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

Alvaro Javier Moyano Salcedo

REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E MATERIAL ORGÂNICO VIA NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEA (NDS) EM BIORREATOR DE MEMBRANAS SUBMERSAS COM BIOFILME (BRMS-BF) PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS URBANAS SERVIDAS

Santo André
2018

Alvaro Javier Moyano Salcedo

REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E MATERIAL ORGÂNICO VIA NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEA (NDS) EM BIORREATOR DE MEMBRANAS SUBMERSAS COM BIOFILME (BRMS-BF) PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS URBAS SERVIDAS

Trabalho apresentado para qualificação de mestrado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal do ABC, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental com ênfase em Tecnologias Ambientais, sob orientação do Professor Dr. Eduardo Lucas Subtil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lucas Subtil

Santo André
2018

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Moyano Salcedo, Alvaro Javier
REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E MATERIAL ORGÂNICO VIA NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEA (NDS) EM BIORREATOR DE MEMBRANAS SUBMERSAS COM BIOFILME (BRMS-BF) PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS URBAS SERVIDAS / Alvaro Javier Moyano Salcedo. — 2018.

140 fls.:il.

Orientador: Eduardo Lucas Subtil Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC,
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Santo André, 2018.

Bioarreator de Membrana Submera. 2. Remoção de material orgânico e nitrogênio. 3. Analise Biologia Molecular associado ao ciclo do nitrogênio. 4. Fouling. I. Lucas Subtil, Eduardo. II. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, 2018.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 20 **de** Agosto **de 20**18**.**

Assinatura do autor: Alvaro Moyano S.

Assinatura do orientador:

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
pgcta@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Alvaro Javier Moyano Salcedo, realizada em 13 de junho de 2018:

Prof.(a) Dr.(a) **Eduardo Lucas Subtil** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Rodrigo de Freitas Bueno** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Flávio Rubens Lapolli** (Universidade Federal de Santa Catarina) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Tatiane Araujo de Jesus** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **José Carlos Mierzwa** (Universidade de São Paulo) – Membro Suplente

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Lucas Subtil, pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa, pela confiança, orientação, dedicação, ensinamentos e paciência;

Ao Programa de Parcerias para a Educação e Treinamento (PAEC) entre a Organização dos Estados Americanos (OEA) e o Grupo Coimbra de Universidades Brasileiras (GCUB), com o apoio da Divisão de Assuntos Educacionais do Ministério das Relações Exteriores do Brasil e Organização Pan-Americana da Saúde (OPAS/OMS) pela grande oportunidade.

À UFABC e ao programa de mestrado em Ciencia e Tecnologia Ambiental, aos professores, professionais dos diferentes laboratórios e colegas pela ajuda e conhecimentos compartilhados. A CAPES pelo auxílio financeiro da bolsa de mestrado;

A Rodrigo Papai pelo treinamento e uso do cromatografo de íons para as analises de nitrato e nitritos. A estagiaria Thamiris Bez pela ajuda nos diferentes analises e companhia;

Ao Centro Internacional de Referência em Reúso de Água – CIRRA-USP, na pessoa do Prof. Dr. Ivanildo Hespanhol pelo uso do espaço para instalação da unidade piloto e execução de análises, pela cordialidade no compartilhamento de conhecimento, ajuda e agradável convivência;

Ao departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – PHA-EPUSP, pela utilização do Laboratório de saneamento Prof. Dr. Lucas Nogueira Garcez para execução de análises;

Aos técnicos do laboratório de saneamento e do CIRRA, Fábio e Danilo que sempre estiveram dispostos a esclarecer dúvidas e auxiliar nas análises;

Ao colega Tiago Palladino pelas grandes e valiosas contribucoes nas analises de biologia molecular;

A professora Dra. Ana Pereira e o Dr. Rodolfo Sbrolini pelo uso do laboratirio da UFABC em São Bernanrdo para os analises e conserva das amostras de biologia molecular;

Ao Prof. Dr. Rodrigo de Freitas Bueno, Prof. Dr. Theo Syrto e Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli pelas valiosas contribuições na qualificação e versão final;

Às companheiras de mestrado Milena, Jamile e Bruna por todo apoio, companhia, ajuda e carinho;

Aos meus pais, Margoth e Alfonso. Agradeço a compreensão, apoio, incentivo e força sempre me dados com muito amor;

Aos meus amigos na Colombia, Alejandra, Lyda, Laura e Cristian, e meus amigos no Brasil, Walter, Vicky, Maria, Alejandra e demais bolsistas da OEA que ajudaram de forma direta ou indireta para a realização desse trabalho e nos momentos mais difíceis da minha vida em São Paulo.

Gratidão.

A mis sobrinos, Andrea, Margarita y Felipe, para que nunca paren de trabajar y creer que todo es posible con paciencia, amor y buena actitud.

RESUMO

O lançamento de águas urbanas servidas (AUS) sem tratamento causa problemas associados à saúde pública e à deterioração dos recursos hídricos. Neste contexto, os Biorreatores com Membranas Submersas (BRMS) e Biofilme (BRMS-BF), operados sob condições específicas para nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS), são uma opção viável para o tratamento de água AUS e seu potencial reúso. Este projeto de pesquisa teve como objetivos avaliar a remoção de nitrogênio via NDS, caracterizar o processo de *fouling* das membranas e identificar os principais microrganismos associados ao ciclo do nitrogênio em um sistema piloto BRMS-BF operado em diferentes concentrações de oxigênio dissolvido (OD) para o tratamento de AUS. O volume útil do reator foi de 156 L com módulo de 17 membranas (sintetizadas em fluoreto de vinilideno, PVDF) tipo placa plana de ultrafiltração de 0,1 μm. O material suporte foi de poliuretano (gel termoplástico). O efluente utilizado foi da residência estudantil e o restaurante universitário da Universidade de São Paulo. Foram propostas duas fases de operação com concentrações de OD acima de 2, e 0,8 mgO_2/L. Os valores de temperatura (T), Potencial de Redox (ORP), e pressão transmebranar (PTM) foram monitorados e os de pH, vazão (Q) e OD controlados, por meio de sensores. A aeração foi realizada controlando o fluxo através de rotação por meio de dois difusores de ar de 10 e 15 L/min. Os resultados para a fase I e II apresentaram os valores médios a seguir, respetivamente: T (24 e 23 °C), ORP (186 e -11 mV), PTM (0,02 e 0,04 bar), pH (6,9 e 6,7), Q (22 e 16 L/h), OD (2,2 e 0,9 mgO_2/L) e SST (5,7 e 5,6 g/L). A remoção de matéria orgânica (DQO e DBO_5 mg/L) e de turbidez foi maior de 96% e de 99%, respetivamente nas duas fases. A remoção de nitrogênio total foi de 33% para a Fase I e 74% na Fase II, apresentando melhoras na remoção a baixa concentração de OD. No entanto, a Fase II apresentou acúmulo de nitirto, que pode estar relacionado com a desnitrificação parcial, devido a ausência de carbono suficiente em presença de baixas concentrações de OD. As comindades de microrganismos observadas perteneceram principalmente ao filo Petrobacteria (abundância relativa > 70% na biomassa suspensa e o biofilme para a Fase I e II). O gênero *Nitrospira* foi o principal gênero identificado que influenciou o processo de oxidação de nitirito. Não foi encontrada diferença significativa entre os microrganismos presentes segundo o tipo de biomassa e a concentração de OD. Não houve uma redução significativa na permeabilidade das membranas, associada ao *fouling*, quando a concentração de OD foi reduzida para 0,9 mg/L. **PALAVRAS-CHAVE:** Biorreator de membrana submersa, tratamento de AUS, nitrificação e desnitrificação simultâneas, *fouling*.

