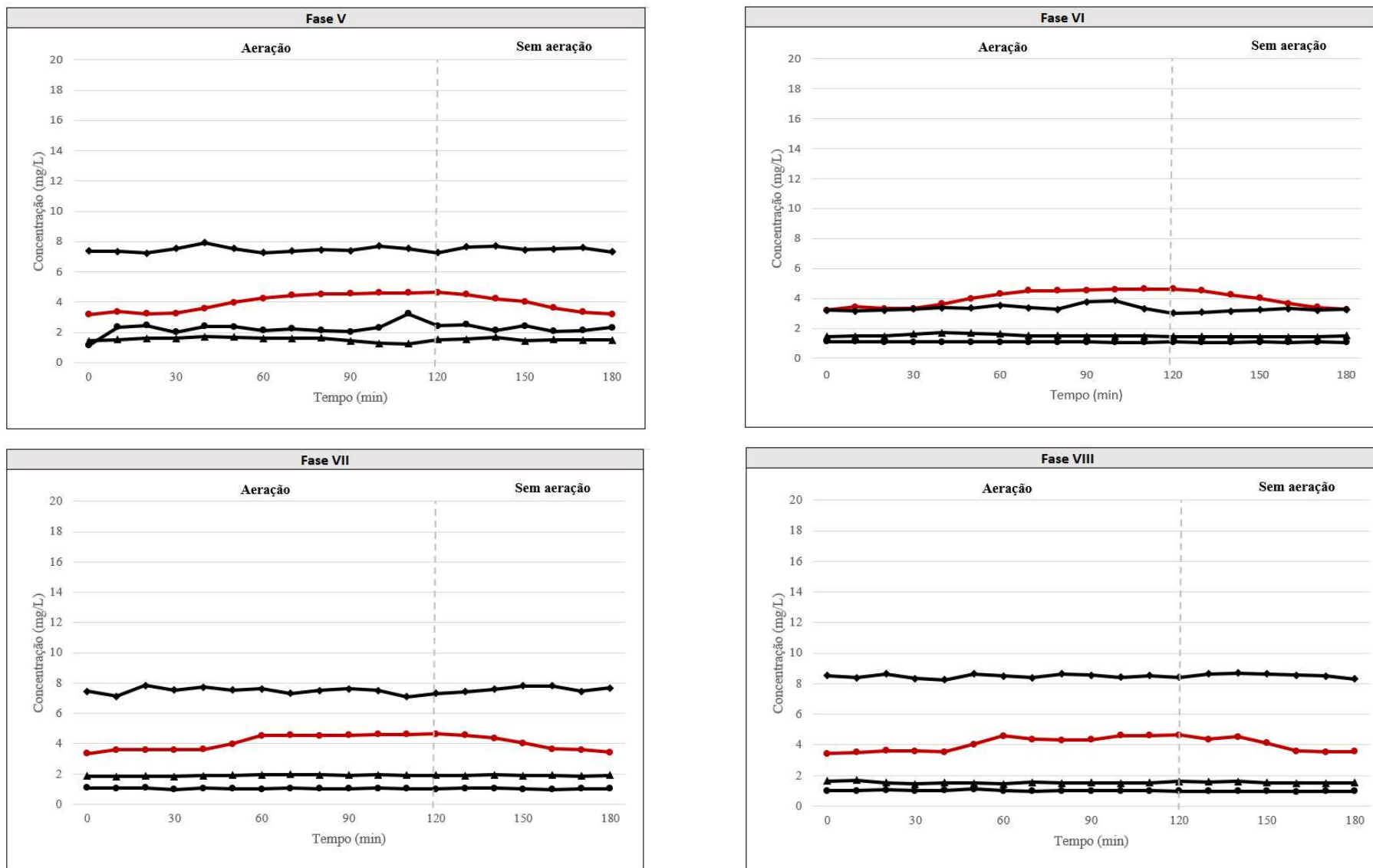
Para uma melhor análise da conversão de nitrogênio no sistema, foram realizados perfis temporais realizado perfis temporais para cada condição experimental, verificando a variabilidade dos compostos nitrogenados no efluente durante um ciclo de aeração e não aeração. Os resultados obtidos encontram-se ilustrados na Figura 5.6.

Figura 5.6 – Perfil temporal das Fases de operação. N-NH₄⁺ (●), N-NO₂⁻ (▲) NO₃⁻ (◆) e OD (●)



Fonte: Autor

Figura 5.6 – Perfil temporal das Fases de operação. N-NH₄⁺ (●), N-NO₂⁻ (▲) NO₃⁻ (◆) e OD (●) (CONTINUAÇÃO)



Fonte: Autor

No início do período de aeração, foi observado um rápido aumento na concentração de OD nas Fases I e II, atingindo uma concentração média de OD, respectivamente, de $5,18 \pm 1,06$ e $3,71$ mgO_2/L . O máximo valor de concentração de OD foi obtido na Fase I ($6,04 \pm 0,01$ mgO_2/L). Após o pico, o reator manteve essa concentração até o final do período de aeração para ambas as Fases.