ABSTRAC

Urban waters served (UWS) without any kind of treatment causes problems which are related to public health and hydric resources deterioration. In this context, the Submerged Membranes Bioreactor (MBRS) and Biofilm (MBRS-BF), operated under specific conditions for simultaneous nitrification-denitrification (SND), are a viable option for UWS treatment and their potential reuse. The aim of this project is to evaluate nitrogen removal via SND, characterize the process of *fouling* of the membranes and identify the main microorganisms related to nitrogen cycle in a MBRS-BF pilot-system which was operated on different concentrations of dissolved oxygen (DO) for UWS treatment. Reactor useful volume was 156 L with 17-membranes module - (synthesized in a Polyvinylidene Fluoride – PDVF) - 0,1 μm ultrafiltration flat-plate type. Support material was composed of polyurethane (thermoplastic gel). The used effluent has come as from student residence as USP's food court. Two operation-phases were proposed in which concentration was over 2, and 0,8 mgO_2/L. Temperatures values (T), Redox potential (ORP) and trasmembrane pressure(TMP) was monitored as well as pH, leakage (L) and DO was controlled by sensors. Aeration was carried out by controlling flow in rotation through two air diffusers with 10 e 15 L/min capacity. The results for phases I and II performed the following average values, respectively: T (24 and 23), ORP (186 and -11 mV), PTM (0,02 and 0,04 bar), pH (6,9 and 6,7), Q (22 and 16 L/h), OD (2,2 and 0,9 mgO_2/L) and SST (5,7 and 5,6 g/L). Organic matters removal (DQO and DBO_5 mg/L) and turbidity was bigger, by ranging from 96% to 99%, respectively, in both phases of this operation. Total nitrogen removal was 33% for Phase I and 74% of Phase II, by perfoming best efficiency in concentration of low OD (0,9mgO_2/L).However, phase II showed nitrite storage, which can be attributed to partial denitrification, due to absence of carbon enough in OD low concentrations. Observed microorganisms communities belonged to mainly Petrobacteria phylum (relative abundance > 70% in suspended biomass and biofilm for phases I and II). Nitrospira was the main genus found which influenced nitrite oxidation process. It was not found significant difference among these present microorganisms according to their biomass type and DO concentration. There were not any significant reduction on membranes permeability, related to *fouling*, when DO concentration was reduced to 0,9 mg/L.

KEYWORDS: Submerged membrane bioreactor, UWS treatment, simultaneous nitrification and denitrification, *fouling.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Biorreator con membrana externa BRME. 26
Figura 2. Bioreactor com membrana integrada o submergida BRMS.. 27
Figura 3. Processo de fouling de membranas em MBR..... 31
Figura 4. Representação esquemática das formas e das possíveis reações do material nitrogenado dentro da água urbana servida. 38
Figura 5. Diagrama do floco de lodo ativado mostrando as zonas aeróbia e anóxica.. 43
Figura 6. Fluxograma da unidade piloto, onde: S1 – sensor de nível; S2 – sensor de vazão de permeado; S3 – sensor de pressão; S4 – sensor de temperatura; S5 – sonda de oxigênio dissolvido; S6 – sensor de pH e; S7 - sensor de potencial Redox. 47
Figura 7. Tratamento Preliminar. 48
Figura 8. Sistema de membrana utilizado, onde: a) cassete de membranas; b) placa de membrana. 50
Figura 9. Caracteristicas fisicas do Material Suporte (mídia desidratada, hidratada em biofilme e hidratada com biofilme) utilizado no sistema MBRS-BF. 51
Figura 10. Método experimental para determinação da propensão relativa ao *fouling* para três frações de licor misto. Onde: R_{sob} é a resistência atribuída ao sobrenadante, R_{sol} é a resistência atribuída aos compostos solúveis, R_{col} é a resistência atribuída aos coloides, R_{ss} é a resistência atribuída aos sólidos em suspensão e R_{la} é a resistência atribuída ao lodo ativado e a soma de todas as anteriores. 54
Figura 11. Sistema de filtração utilizado para avaliar a propensão ao *fouling*, onde: 1 – filtrado; 2 – sistema de filtração; 3 – pressão; 4 – válvula seletora; 5 – entrada; 6 – saída; 7 – líquido de alimentação; 8 – reservatório. 55
Figura 12. Método de extração SPE_{sol} e $SPE_{lig.}$ 56
Figura 13. Extração de material suspenso aderido. 57
Figura 14. Série temporal da concentração de sólidos suspensos totais e voláteis (SST e SSV) no licor misto durante a fase I e II no sistema BRMS-BF. 70
Figura 15. Série temporal das médias diárias de concentração de oxigênio dissolvido no licor misto para a fases I no sistema BRMS-BF. 71
Figura 16**.** Séries temporais de DQO no afluente e efluente do BRMS-BF 77

Figura 17**.** Série temporal DBO_5 no afluente e efluente do BRMS-BF 77
Figura 18. Eficiência de remoção para DQO e DBO_5 durante todo o período de operação. 78
Figura 19. Valores obtidos de Fósforo total no afluente e efluente para a fase I e II de operação e eficiência de remoção no sistema BRMS-BF. 82
Figura 20. Porcentagem das vias de remoção de nitrogênio para as Fases I e II no sistema BRMS.BF. 87
Figura 21. Box-plot dos valores médios obtidos de NTK e N org. no afluente e efluente para a Fases I e II do sistema BRMS.BF. 89
Figura 22. Valores obtidos de Nitrogênio amoniacal no afluente e efluente para a Fase I e II no sistema BRMS-BF e eficiência de remoção. 90
Figura 23**.** Concentrações médias e eficiências de conversão de material nitrogenado para a Fase I e II no sistema BRMS-BF 93
Figura 24. Concentrações de NT no efluente do sistema BRMS-BF 95
Figura 25. Proximidade das comunidades microbianas nas amostras e réplicas no sistema BRMS-BF 99
Figura 26. Curva de rarefação da cobertura de sequenciamento para a riqueza familiar e de gênero das comunidades microbianas no sistema BRMS-BF 100
Figura 27. Índice alfa de diversidade microbiana no sistema BRMS-BF..... 101
Figura 28. Abundância relativa de filos identificadas no sistema BRMS-BF 102
Figura 29. Abundância relativa das famílias e gêneros identificados no sistema BRMS-BF 104
Figura 30. Série temporal das médias diárias de PTM (bar) e Vazão real (L/h) para a Fase I no sistema BRMS-BF. 110
Figura 31. Série temporal das médias diárias de Fluxo a 20°C (L/h.m²) e Permeabilidade a 20°C (L/m².h.bar) para a Fase I no sistema BRMS-BF. 111
Figura 32. Série temporal das médias diárias de PTM e Fluxo a 20°C nas Fases I e II. 112
Figura 33. Índice de *fouling* (FI_{30}) para a Fase I e II no sistema BRMS-BF 113
Figura 34.Valores médios de resistência atribuída ao licor misto e suas frações. 114
Figura 35. Valores médios de Carboidratos em SPE solúvel e ligado para as Fases I e II..... 117
Figura 36. Valores médios de proteínas em SPE solúvel e ligado para as Fases I e II..... 117
Figura 37. Valores médios de COT em SPE solúvel e ligado para as Fases I e II. 118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação de biorreatores com membrana submersa (BRMS) e de membrana externa (BRME)..... 27
Tabela 2. Reações bioquímicas e valores de Potencial Redox correspondentes..... 45
Tabela 3. Características da água urbana servida afluente..... 49
Tabela 4. Características do material suporte usado no sistema BRMS 52
Tabela 5. Programa de monitoramento do reator..... 63
Tabela 6. Condições de operação do sistema BRMS-BF 69
Tabela 7. Propriedades do licor misto no sistema BRMS-BF 73
Tabela 8. Valores de Turbidez, DQO e DBO_5 no afluente e efluente tratado pelo BRMS-BF e eficiência de remoção..... 76
Tabela 9. Concentração de Fosforo no afluente e efluente tratado pelo BRMS-BF e eficiência de remoção..... 81
Tabela 10. Valores médios de taxa especifica de consumo de amônio. 83
Tabela 11. Valores médios de taxa especifica de consumo de nitrato..... 85
Tabela 12. Remoção de nitrogênio via assimilação, NDS e valores médios de concentração de nitrogênio total no afluente e efluente no BRMS-BF 86
Tabela 13. Concentrações de nitrogênio amoniacal (mgN/L) no afluente e efluente do sistema BRMS-BF para a Fase I e II e eficiência de remoção..... 88
Tabela 14. Concentrações (mgN/L) de NTK, NO_3, NO_2 e Nitrogênio Total (NT) no afluente e efluente do sistema BRMS-BF para a Fase I e II..... 92
Tabela 15. Concentrações (mgN/L) Nitrogênio Total (NT) no afluente e efluente do sistema BRMS-BF para a Fase I e II e eficiência de remoção..... 95
Tabela 16. Variação de alcalinidade teórica causada pelo efeito dos processos de amonificação, nitrificação e desnitrificação no sistema BRMS-BF ($mgCaCO_3/L$) 97
Tabela 17. Valores médios de alcalinidade no afluente e fluente e variação observada experimentalmente pelo efeito dos processos de amonificação, nitrificação e desnitrificação no sistema BRMS-BF 97
Tabela 18. Valores obtidos de desempenho do sistema de membranas para a Fases I..... 109
Tabela 19. Valores obtidos de Carboidrato e proteína solúvel e ligado em SPE para a fase I. . 116

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

A/M: Relação alimento/microrganismo

Am: Área de membrana

ANOVA: Análise de variância

BOA: Bactérias oxidadoras de amônia

BON: Bactérias oxidadoras de nitrito

BRM: Biorreator de membrana

BRMS: Biorreator de membrana submersa

BRMS-BF: Biorreator de membrana submersa com Biofilme

C/N: Relação carbono/nitrogênio

CIRRA: Centro Internacional de Referência em Reúso de Água

CO_2: Dióxido de carbono

COT: Carbono orgânico total

ϱ: NTK na biomassa por massa de SSV no licor misto

DBO_5: Demanda biológica de oxigênio

DO: *Dissolved Oxygen*

DQO: Demanda química de oxigênio

e^-: Elétron

ETE: Estação de tratamento de efluentes

EUA: Estados unidos da América

H^+: Íon hidrogênio

H_2O: Água

J: Fluxo de permeado

J': Fluxo líquido

$J_{20°}$: Fluxo normalizado a 20°C

J_T: Fluxo na temperatura do processo

LAC: Lodos ativados convencional

LCT: Laboratório de Caracterização Tecnológica

mA: Miliampere

MBBR: *Moving Bed Biofilm Reactor*

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MF: Microfiltração

mV: Milivolts

N_2: Gás Nitrogênio

NaOH: Hidróxido de sódio

NDS: Nitrificação e desnitrificação simultânea

NH_3: Amônia

NH_4^+: Íon amônio

NO_2^-: Nitrito

NO_3^-: Nitrato

NT: Nitrogênio total

NTK: Nitrogênio total Kjeldahl

O_2: Gás oxigênio

OD: Oxigênio Dissolvido

P: Fósforo

$P_{20°}$: Permeabilidade normalizada a 20°C

PAST: Paleontological Statistics

pH: Potencial hidrogeniônico

PMS: Produtos microbianos solúveis

PTM: Pressão transmembrana

PVDF: Fluoreto de polivinilideno

Q_p: Vazão de permeado

R_{COL}: Resistência hidráulica atribuída aos coloides

RDR: Reator de disco rotativo

Redox: Potencial de óxido-redução

R_{LA}: Resistência hidráulica atribuída ao lodo ativado

RMSP: Região metropolitana de São Paulo

R_{SOB}: Resistência hidráulica atribuída ao sobrenadante

R_{SOL}: Resistência hidráulica atribuída aos solúveis

R_{SS}: Resistência hidráulica atribuída aos sólidos em suspensão

SMBR: *Submerged Membrane Bioreactor*

SMP: *Soluble Microbial Products*

SND: *Simultaneous Nitrification and Denitrification*

SPE: Substância polimérica extracelular

SPE_{lig}: Substância polimérica extracelular ligada

SPE_{sol}: Substância polimérica extracelular solúvel

SST: Sólidos suspensos totais

SSV: Sólidos suspensos voláteis

T: Temperatura

TDH: Tempo de detenção hidráulico

t_{off}: Tempo de relaxamento

t_{on}: Tempo de sucção de permeado

TRS: Tempo de retenção de sólidos

UC: Unidade de cor

UF: Ultrafiltração

UNT: Unidade nefelométrica de turbidez

USP: Universidade de São Paulo

Y_{obs}: Y observado

Δalc: Variação de alcalinidade

ΔDQO: Carga de DQO removida

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 19
2. HIPOTESES 22
3. OBJETIVOS 22
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 23
4.1. Tecnologia de biorreatores com membrana (BRM) 23
4.1.1. Descrição dos sistemas BRM 24
4.2. Tratamento biológico de águas urbanas servidas em BRM 29
4.3. "Fouling" da membrana em BRM 31
4.3.1. Caracterzação de *fouling* 34
4.3.2. Fluxo Crítico e Fluxo Sustentável em BRM 34
4.4. Tecnologia BRMS com biofilme (BRMS-BF) 36
4.5. Remoção biológica de nitrogênio: nitrificação e desnitrificação 38
4.5.1. Amonificação e assimilação 38
4.5.2. Nitrificação 39
4.5.3. Desnitrificação 39
4.5.4. Reações do material nitrogenado 40
4.5.4.1. Consumo de oxigênio 40
4.5.4.2. Variação da alcalinidade 41
4.5.5. Nitrificação e desnitrificação simultânea 42
5. MATERIAIS E MÉTODOS 46
5.1. Procedimento experimental e condições de operação 46
5.2. Unidade piloto de BRMS-BF 46
5.3. Efluente Utilizado 48
5.4. Módulo de Membranas 49
5.4.1. Limpeza química das membranas 50
5.5. Material suporte 51
5.6. Partida e aclimatação 52