No entanto, quando a aeração foi desligada, a concentração de OD diminuiu bruscamente nos primeiros 30 minutos nas Fases I, II e IV, indicando a presença de um período anóxica/anaeróbico durante os ciclos. A Fase II foi que teve a maior diferença entre o pico máximo e mínimo de concentração de OD ($1,26$ mgO_2/L). As Fases V, VII, VII e VIII não apresentaram mudanças repentinas de concentração de OD em relação aos períodos de operação. Em média, a concentração de OD nestas fases foi na ordem de $4,02 \pm 0,05$.

Apesar das variações de OD, os processos simultâneos de remoção não variariam de acordo com os períodos de aeração ON/OFF, indicando que a nitrificação e a desnitrificação ocorreram simultaneamente no sistema. Os microrganismos crescem no material suporte, e influenciando pela presença de OD, favorecem a nitrificação do efluente.

Porém, na parte interna do meio de suporte, a concentração de OD no meio líquido tende a diminuir devido ao consumo de microrganismos aeróbios, favorecendo o desenvolvimento de microrganismos desnitrificantes no interior da espuma, devido à baixa concentração de OD e à disponibilidade de N-NO_2^- e N-NO_3^- anteriormente produzidos (HE; XUE; WANG, 2009; MOURA et al., 2018b).

Pode-se perceber também que não houve picos de concentração dos compostos nitrogenados e grandes oscilações de concentração de OD ao longo do ciclo de aeração. Comparando com os perfis obtidos por Moura et al., (2018b), percebe-se que os resultados foram semelhantes, porém, sem que a concentração de OD se igualasse a zero. Tal constatação é importante pois percebe-se que a não recirculação do sistema não interferiu na mistura do reator. No processo SND, é necessário a ocorrência de uma zona anóxica para que a etapa de desnitrificação ocorra. Apesar da concentração de OD não ter oscilado, presume-se que a ausência da recirculação do efluente e de mecanismos de agitação no sistema promoveu a existência de condições anóxicas no interior do material suporte, tendo o reator permanecido misturado pelos momentos de aeração, não afetando, portanto, as eficiências obtidas ao longo do ciclo para as condições testadas. Esta mesma condição foi obtida por

Oliveira (2019), onde mesmo o sistema ter sido operado sem recirculação, não foi observado grandes oscilações de concentração de OD.

5.3.4 Análise estatística

A Tabela 5.6 apresenta os coeficientes de análise de regressão múltipla obtidas no estudo. Os resultados foram validados através da análise de variância ANOVA, com um nível de significância de 5% ($p < 0,05$), de acordo com o teste da razão F ($F_{cal} > F_{tab}$).

Tabela 5.6 – Efeito do diâmetro do material suporte e da porosidade no meio na eficiência de desnitrificação e remoção de NT

Fator	Graus de Liberdade	Valor do coeficiente	p-valor	Fcal	Ftab
Ef. Desnitrificação = $0,74 + 0,06 x_1 - 0,09 x_1 x_2$; $R^2 = 92,3\%$					
Média	1	0,7	0,0000	----	----
x1	1	0,06	0,0028	----	----
x2	1	0,03	0,0584	----	----
x1 . x2	1	-0,09	0,0007	----	----
Regressão	2	----	0,0016	30,0	5,79
Resíduos	5	----	----	----	----
Falta de Ajuste	2	----	0,1568	3,7	19,16
Erro Puro	3	----	----	----	----
Ef. Remoção NT = $0,71 + 0,08 x_1 - 0,08 x_1 x_2$; $R^2 = 86,13\%$					
Média	1	0,71	0,0000	----	----
x1	1	0,08	0,023	----	----
x2	1	0,01	0,7082	----	----
x1 . x2	1	-0,08	0,0224	----	----
Regressão	2	----	0,0071	15,5	5,79
Resíduos	5	----	----	----	----
Falta de Ajuste	2	----	0,6401	0,5	19,16
Erro Puro	3	----	----	----	----

Fonte: Autor

Para remoção de DQO e eficiência de nitrificação, os coeficientes determinados para os respectivos modelos não foram significativos, isto é, o nível descritivo encontrado foi inferior ao nível de significância admitida neste estudo ($p\text{-valor}_{\text{modelo}} > p\text{-valor}_{\text{Teórico}}$). Assim, foi possível afirmar que dentro da faixa estudada, não houve

interferência estatisticamente significativa do diâmetro do material suporte e da porosidade nas eficiências dessas respostas. De fato, pode-se observar um comportamento constante entre eficiências médias obtidas de remoção de DQO e de nitrificação, indiferentes as variações do diâmetro do material suporte e da porosidade do meio. Além de constatados elevadas eficiências em ambas respostas, pode-se observar ainda um baixo valor de desvio padrão desta eficiência entre as diferentes condições testadas. (Ef.média DQO = $83\pm 3\%$; Ef.média Nitrificação = $96\pm 4\%$). Como os modelos encontrados não foram significativos, os testes de regressão e de falta de ajuste não foram realizados em ambas respostas.