5.7. Desempenho das membranas 52
5.8. Análise de *Fouling* 53
5.8.1. Contribuição das frações do licor misto para o *fouling* 53
5.8.2. Índice de *fouling* (FI_{30}):..... 55
5.8.3. Análise de Substâncias Poliméricas Extracelulares (SPE) 56
5.9. Analise de biologia molecular no sistema BRMS-BF..... 57
5.9.1. Coleta e conservação das amostras 57
5.9.2. Identificação Genotípica..... 58
5.10. Taxas de nitrificação e desnitrificação 60
5.10.1. Teste de Nitrificação 61
5.10.2. Teste de Desnitrificação..... 61
5.11. Balanço do material nitrogenado..... 62
5.12. Monitoramento do Sistema 62
5.13. Análise Estatística 66
6. RESULTADOS..... 67
6.1. Condições de operação, relação A/M, C:N:P, carga orgânica volumétrica e coeficiente de crescimento bacteriano (Yobs) no sistema BRMS-BF 67
6.1.1. Relação A/M, C:N:P, carga orgânica volumétrica e coeficiente de crescimento bacteriano (Yobs) no sistema BRMS-BF..... 72
6.2. Remoção de mataria orgânica e nitrogênio em diferente concentração de oxigênio dissolvido e principais comunidades microbiológicas envolvidas nesses processos de degradação no sistema BRMS-BF 75
6.2.1. Qualidade do Permeado: Remoção de Material Orgânico e Turbidez..... 75
6.3. Remoção de nutrientes: Fósforo Total 81
6.4. Remoção de Nitrogênio..... 83
6.4.1.1. Testes de nitrificação e desnitrificação e balanço do material nitrogenado no sistema BRMS-BF 83
6.4.1.2. NTK e suas frações de Nitrogênio amoniacal e orgânico no afluente e efluente do sistema BRMS-BF 86
6.4.1.3. Concentrações de Nitrato e Nitrito no afluente e efluente e remoção de nitrogênio total no sistema BRMS-BF 92

6.4.1.4. Variação da alcalinidade devido a amonificação, nitrificação e desnitrificação .. 96
6.5. Microrganismos envolvidos no processo de remoção de matéria orgânica e nitrogênio no sistema BRMS-BF 98
6.6. Influência da concentração de oxigênio dissolvido no processo de formação de *fouling* do sistema de membranas em BRMS-BF 108
6.6.1. Desempenho das membranas 108
6.6.2. Propensão ao Fouling 112
6.6.2.1. Índice de filtração (FI_{30}) 112
Figura 29. Índice de *fouling* (FI_{30}) para a Fase I e II no sistema BRMS-BF 113
6.6.3. Substâncias Poliméricas Extracelulares (SPE) 115
6.6.3.1. Carboidratos, Proteínas e COT em SPE solúvel e ligado 116
7. CONCLUSÕES 120
8. RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES À FUTUROS TRABALHOS 121
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS 122
10. ANEXOS 136

1. INTRODUÇÃO

Nos centros urbanos, o aumento contínuo da população e das atividades produtivas, gera expansão das grandes urbes, e assim, a impermeabilização do solo, perda de ecossistemas adjacentes, maior pressão sob o uso dos recursos hídricos, maior volume de água urbana servida, escassez de água associada à grandes demandas e à poluição dos mananciais por matéria orgânica, excesso de nutrientes, metais pesados e microrganismos patógenos. Esses problemas já são uma realidade em diversas regiões do Brasil, principalmente em grandes centros urbanos (SUBTIL *et al*., 2012).

A remoção de nitrogênio, é uns dos desafios mais importantes na atualidade. Devido as elevadas cargas de nutrientes apresentadas nas águas urbanas servidas e ao impacto que pode causar no ambiente, os mecanismos de regulação procuram cada vez mais que os padrões de qualidade de água e emissão sejam mais restritivos, o que faz que a remoção de nitrogênio deva ser alta dependendo da situação de lançamento ou reúso de água e, consequentemente, incluídas como pré-requisito nos projetos dos sistemas de tratamento de águas urbanas servidas.

Existem diferentes tratamentos convencionais para o tratamento de águas urbanas servidas. Entre os quais estão os tratamentos físicos, químicos e biológicos, eles podem variar de um tanque de decantação, e reatores de lodos ativados até sistemas de lagoas. No entanto, é importante analisar a sustentabilidade dessas tecnologias, a eficiência na remoção de contaminantes, a qualidade do efluente tratado, a possibilidade de recuperação e reúso de água e energia, a inversão econômica, e o uso de matérias primas e recursos, como por exemplo o gasto energético ou os materiais de construção e operação. Deve-se notar que a água urbana servida tem que ser tratada não como um resíduo, mas como uma fonte de água, nutrientes e energia já que permite a recuperação e reciclagem desses recursos e seu potencial reuso (MA *et al*., 2013A; MCCARTY *et al*., 2011). Neste sentido é necessária a proposição de novas tecnologias, a optimização de tecnologias existentes e a avaliação desses sistemas. Um processo que facilita o tratamento de água para reùso é a associação da tecnologia de separação por membranas ao processo convencional de lodos ativados. Este conjunto de processos é denominado biorreator com membrana submersa (BMRS).

Os BRMS são uma tecnologia competitiva para o tratamento biológico de águas urbanas servidas, principalmente quando há necessidade de reùso de água, elevada remoção de poluentes e se tem pequena área disponível, isto em relação com outras tecnologias, procurando otimizar alguns dos problemas dos sistemas convencionais. A tecnologia que integra a degradação biológica

de águas urbanas servidas com a filtração de membrana (CICEK *et al*., 1998), tem vantagens, como a alta eficiência na remoção global de nutrientes (nitrogênio e fósforo) (SUBTIL *et al*., 2012), e a alta retenção de sólidos suspensos e de compostos mais solúveis no biorreator, melhorando assim a qualidade do efluente (CHIEMCHAISRI *et al*., 1992). Também a redução do custo de tratamento do lodo, já que a biomassa fica retida na membrana (TECK *et al*., 2009), e a capacidade de operar com altos níveis de sólidos em suspenção, o que permite uma idade do lodo maior, e assim, a realização de processos de nitrificação (SARIOGLU *et al*., 2009). Além disso, as membranas promovem uma remoção elevada de organismos patogênicos, atingindo valores médios de remoção de 6 Logs para coliformes termotolerantes (SUBTIL *et al*., 2013) e 4 Logs para vírus (HAI *et al*., 2014).

Não entanto, o sistema BRMS tem desvantagens, como a maior necessidade de areação, já que a transferência de oxigênio é menor devido a elevada concentração de sólidos em suspensão, além da aeração das membranas para controle físico do *Fouling*, considerando que uma das principais limitações do processo de separação por membranas é formação de incrustações, o que tem como consequência a redução de fluxo de permeado, um alto consumo de energia e a necessidade de limpeza frequente das membranas o mesmo a substituição das mesmas. Isto gera um custo adicional devido ao gasto de energia (TECK *et al*. 2009).

Os BRMS podem ser integrados com os processos de remoção biológica de nitrogênio e fósforo. Para o caso do nitrogênio, convencionalmente sua remoção acontece em dois estágios, Nitrificação cuja condição ambiental requer oxigênio e Desnitrificação que sucede em um ambiente anoxico. Porém, esses processos podem ocorrer no mesmo reator através de um processo denominado nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS). A principal hipótese para a NDS é que o floco pode conter ambas as zonas, aeróbia e anóxica, de modo que ambos os processos de nitrificação e desnitrificação possam ser sustentados nos flocos presentes nos biorreatores. O oxigênio e os substratos dissolvidos que estão fora do floco se difundem para a zona aeróbia e, dependendo da concentração de oxigênio dissolvido (OD) no licor misto, o oxigênio pode se esgotar dentro do floco, não conseguindo penetrar em toda a sua profundidade. O nitrato produzido pela nitrificação na zona aeróbia consegue difundir-se para o interior da zona anóxica, juntamente com a matéria orgânica remanescente, de modo que a desnitrificação possa ocorrer no interior do floco (SUBTIL *et al*., 2013). O processo de NDS constitui um método adequado para a eliminação de nitrogênio devido a sua alta eficiência de remoção, uma alta estabilidade e confiabilidade, um

fácil controle do processo, as baixas necessidades de espaço e o baixo custo (METCALF e EDDY, 2016).

Neste contexto, a concentração de OD pode influenciar a remoção de nitrogênio via NDS e os processos de formação de *fouling*, uma vez que a maior concentração de sólidos suspensos no biorreator, menor concentração de OD, o que favorece os processos de remoção de nitrogênio, mas pode aumentar a propensão a formação de *fouling* que vai afetar o processo de filtração das membranas. Entretanto, existem novos métodos avaliados para a optimização do sistema BRMS, como a introdução de um material suporte para a formação de biofilme proposta no sistema BRMS-BF, que tem apresentado melhoria dos processos biológicos e da limpeza da membrana (SUBTIL *et al*., 2012; HOCAOGLU *et al.*, 2011; LEIKNES Y ØDEGAARD, 2001, 2007; LEE *et al.*, (2001), GARRIDO *et al*., (2002), TEJERO E CUEVAS, 2002). A degradação biológica é melhorada pela presença de material suspenso, no licor misto, e aderido, ao material suporte, que pode favorecer o crescimento de baterias especificas aos processos do ciclo do nitrogênio, e porém, aumentar a eliminação desse nutriente. No caso do *fouling,* devido a que parte das substancias poliméricas extracelulares (EPS), que ficam retidas nas membranas, poderiam estar aderidas a esse material suporte reduzindo sua concentração no licor misto, o que pode reduzir a formação de *fouling* (YUNLONG *et al*., 2015).

Neste cenário, para avaliar a otimização de um sistema BRMS-BF é importante ver o comportamento da remoção de nitrogênio e da filtração da membrana, tendo em conta o impacto de operar o sistema em diferentes concentrações de OD, assim, como o tipo de material suporte usado. Neste último caso, Bio Contact – N (BCN) (Nisshinbo Chemical Inc.) cuja composição é poliuretano (gel termoplástico) com elevada capacidade de absorção de água, è um tipo de material suporte concebido para melhorar os processos de remoção de nitrogênio e reduzir a formação de *fouling*. Também é importante identificar as diferenças nas comunidades bacterianas no material suspenso e aderido, já que essas diferenças vão a mostrar as bactérias especificas que potencialmente poderiam estar melhorando a conversão do material nitrogenado.

Embora a proposta BRMS-BF ainda se está desenvolvendo, a geração de conhecimento e avaliação destes sistemas podem contribuir para que isso seja possível. Neste contexto, a pesquisa e o desenvolvimento destes sistemas BRMS-BF são necessários, considerando todos os aspectos a serem estudados, e a contribuição desse trabalho para sua aplicação prática a grande escala.

2. HIPOTESES

A diminuição de OD pode melhorar os processos de NDS, influenciando a remoção de matéria orgânica e nitrogênio total,

A diminuição de OD pode favorecer os processos de formação de fouling afetando a filtração das membranas no sistema BRMS-BF.

A utilização de material suporte vai melhorar o crescimento de comunidade de BOA, BON e desnitrificantes e reduzir as sustâncias poliméricas extracelulares no licor misto em diferentes concentrações de OD.

3. OBJETIVOS

Esse trabalho teve por objetivo principal avaliar a remoção de nitrogênio e material orgânico via Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas (NDS) em diferentes concentrações de oxigênio dissolvido em uma unidade piloto de um Biorreator de Membranas Submersas com Biofilme (BRMS-BF) para o tratamento de água urbana servida. Os objetivos específicos foram:

- Avaliar o desenvolvimento do processo de NDS no sistema piloto em diferentes concentrações de OD e seu impacto na remoção de matéria orgânica, nitrogênio total e na perda de fluxo do sistema de membranas;
- Caracterizar compostos associados ao *fouling* do sistema de membranas para cada condição de operação;
- Identificar as principais bactérias (BOA, BON e desnitrificantes) envolvidas no processo de NDS na biomassa suspensa e aderida, em diferentes condições de OD.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Tecnologia de biorreatores com membrana (BRM)

Os biorreatores com membrana (BRM) podem ser definidos como sistemas em que se integram o uso de tratamentos biológicos com processos de separação por membrana, os mesmos, aplicados ao tratamento de águas urbanas servidas são uma alternativa eficiente e economicamente viável para fornecer efluentes de excelente qualidade (CICEK *et al*., 1998b; HOINKIS *et al*., 2012; SUBTIL *et al*., 2013; 2014).

As técnicas biológicas de tratamento de águas urbanas servidas têm sido utilizadas por mais de cem anos. De todos os processos que foram desenvolvidos para o tratamento de águas urbanas servidas, o sistema de lodos ativados convencional tem sido o mais difundido e aplicado.

Por sua parte, a tecnologia de membranas, inicialmente, foi usada apenas no tratamento ou dessalinização da água do mar, limitando o seu uso. O uso de membranas no tratamento de águas urbanas servidas é mais recente e tem sido usado em situações em que existem requisitos estritos de lançamento ou onde vai se destinar para algum uso a água tratada (MELINA *et al*., 2006; SANTOS *et al*., 2011).

Os principais fatores que têm limitado o desenvolvimento de tecnologia de membrana ter sido o alto custo de investimento e operação. No entanto, com o aparecimento de novos módulos de membrana menos dispendiosas e mais eficazes, e juntamente com o endurecimento dos requisitos de lançamento, a tecnologia de membrana recuperou interesse. São muitas as linhas de pesquisa, as avaliações a escala piloto e aplicações em grande escala (WEN *et al*.,2010; JUDD, 2011; ANDRADE *et al.*, 2012; SUBTIL *et al*., 2012; FEI-YUN et al., 2013; DING *et al*., 2013; KHAN *et al*., 2013; LIN *et al.*, 2013; YAO *et al*., 2013; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ *et al*., 2014; FAQIAN et al., 2015; CHUNKAI *et al*., 2017; XIAOYAN *et al*., 2017; GIORGIO *et al*., 2017).

Além disso, com o desenvolvimento de biomassa em suspensão e o desenho de reatores de biofilme de leito móvel (*Moving Bed Biofilm Reactor, MBBR*), foram combinados o sistema BRM e MBBR, resultando em um sistema híbrido conhecido como MBMBR ou BRM-BF (*Moving Bed Membrane Bioreactor ou Biofilm membrane reactor*), que combina o princípio de um reator MBBR com membranas de filtração no mesmo sistema. Os BRM-BF são caracterizados por serem sistemas mais robustos e compactos, onde são melhorados os problemas relacionados com o *fouling* das membranas e a qualidade do efluente tratado, principalmente na remoção de nutrientes (N e P)

(CHENG *et al*., 2010; IVANOVIC e LEIKNES, 2011; SUN *et al.*, 2015; CHUNKAI *et al*., 2017; CHAVALIT *et al*., 2017; XIAOYAN *et al*., 2017; YI *et al*., 2018).