Quanto a eficiência de desnitrificação, o efeito linear do diâmetro do material suporte e de sua interação com a porosidade do meio foram significativos para a resposta observada. O efeito linear da porosidade apresentou p-valor imediatamente superior ao p-valor do modelo, sendo, assim, descartado do modelo. Considerando somente os coeficientes significativos, o modelo foi capaz de explicar 92% da variabilidade dos dados.

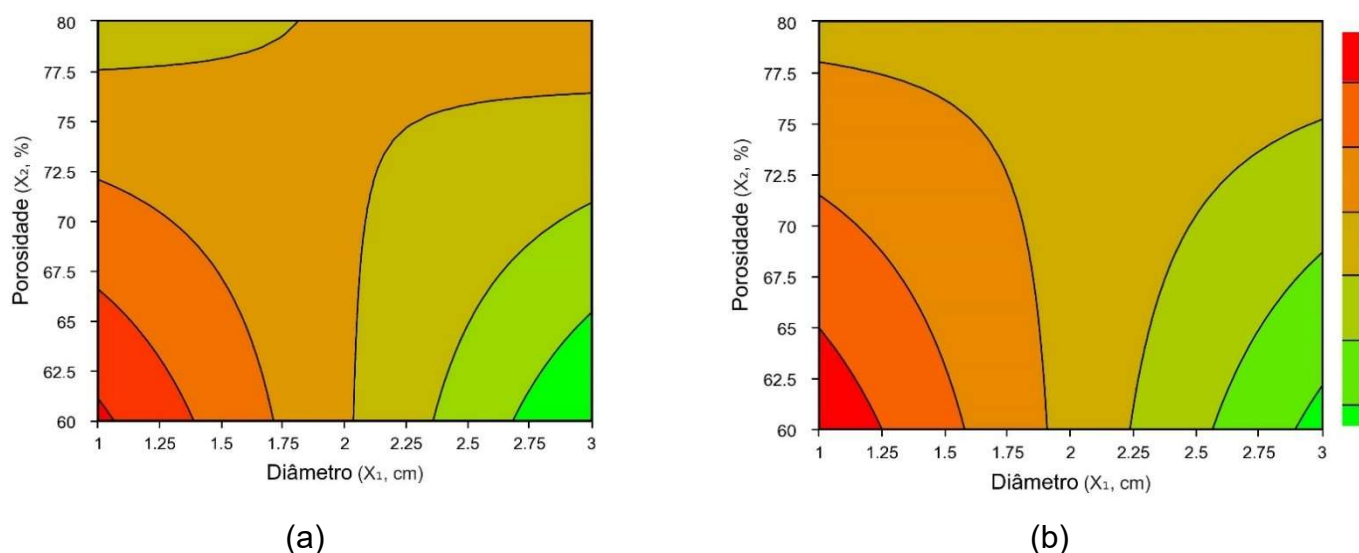
Para a remoção de NT, o efeito linear da porosidade também não afetou significativamente a resposta ($p = 0,782$), sofrendo somente os mesmos efeitos obtidos no processo da eficiência desnitrificação. O efeito linear da porosidade também foi descartado do modelo, por não ser significativo. Esse modelo explicou até 86,1% da variabilidade dos dados. Quando um modelo matemático apresenta R^2 acima de 70%, ele pode ser considerado adequado para projeções sobre as observações futuras (GRANATO et al., 2014).

De forma geral os modelos de regressão propostos para desnitrificação e remoção de TN foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$) e os resíduos seguiram uma distribuição normal. Somado a isso, o teste de falta de ajuste indicou que ambos modelos foram estatisticamente ajustados ($F_{cal} < F_{tab}$) não acusando falta de repetibilidade do processo. Pode-se assim afirmar, com nível de confiança de 95%, que ambos modelos podem ser utilizados ser usado para fins de previsão.

Analisando a relação entre fatores e respostas na Figura 5.7, observa-se que as melhores eficiências de desnitrificação e de remoção de NT foram obtidas quando o sistema foi conduzido com máximo diâmetro de material suporte e mínima porosidade. Portanto, como para eficiência de remoção de DQO e de eficiência de nitrificação a interferência dos fatores não foi significativo, apresentando eficiências médias elevadas para todas as condições testadas, pode-se concluir que, nesta experiência,

a condição ótima operacional foi obtida com diâmetro de material suporte igual a 3cm e com porosidade no sistema igual a 60%. Nestas condições, a eficiência de desnitrificação e de remoção de NT seriam, respectivamente, superiores a 85%.