Os usos atuais de biorreatores com membrana incluem o tratamento e a reutilização da água em comunidades e prédios e determinadas indústrias. No entanto existem várias áreas de aplicação que estão ainda em fase de desenvolvimento e requerem uma maior avaliação experimental, entre as quais estão, por exemplo, a eliminação biológica de nitratos, e justamente esses sistemas híbridos e sua aplicação para o tratamento de águas urbanas servidas com poluentes específicos de diferentes atividades.

4.1.1. Descrição dos sistemas BRM

Os biorreatores de membranas podem ser definidos como a combinação de dois processos básicos, degradação biológica e separação por membrana, num único processo onde os sólidos suspensos e os microrganismos responsáveis pelo biodegradação são separados da água tratada por uma unidade de filtração de membrana. Toda a biomassa está confinada dentro do sistema, levando à desinfecção da a. O sistema, também, proporciona um controle perfeito do tempo de residência dos microrganismos no reator (idade do lodo) (CARO, 2014).

Um aspecto que pode afetar o bom funcionamento do sistema é a limpeza periódica das membranas. Esta limpeza é feita por lavagem em contracorrente, lavagem química, ou ambos. Deve notar-se que a lavagem em contracorrente, também chamada lavagem convencional é frequente e periódica, enquanto a lavagem química é esporádica e depende do aumento da pressão transmebranar.

Os biorreatores de membrana estão constituídos por duas partes principais:

(1) A unidade biológica responsável pela degradação dos compostos presentes nas águas urbanas servidas, essa unidade é geralmente aeróbica e precisa do controle de alguns parâmetros importantes, como a taxa de aplicação de liquido por unidade de membrana (fluxo), a pressão transmebranar (PTM), pH, concentração de oxigênio dissolvido (OD), tempo de retenção de sólidos e tempo de detenção hidráulica, concentração de biomassa, fluxo e perda de carga através das membranas (Judd, 2011; Wen et al.,2010; Metcalf e Eddy, (2016). Os processos aeróbios simulam o processo natural de decomposição, com eficiência no tratamento de partículas finas em suspensão, tanque no qual a remoção da matéria orgânica é efetuada por reações bioquímicas, realizadas por microrganismos aeróbios (bactérias, protozoários, fungos, etc.). A base de todo o processo biológico é o contato efetivo entre esses organismos e o material orgânico contido nos

efluentes, de tal forma que esse possa ser utilizado como alimento pelos microrganismos. Os microrganismos convertem a matéria orgânica em gás carbónico, água e material celular (crescimento e reprodução dos microrganismos) (GONÇALVES, 2012).

(2) A membrana, que seria simplesmente, um material fino que permite que alguns componentes físicos ou químicos passem mais facilmente através dele que outros, quando é aplicada uma força através do mesmo (GONÇALVES, 2012). Assim, está encarregada de realizar a separação física ou química do licor misto, onde tem que ser controlada a permeabilidade, que é a relação entre o fluxo e a pressão transmebranar, e se pode afetar, geralmente, pela formação de depósitos, ou seja, ocorrência do *fouling*. Os processos de separação com membranas utilizam uma combinação das propriedades seletivas das membranas poliméricas (porosidade, distribuição de poros, tipo de material) com a força motriz aplicada ao processo (temperatura, pressão, concentração, potencial químico) para efetuar a separação. De entre os principais tipos de processos de separação com membranas podem-se destacar a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração, a osmose inversa, a electrodiálise e a pervaporação (JUDD *et al*., 2003; FANE A.G., 2001; BUNTNER D. et al., 2011; GONÇALVES, 2012). Na ultrafiltração (com tamanhos de poros de entre 0,1 μm -5 nm) apresentam-se elevadas taxas de eliminação de vírus e são razoavelmente boas no caso das substancias poliméricas extracelulares EPS, pelo que podem reter parcialmente a demanda biológica de oxigênio (DBO). Ainda que as pressões transmembranares sejam mais elevadas que na microfiltração, está gama de tamanhos de poros faz com que este sistema de filtração seja o mais adequado para o tratamento de águas urbanas servidas quando se combina com o tratamento biológico (BRINDLE *et al*., 1996; BUNTNER D. *et al*., 2011). Outra classificação importante faz-se de acordo com a geometria das membranas. Assim sendo, distingue-se entre: membranas cilíndricas (fibra oca ou tubular) e membranas planas (de placa ou espiral enrolada) (BUISSON *et al*., 1998; GHYOOT *et al*., 2000; GANDER *et al*., 2000). Em quanto a localização do modulo de membranas, geralmente existem dos principais tipos de MBR, com base na sua configuração são distinguidos:

- Biorreatores de membrana externa ou recirculação do biorreator: Esta configuração de biorreatores de membranas implica que o líquido misturado é recirculado do bioreactor para a unidade de membrana, que está localizado fora da unidade biológica. Nesses reatores, a força motriz é a pressão criada pela alta taxa de fluxo através da superfície da membrana (CICEK *et al* 1998; URBAIN *et al*., 1998). A figura 1 simplifica este tipo de configuração:

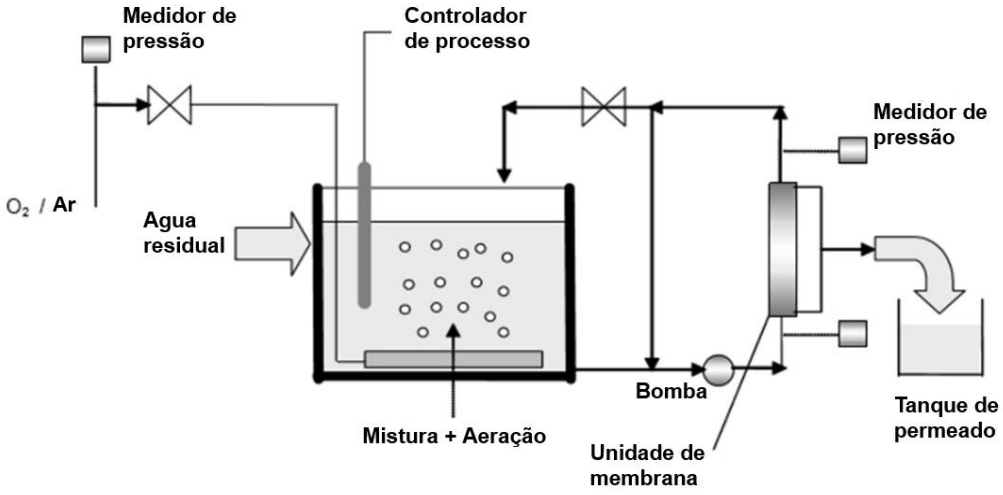


Figura 1. Biorreator con membrana externa BRME. Fonte: Adaptada de Cicek, (2003).