Figura 5.7 – Gráfico de superfície de resposta para os efeitos do diâmetro do material suporte e da porosidade na eficiência de desnitrificação (a) e na eficiência de remoção de NT (b)



Fonte: Autor

Os resultados obtidos no presente trabalho se mostram promissores frente a outros reportados em literatura. Barana et. al (2013) estudaram o efeito do tempo de aeração para o tratamento de efluente de abatedouro após tratamento anaeróbico no SBRRIA. Aplicando porosidade de 75% e com diâmetro de material suporte igual a 2cm, os autores obtiveram uma melhor remoção de NT (62%) operando um sistema com recirculação de efluente e TDH elevado (24h).

Wosiack et al., (2015) aplicaram o SBRRIA para o tratamento de um efluente oriundo de uma indústria de ração animal. Utilizando um material suporte de diâmetro de 2,5cm e operando o sistema com TDH de 24h e com recirculação do efluente, os autores atingiram máxima remoção de NT igual a 80%), adotando porosidade de 67% no reator.

Silva et al., (2018) avaliaram o efeito do SBRRIA no pós-tratamento de um efluente anaeróbico, com concentração afluente de NT igual a 34mg/L. A melhor eficiência de remoção de nitrogênio, igual a 29%, ocorreu com o sistema operando com TDH de 12h, diâmetro de material suporte de 3cm, porosidade do meio igual a 82% e com recirculação do efluente. Com concentração de NT de 37,5mg/L, Moura et al., (2018b) atingiu a máxima eficiência de remoção de NT, igual a 89%, operando um reator

SBRRRIA com diâmetro de material suporte de 3cm, porosidade do meio de 52%, e recirculação de efluente na ordem de 3. Oliveira (OLIVEIRA, 2019) avaliou a eficiência do sistema no tratamento de efluente sintético, cujo a concentração de NT foi de 27mg/L. Com um sistema sem recirculação de efluente, o autor obteve uma máxima remoção de NT (80%) operando com um diâmetro de material suporte de 2,5cm e porosidade do meio de 65%.

O estudo, portanto, se mostra importante, já que as variáveis foram um fator significativo para a eficiência de remoção de nitrogênio. O diâmetro do material suporte, bem como a quantidade deste material no sistema – expresso pela porosidade do meio – além de influenciar nas respostas, impacta nos custos operacionais do sistema. Adotado de forma empírica por outros autores que utilizaram o SBRRRIA, a otimização inédita feita neste trabalho para essas duas variáveis tonam-se fundamental e corroboram para o contínuo desenvolvimento deste sistema.

5.4 CONCLUSÃO

A aplicação do reator SBRIA provou ser eficiente na remoção de carga orgânica e de nitrogênio total de efluente sintético com características semelhantes a efluente doméstico. As eficiências remoção de carga orgânica e de nitrificação permaneceram superiores, respectivamente, a 80% e 90% em todas as fases, independentemente das diferentes condições testadas. Já a remoção de nitrogênio total atingiu valor máximo de 87,5%, quando o sistema operou com diâmetro de material suporte de 3cm e porosidade de 60%. O efeito do aumento do diâmetro do material suporte atrelado à redução da porosidade foi positivo sob a eficiência de desnitrificação, favorecendo a existência de zona anóxica no interior da espuma e, por consequência, gerando efluente com baixas concentrações de NO_3 .

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo geral desta pesquisa foi investigar a variação do diâmetro do material suporte e da porosidade do meio na remoção de matéria orgânica e nitrogênio num reator de leito estruturado, submetido à aeração intermitente no tratamento de um efluente sintético com características semelhantes ao esgoto sanitário. A partir dos resultados obtidos, foi possível concluir que:

- a. O nível de água e de vazão de ar influenciam no comportamento e na transferência de oxigênio em um reator de leito estruturado. Sob as faixas estudadas, pode-se estabelecer uma condição ótima de nível de água igual a 40cm. e vazão de ar igual a 5L/min. Porém, o teste de regressão e de falta de ajuste F, indicou que este resultado, apesar de significativo, não deve ser utilizado para futuras projeções, necessitando-se que as variáveis sejam abordadas dentro de outra faixa de operação, para que tais conclusões obtidas neste estudo possam ser preditivas.
- b. Na operação do reator SBRIA no tratamento de efluente sintético, não houve picos de concentração dos compostos nitrogenados e grandes oscilações de concentração de OD ao longo do ciclo de aeração. Somado a isto, a concentração de OD não zerou durante nenhuma fase testada, mesmo nos períodos de não suspensão. Tal constatação é importante pois percebe-se que a não recirculação do sistema não interferiu na mistura do reator. Apesar da concentração de OD não ter oscilado, presume-se que a ausência da recirculação do efluente e de mecanismos de agitação no sistema promoveu a existência de condições anóxicas no interior do material suporte, tendo o reator permanecido misturado pelos momentos de aeração, não afetando, portanto, as eficiências obtidas ao longo do ciclo para as condições testadas.
- c. A condição operacional ótima foi obtida quando o sistema operou com um diâmetro do material suporte igual a 3,0cm e porosidade do meio de 60%. Portanto, este trabalho corrobora com outros autores que utilizaram esta tecnologia como uma alternativa mais eficiente para o tratamento de matéria orgânica com remoção de nitrogênio.

REFERÊNCIAS

- AIYUK, S. et al. Removal of carbon and nutrients from domestic wastewater using a low investment, integrated treatment concept. **Water Research**, v. 38, n. 13, p. 3031–3042, 2004.
- ALEXOPOULOS, E. C. Introduction to multivariate regression analysis. **Hippokratia**, v. 14, p. 23–28, 2010.
- ALVES, C. F. et al. Remoção biológica de nitrogênio em águas residuárias: uma revisão dos processos convencionais aos processos modernos. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 9, n. 3, p. 174–187, 2018.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22nd. ed. New York, NY: American Water Works Assn, 2012.
- AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS. **Measurement of Oxygen Transfer in Clean Water**. New York, NY: American Society of Civil Engineers, 1993.
- ASANO, T. et al. **Water Reuse Issues, Technologies, and Applications**. New York, NY: 2007. v. 73
- ASHLEY, K. I. A. N.; ASHLEY, K. I. **Comparative analysis of oxygen transfer in full lift and downflow bubble contact hypolimnetic aerators**. Vancouver, University of British Columbia, 2002.
- ASHLEY, K. I.; MAVINIC, D. S.; HALL, K. J. Effect of orifice diameter, depth of air injection, and air flow rate on oxygen transfer in a pilot-scale, full lift, hypolimnetic aerator. A paper submitted to the Journal of Environmental Engineering and Science. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 36, n. 1, p. 137–147, 2009.
- ASTRID, A. et al. Anaerobic oxidation of Ammonium as a biologically mediated process. **American Society for Microbiology**, v. 61, n. 4, p. 1246–1251, 1995.
- BAGCHI, S.; BISWAS, R.; NANDY, T. Alkalinity and dissolved oxygen as controlling parameters for ammonia removal through partial nitrification and ANAMMOX in a single-stage bioreactor. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 37, n. 8, p. 871–876, ago. 2010.
- BANGDIWALA, S. I. Understanding significance and p-values. **Nepal Journal of Epidemiology**, v. 6, n. 1, p. 522–24, 31 mar. 2016.
- BARANA, A. C. et al. Nitrogen and organic matter removal in an intermittently aerated fixed-bed reactor for post-treatment of anaerobic effluent from a slaughterhouse wastewater treatment plant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 453–459, 2013.
- BRASIL. **Altera a Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007, que estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico, determinando a manutenção preventiva das redes de drenagem pluvial**. Brasília, Brasil, 2016.
- BUSSAB, W. O.; MORETTIN, P. A. **Estatística Básica**. 9. ed. São Paulo: Saraiva, 2017.
- CAO, Y. et al. The effect of dissolved oxygen concentration (DO) on oxygen diffusion and bacterial community structure in moving bed sequencing batch reactor (MBSBR). **Water Research**, v. 108, p. 86–94, 2017.

- CHEN, Z. et al. Oxygen mass transfer coefficient in bubble column slurry reactor with ultrafine suspended particles and neural network prediction. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, n. 3, p. 532–541, 2013.
- CHOO, K.-H.; STENSEL, H. D. Sequencing Batch Membrane Reactor Treatment: Nitrogen Removal and Membrane Fouling Evaluation. **Water Environment Research**, v. 72, n. 4, p. 490–498, jul. 2000.
- DANCKWERTS, P. V. Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 43, n. 6, p. 1460–1467, jun. 1951.
- DANGETI, P. **Statistics for Machine Learning: Techniques for exploring supervised, unsupervised, and reinforcement learning models with Python and R**. New York 2017.
- DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **Water Pollution Control Federation**, v. 33, n. 4, p. 356–365, 1961.
- DOBBINS, W. E. Mechanism of gas absorption by turbulent liquids. **Advances in Water Pollution Research**, v. 1, n. 1, p. 61–96, 1964.
- FAN, C.; KO, C. H.; WANG, W. S. An innovative modeling approach using Qual2K and HEC-RAS integration to assess the impact of tidal effect on River Water quality simulation. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 5, p. 1824–1832, 2009.
- GANG SU, X. **Linear regression analysis: Theory and computing**. Kansas: World Scientific Publishing Co., 2009.
- GARCÍA-ROBLEDO, E.; CORZO, A.; PAPASPYROU, S. A fast and direct spectrophotometric method for the sequential determination of nitrate and nitrite at low concentrations in small volumes. **Marine Chemistry**, v. 162, p. 30–36, 2014.
- GEE, C. S.; PFEFFER, J. T.; SUIDAN, M. T. Nitrosomonas and Nitrobacter interactions in biological nitrification. **Journal of Environmental Engineering**, v. 116, n. 1, p. 116: pp. 56-79, 1990.
- GONZALEZ, B. C. et al. The use of microsensors to study the role of the loading rate and surface velocity on the growth and the composition of nitrifying biofilms. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 8, p. 1607–1613, 2011.
- GRANATO, D. et al. Analytical strategy coupled with response surface methodology to maximize the extraction of antioxidants from ternary mixtures of green, yellow, and red teas (camellia sinensis var. sinensis). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 42, p. 10283–10296, 22 out. 2014.
- GUO, H.; METTAS, A. Design of Experiments and Data Analysis. **Annual RELIABILITY and MAINTAINABILITY Symposium**, p. 14, 2012.
- GUPTA, A. B.; GUPTA, S. K. Simultaneous carbon and nitrogen removal from high strength domestic wastewater in an aerobic RBC biofilm. **Water Research**, v. 35, n. 7, p. 1714–1722, 1999.
- HE, S. BING; XUE, G.; WANG, B. ZHEN. Factors affecting simultaneous nitrification and de-nitrification (SND) and its kinetics model in membrane bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 704–710, 2009.
- HELLINGA, C. et al. **The SHARON process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water**. Water Science and Technology. v. 22,