Biorreatores com membrana integrada ou submersa, onde a unidade de membrana que efetua a separação física está imersa no tanque biológico: Em biorreatores com membrana integrada ou submersa, a unidade de membrana que realiza a separação física, está imersa no tanque biológico. A força motriz através da membrana é conseguida pela pressurização do bioreactor ou criação de pressão negativa no lado do permeado da membrana (BUISSON *et al*., 1998; COTE *et al*.,1997; ROSENBERGER *et al*., 2002). A limpeza da membrana é realizada por meio de um retro lavagem com água e ar de permeado e, ocasionalmente, por lavagem em contracorrente com soluções químicas. Para fornecer o ar necessário para homogeneizar o licor misto do processo biológico, e para a limpeza da própria membrana, geralmente, é colocado um difusor de ar abaixo do modulo de membranas. Na Figura 2 se apresenta este tipo de configuração:

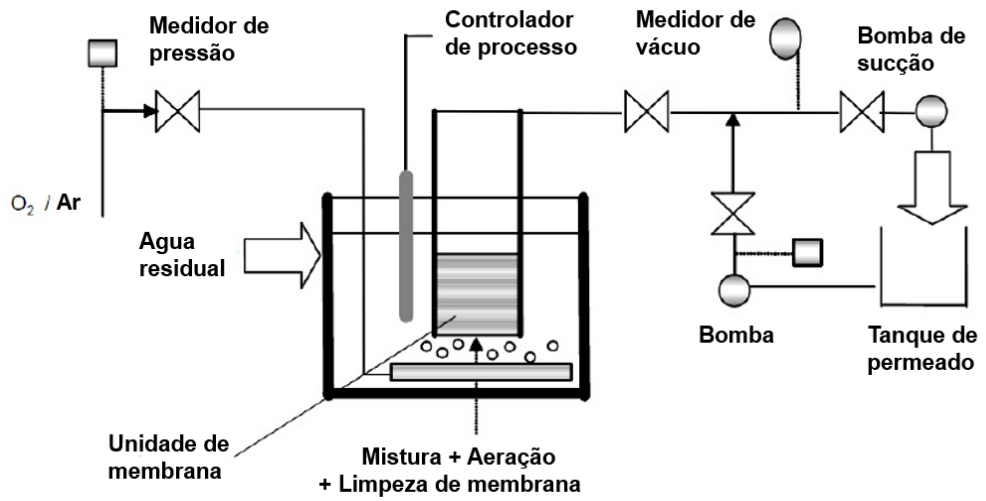


Figura 2. Bioreactor com membrana integrada o submergida BRMS. Fonte: Adaptada de Cicek, (2003).

Ambas configurações apresentam vantagens e desvantagens no controle e operação do sistema, na Tabela 1 são comparados diferentes parâmetros de operação para as duas configurações:

Tabela 1. Comparação de biorreatores com membrana submersa (BRMS) e de membrana externa (BRME)

BRMS	BRME
Custos de areação altos (90%)	Custos de areação baixos (20%)
Custos de bombeio baixos (10-30%)	Custos de bombeio altos (60-80%)
Fluxo baixo (menor compactação)	Fluxo alto (maior compactação)
Menor frequência de limpeza	Maior frequência de limpeza
Custos de operação mais baixos	Custos de operação mais altos
Inversão inicial forte	Inversão inicial menor

Fonte: Adaptada de Caro (2014).

Independentemente da configuração, algumas vantagens dos sistemas BRM são:

(1) Retenção eficaz de sólidos em suspensão e de compostos solúveis no bioreactor, o que proporção um efluente de alta qualidade (CHIEMCHAISRI *et al*., 1992).

(2) Permite um óptimo controle de reações biológicas e flexibilidade nas variações de carga hidráulica e orgânica no sistema.

(3) Com a utilização do modulo de membranas para a ultrafiltração existe retenção de bactérias e vírus, o que pode resultar num efluente de estéril (CICEK *et al*. 1998a).

(4) Permite a geração de bactérias de crescimento lento (bactérias nitrificantes, bactérias que degradam compostos complexos, etc.) (CICEK *et al.*, 2001).

(5) Pode operar-se em concentrações muito altas de sólidos, MLSS: entre 10 e 30 g MLSS / L, o que pode reduzir em 50% ou mais a superfície da planta, e, também, por ser capaz de operar com uma idade do lodo superior, pode ser reduzida num 40% a produção de lodo (CHAIZE HUYARD, 1991; ISHIDA *et al*., 1993; KRAUTH e STAAB, 1994; BOUILLOT, 1998;).

(6) Sem os problemas de sedimentação da biomassa no MBR, se pode realizar o processo de remoção de nutrientes (especialmente de nitrogênio) por meios biológicos num único passo, de modo que aumentando o tempo de residência celular no reator, se consegue a remoção de matéria orgânica biodegradável e a nitrificação do nitrogênio amoniacal. A recirculação para uma zona anóxica permite a realização do processo de desnitrificação. Assim, o permeado (água tratada) está isento de matéria orgânica e de nitrogênio.

(7) Uma grande vantagem da tecnologia de biorreatores de membrana é a possibilidade de reutilizar o efluente obtido. A utilização de um módulo de ultrafiltração com uma gama de tamanho de poros entre 0,005 e 0,100 μm pode melhorar a qualidade do efluente, evitando a presença de sólidos, matéria coloidal, bactérias e alguns vírus. Portanto, o efluente obtido de acordo com o uso final que se pretende dar, pode ser reutilizado diretamente ou utilizado como alimentação para um processo de electrodiálise reversível ou osmose reversa.

Por sua parte, algumas das limitações da tecnologia BRM são:

(1) Aspetos econômicos: os custos associados com a instalação, substituição de membranas, e o mesmo processo de tratamento, podem ser elevados. Especificamente o bombeio e arejamento são os custos operacionais mais relevantes. Por exemplo, estudos confirmam que o consumo de energia do BRM com membranas submersas é superior à de plantas convencionais (AREVALO *et al*., 2009).

(2) A possível acumulação no bioreactor de compostos inorgânicos filtráveis como os metais pesados, que em certas concentrações podem ser prejudiciais para a população bacteriana ou afetam a estrutura da membrana (CICEK *et al*., 1999a).

(3) Outro grande problema é o *fouling* ou a acumulação de sujidade biológica das membranas (LE-CLECH *et al*., 2006). Numerosos estudos concentram seus esforços para minimizar o *fouling* através da optimização das condições físico-químicas, ou proporcionando modificações de estrutura no desenho de equipamentos (BUER e CUMIN, 2010).

4.2. Tratamento biológico de águas urbanas servidas em BRM

O tratamento biológico consiste na degradação de matéria orgânica das águas urbanas servidas através da utilização de microrganismos. Para o tratamento biológico aeróbio, os microrganismos degradam substâncias orgânicas mediante processos oxidativos, assimilando-as como alimento e energia. Os microrganismos compõem uma massa ativa denominada lodo ativado (RENZ, 2015).

Nos sistemas convencionais quanto nos BRM, os processos de biodegradação são caracterizados por alguns parâmetros operacionais como: a carga orgânica mássica, o tempo de detenção de sólidos (TDS) e tempo de detenção hidráulica (TDH). A carga orgânica mássica (também conhecida como relação alimento/microrganismo, A/M) consiste na taxa em que o substrato é alimentado no biorreator (A em kg/s) em relação à massa de microrganismos (M em kg). É um parâmetro de grande importância no controle operacional do tratamento por lodos ativados, também utilizado no dimensionamento desse processo, uma vez que vai influenciar diretamente a capacidade do sistema BRM para degradar os poluentes orgânicos, está dada pela equação (HERNANDEZ, 2006; RENZ, 2015):

$$\frac{A}{M} = \frac{Q\ .\ So}{V\ .\ X} \qquad (1)$$

Onde, Q é a vazão do afluente (m^3/s), So a concentração de substrato na alimentação (DBO^5) (Kg/m^3), V = Volume reator (m^3) e X é Concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) no reator (Kg/m^3).