n. 9, p. 135–142, 1998.

HENZE, M. et al. **Wastewater treatment – biological and chemical processes, second ed. Springer**. Berlin: American Soc of Agronomy Inc, 1997. v. 26

HIGBIE, R. The rate of absorption of a pure gas into still liquid during short periods of exposure. **Transactions of the American Institute of Chemical Engineers**, p. 365–390, 1 jan. 1935.

HILL, W. J.; HUNTER, W. G. American Society for Quality A Review of Response Surface Methodology : A Literature Survey Linked references are available on JSTOR for this article : A Review of Response S R , eethod 1 : A Literature u. v. 8, n. 4, p. 571–590, 1966.

HIPPEN, A. et al. Aerobic deammonification: a new experience in the treatment of wastewaters. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 10, p. 111–120, 1997.

HOLMAN, J. B.; WAREHAM, D. G. COD, ammonia and dissolved oxygen time profiles in the simultaneous nitrification/denitrification process. **Biochemical Engineering Journal**, v. 22, n. 2, p. 125–133, 2005.

HRIBERNIK, A.; BAUMAN, M.; LOBNIK, A. Application of 2k factorial design in wastewater decolorization research. **19th IMEKO World Congress 2009**, v. 2, 2009.

HULTH, S. et al. Nitrogen removal in marine environments: Recent findings and future research challenges. **Marine Chemistry**, v. 94, n. 1–4, p. 125–145, 2005.

HUNTER, E. A.; MCNULTY, D. A.; BANKS, J. M. Statistical design and analysis of experiments in cheese technology. **LWT - Food Science and Technology**, v. 30, n. 2, p. 121–128, 1997.

INSTITUTO TRATA BRASIL. Ranking Do Saneamento Instituto Trata Brasil 2018. **GO Associados**, p. 1–118, 2018.

JETTEN, M. S. M. et al. The anaerobic oxidation of ammonium. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 22, n. 5, p. 421–437, dez. 1998.

JIANG, P.; STENSTROM, M. K. Oxygen transfer parameter estimation: Impact of methodology. **Journal of Environmental Engineering**, v. 138, n. 2, p. 137–142, fev. 2012.

JOO, H. S.; HIRAI, M.; SHODA, M. Characteristics of ammonium removal by heterotrophic nitrification-aerobic denitrification by *Alcaligenes faecalis* no. 4. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 100, n. 2, p. 184–191, 2005.

KOKUFUTA, E.; SHIMOHASHI, M.; NAKAMURA, I. Simultaneously occurring nitrification and denitrification under oxygen gradient by polyelectrolyte complex-coimmobilized *Nitrosomonas europaea* and *Paracoccus denitrificans* cells. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 31, n. 4, p. 382–384, 1988.

KUENEN, J. G. Anammox bacteria: From discovery to application. **Nature Reviews Microbiology**, v. 6, n. 4, p. 320–326, abr. 2008.

LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. Principles of Gas Absorption. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 16, n. 12, p. 1215–1220, dez. 1924.

LI, J. et al. Factors affecting simultaneous nitrification and denitrification in an SBBR treating domestic wastewater. **Frontiers of Environmental Science and Engineering in China**, v. 1, n. 2, p. 246–250, 2007.

LIM, J. W. et al. Nitrogen removal in moving bed sequencing batch reactor using polyurethane foam cubes of various sizes as carrier materials. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 21, p. 9876–9883, 2011.

MA, B. et al. Biological nitrogen removal from sewage via anammox: Recent advances. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 981–990, 1 jan. 2016.

MÄKELÄ, M. Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review. **Energy Conversion and Management**, v. 151, n. August, p. 630–640, 2017.

MALDONADO, J. G. G. et al. Effect of solid characteristics on hydrodynamic and mass transfer in a fixed bed reactor operating in co-current gas-liquid up flow. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 8, p. 1190–1200, 2008.

MASUDA, S.; WATANABE, Y.; ISHIGURO, M. Biofilm Properties and Simultaneous Nitrification and Denitrification in Aerobic Rotating Biological Contactors. **Water Science and Technology**, v. 23, n. 7–9, p. 1355–1363, abr. 1991.

MAVINIC, D. S.; BEWTRA, J. K. Efficiency of Diffused Aeration Systems in Wastewater Treatment. **Water Pollution Control Federation**, v. 48, n. 10, p. 2273–2283, 1976.

METCALF E EDDY et al. **Wastewater engineering : treatment and resource recovery**. 4. ed. New York, NY: McGraw-Hill, 2003.

MOHANTY, A.; YADAV, A. K.; ROY CHAUDHURY, G. Removal of nitrate nitrogen and chemical oxygen demand in upflow fixed bed reactor using heterotrophic microorganisms. **Journal of Cleaner Production**, v. 127, p. 573–578, 2016.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 9. ed. Arizona: Arizona State University, 2017.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied statistics and probability for engineers**. Wiley, 2010.

MOURA, R. B. DE. **Remoção de matéria orgânica e nitrogênio de esgoto sanitário em reator de leito estruturado submetido à aeração intermitente e recirculação do efluente**. São Carlos. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, São Carlos, USP, 2014.

MOURA, Rafael Brito. **Desempenho de um reator vertical de fluxo contínuo e leito estruturado com recirculação do efluente, submetido à aeração intermitente, na remoção de carbono e nitrogênio de um efluente sintético**. 2011. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, São Carlos. USP, 2011.

MOURA, R. B. et al. Hydrodynamic characteristics of a structured bed reactor subjected to recirculation and intermittent aeration (SBRRIA). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 2, p. 641–648, 2018a.

MOURA, R. B. et al. Carbon-nitrogen removal in a structured-bed reactor (SBRRIA) treating sewage: Operating conditions and metabolic perspectives. **Journal of Environmental Management**, v. 224, n. April, p. 19–28, 2018b.

MOURA, R. B.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. Nitrogen and carbon removal from synthetic wastewater in a vertical structured-bed reactor under

- intermittent aeration. **Journal of Environmental Management**, v. 98, n. 1, p. 163–167, 2012.
- MULDER, J. W.; KEMPEN, R. N-removal by Sharon. **Water Quality International**, v. 1997, p. 30–31, 1997.
- MUNCH, E. V; LANT, P.; KELLER, J. Simultaneous Nitrification and Denitrification in Bench-Scale Sequencing Batch Reactors. **Water Research**, v. 30, n. 2, p. 277–284, 1996.
- NARKIS, N.; REBHUN, M.; SHEINDORF, C. H. ScienceDirect.com - Water Research - Denitrification at various carbon to nitrogen ratios. **Water Research**, n. 1974, p. 2–7, 1979.
- NOTENBOOM, G. et al. **High rate treatment with SHARON process of waste water from solid waste digestion**. 2002
- OLIVEIRA, Eduardo Paniguel. **Efeito da vazão de ar e dos ciclos de aeração intermitente na remoção simultânea de carbono e nitrogênio em um reator de leito estruturado**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2019.
- PARKER, D. S. **Process Design Manual for Nitrogen Control**. 1. ed. Ohio: 1975.
- PÖPEL, H. **Aeration and gas transfer**. 1ª Ed. ed. Delft: Department of Civil Engineering - Delft University of Technology, 1976.
- REINO, C.; CARRERA, J. Low-strength wastewater treatment in an anammox UASB reactor: Effect of the liquid upflow velocity. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 217–225, 2017.
- RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. **Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 5, p. 406–411, 1986.
- ROBERTSON, L. A.; KUENEN, J. G.; KLEIJNTJENS, R. Aerobic denitrification and heterotrophic nitrification by *Thiosphaera pantotropha*. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 51, n. 4, p. 445, jul. 1985.
- RODRIGUES, E. C. Modelos de Regressão Linear Simples - Erro Puro e Falta de Ajuste. 2014.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. 1ª. ed. Campinas-SP: 2014.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 3ª. ed. Campinas-SP: 2014.
- SANTOS, C. E. D. et al. Influence of COD/N ratio and carbon source on nitrogen removal in a structured-bed reactor subjected to recirculation and intermittent aeration (SBRRIA). **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 519–524, 2016.
- SILVA, Bruno Garcia. **Efeitos do tempo de aeração no desempenho de reator de leito estruturado e aeração intermitente na remoção de matéria orgânica e nitrogênio de efluente de reator UASB**. 2016. Dissertação (Mestrado em Hidraulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, São Carlos. USP, 2016.

- SILVA, B. G.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. Effects of intermittent aeration periods on a structured-bed reactor continuously fed on the post-treatment of sewage anaerobic effluent. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 41, n. 8, p. 1115–1120, 2018.
- SNIS, S. N. DE I. SOBRE S. **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos**. 24. ed. Brasília: Secretaria Nacional de Saneamento – SNS, 2018.
- SNIS, S. N. DE S. **Diagnóstico de Serviços de Água e Esgoto - 2017**. 1. ed. Brasília: Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento, 2019.
- SPAGNI, A.; MARSILI-LIBELLI, S. Nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 2, p. 609–614, jan. 2009.
- SRIDHAR, R. et al. Influence of operating parameters on treatment of egg processing effluent by electrocoagulation process. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 6, p. 1619–1630, 23 maio 2014.
- STARK, H.; WOODS, J. **Probability, Statistics, and Random Processes for Engineers**. Birmingham: 2011.
- STROUS, M. et al. Missing lithotroph identified as new planctomycete. **Nature**, v. 400, n. 6743, p. 446–449, 29 jul. 1999.
- STROUS, M.; KUENEN, J. G.; JETTEN, M. S. M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 65, n. 7, p. 3248–3250, jul. 1999.
- SUSCHKA, J. Oxygenation in Aeration Tanks. **Water Pollution Control Federation**, v. 43, n. 1, p. 81–92, 1971.
- THIRD, K. A. et al. Enrichment of anammox from activated sludge and its application in the CANON process. **Microbial Ecology**, v. 49, n. 2, p. 236–244, fev. 2005.
- TSAO, H. S. J.; PATEL, M. H. An intuitive design pattern for sequentially estimating parameters of a 2k factorial experiment with active confounding avoidance and least treatment combinations. **Computers and Industrial Engineering**, v. 66, n. 3, p. 601–613, 2013.
- VAN DONGEN, U.; JETTEN, M. S. M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. **The SHARON®-Anammox® process for treatment of ammonium rich wastewater**. Water Science and Technology. 2001
- VAN KEMPEN, R. et al. **Overview: Full scale experience of the SHARON® process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering**. Water Science and Technology. 2001
- VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos - Volume 1. Coleção Princípios do Tratamento Biológico de Água**. Belo Horizonte: UFMG, 2014.
- WAKSMAN, S. A. Antibiotic substances: contribution of the microbiologist. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 48, n. 2, p. 35–40, 1946.
- WAN, C. et al. Aerobic denitrification by novel isolated strain using NO₂--N as nitrogen source. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 15, p. 7244–7248, 2011.

WANG, S. Y. et al. Nitrification-denitrification via nitrite for nitrogen removal from high nitrogen soybean wastewater with on-line fuzzy control. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 5–6, p. 121–127, 2004.

WEN, X. et al. Efficient simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) system equipped with a real-time dissolved oxygen (DO) intelligent control system and microbial community shifts of different substrate concentrations. **Water Research**, v. 119, p. 201–211, 2017.

WEST, P. W.; RAMACHANDRAN, T. P. introduced a specific and sensitive spot test for nitrate based on its reaction with a solution of chromotropic acid (x,8-dihydroxy-3,G- naphthalene disulfonic acid) in concentrated sulfuric acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 35, p. 317–324, 1966.

WOSIACK, P. A. et al. Removal of COD and nitrogen from animal food plant wastewater in an intermittently-aerated structured-bed reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 145–150, 2015.

WU, C. et al. Nitrification-denitrification via nitrite in SBR using real-time control strategy when treating domestic wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 36, n. 2, p. 87–92, 15 set. 2007.

YANG, X. P. et al. Isolation and nitrogen removal characteristics of an aerobic heterotrophic nitrifying-denitrifying bacterium, *Bacillus subtilis* A1. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 854–862, 2011.

YOO, H. et al. Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. **Water Research**, v. 33, n. 1, p. 145–154, jan. 1999.

ZHANG, Q. L. et al. The characteristics of a novel heterotrophic nitrification-aerobic denitrification bacterium, *Bacillus methylotrophicus* strain L7. **Bioresource Technology**, v. 108, p. 35–44, 2012.

ZHANG, Z.; BAIXIAOFENG. **Comparison about the three central composite designs with simulation**. Proceedings - International Conference on Advanced Computer Control, ICACC 2009. 2009

ZHANG, Z. J. et al. A two-step fed SBR for treating swine manure. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 4, p. 892–900, 2006.

ZHANG, Z.; LIU, S. **Hot topics and application trends of the anammox biotechnology: A review by bibliometric analysis**. Springer Plus Springer Open, 2014.