O aumento de X também influencia esse parâmetro, devido ao fato de existir um aumento de biomassa dentro do tanque, gerando, dessa forma, maior capacidade de recebimento de substrato e, conseqüentemente, beneficiando o aumento da quantidade de água urbana servida a tratar

(HERNANDEZ, 2006). Segundo a Norma ABNT-570 (NBR 12209/1992), a relação A/M deve ser encontrada entre 0,07 e 1,1 Kg DBO_5/Kg SSVTA.d.

O Tempo de detenção de sólidos (TDS) é um parâmetro de grande importância já que representa a biomassa no reator, e partir dele pode ser controlada sua concentração, podendo ser aumentada pela redução da massa de lodo decantada do sistema BRMS.

$$\text{TDS} = \frac{V \,.\, X}{W \,.\, Xu} \qquad (2)$$

Onde, V = Volume reator (m^3), X é Concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) no reator (Kg/m^3), W é a vazão de descarte (m^3/dia) e Xu é concentração de lodo descartado (kg/m^3).

Um valor elevado de TDS, até certo ponto, pode resultar em uma degradação mais eficiente. Se o TDS for reduzido para um valor do que o tempo médio de geração celular, a biomassa será totalmente arrastada do reator. Para os processos envolvendo BRMS, não há arrastre de biomassa, já que esta fica retida pela membrana, sendo desnecessária a etapa de decantação. Assim a equação 2 se reduz a equação 2.1, uma vez que a concentração de sólidos no reator é igual à concentração da porção retirada.

$$\text{TDS} = \frac{V}{W} \qquad (2.1)$$

O processo de Lodos Ativados convencional tem como valores de TDS entre 5 e 15 dias. Segundo a Norma ABNT 570, a TDS deve estar compreendida entre 2 e 40 dias.

O tempo de detenção hidráulica (TDH) é outro parâmetro fundamental para o projeto e operação de biorreatores. O TDH é a relação entre o volume do reator e a vazão do afluente.

$$\text{TDH} = \frac{V}{Q} \qquad (3)$$

Onde, V é o volume do reator ou tanque de aeração e Q é a vazão do afluente.

Normalmente, o custo de tratamento diminui com menores valores de TDH. No entanto, deve-se tomar cuidado ao usar TDH reduzidos, já que a capacidade de processamento em períodos de elevada carga orgânica diminui (RENZ, 2015). Além disso, a redução da TDH deve ser

compensada por um aumento na concentração de biomassa, de forma a produzir uma biodegradação eficiente (VIERO, 2006).

Por outra parte, o controle de sólidos em suspensão no tanque de Aeração (SSTA) é de grande importância já que representa a biomassa no reator e é um parâmetro selecionado no projeto para a operação do sistema BRMS. Segundo a Norma ABNT 570, a concentração de sólidos em suspensão no interior do tanque de aeração deve estar compreendida entre 1500 e 6000 mg/L (HERNANDEZ, 2006).

4.3. "Fouling" da membrana em BRM

O *fouling* da membrana de filtração é um dos maiores inconvenientes fundamentais da aplicação de processos com biorreatores de membrana (LE-CLECH *et al*., 2006). Os BRMS operam-se normalmente mantendo o fluxo constante evitando a acumulação de substâncias que causam o incrustamento das membranas, na superfície das mesmas. Como a velocidade de colmatação aumenta de forma, quase exponencial com o fluxo, prefere-se manter o fluxo abaixo do chamado fluxo crítico. Ainda assim, já se observou que as membranas tendem a incrustar-se progressivamente, mesmo operando com fluxos subcríticos. Isto é atribuído a precipitação de matéria inorgânica, a constrição do poro da membrana, ao bloqueio do poro e à formação de uma camada de partículas, coloidais e solutos na superfície da membrana, e o próprio envelhecimento da membrana (Figura 3) (RADJENOVIC *et al*., 2008; WEN *et al*., 2010; SUN *et al*., 2011). Têm sido feitos numerosos trabalhos de forma a investigar, modelizar e controlar o processo de *fouling*, mas dada a complexidade e heterogeneidade da biomassa envolvida no processo, torna-se o estudo do fenómeno de *fouling* uma tarefa difícil (Gonçalves, 2012).

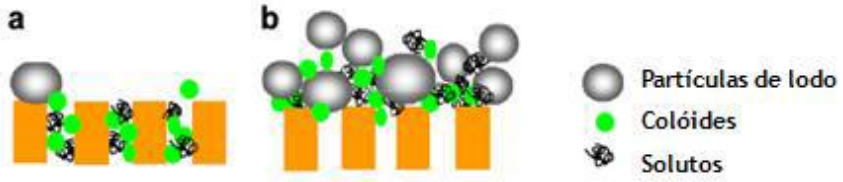


Figura 3. Processo de fouling de membranas em MBR. a) Bloqueio de poros e b) camada de partículas. Fonte: adaptada de Meng et al., (2009).

O *fouling* das membranas em reatores BRMS atribui-se, então às interações físico-químicas entra a própria membrana e os componentes presentes no licor misto. No momento em que a superfície da membrana entra em contato com o licor de mistura inicia-se uma gradual deposição de sólidos que leva à diminuição do fluxo através da mesma (CHANG *et al*., 2002; LIAO *et al*., 2001).

Quando a limpeza física de membrana é aliviada com uma limpeza física da membrana, O *fouling* é considerado reversível. Por outro lado, a acumulação interna de matéria dissolvida nos poros da membrana e a oclusão dos mesmos é considerada como um fouling irreversível, necessitando, assim, a membrana de uma limpeza mais profunda, uma limpeza química. Ainda assim é muito difícil estabelecer um padrão para o fator de fouling das membranas em processos de BRMS (BURA *et al*., 1998; CHANG *et al*., 2002; MENG *et al*., 2009). Os principais fatores que podem afetar o *fouling* das membranas em BRMS podem ser:

- Características das membranas: Tamanho dos poros, hidrofilicidade, rugosidade da superfície, carga de superfície, etc.
- Características do lodo: Concentração de biomassa, reologia, tamanho e estrutura das partículas, produtos microbianos solúveis (SMP), concentração de coloides, etc.
- Condições operacionais: Tempo de retenção de sólidos (SRT), tempo de detenção hidráulica (TDH), temperatura, pressão transmembrana (PTM), fluxo, aeração, etc.

Entre as substâncias associadas ao fouling, o estudo das substâncias poliméricas extracelulares (SPE) começou anos atrás, mas desde o início da comercialização de MBRs, tem aumentado bastante a pesquisa que se centraram sobre como remover o floco EPS e como realizar sua quantificação, já que elas são uma das as principais causas de entupimento da membrana, o que acarreta um custo para a limpeza e substituição das membranas.

As EPS são formadas pela soma das substâncias poliméricas extracelulares extraídas (SPE) e produtos microbianos solúveis (SMP), estão compostas por proteínas e polissacarídeos dos quais fazem parte detritos celulares de dimensões coloidais com tamanho de partícula estimado de 10-100 nm, e também, ácidos nucleicos, lípidos, ácidos húmicos, etc (LEE *et al*., 2006; TIAN *et al*., 2013). Os quais podem estar, tanto dentro como fora das células em forma de SPE ou SMP.

As SPE inicialmente estão associadas as células, sendo a fracção que emerge a partir das mesmas, os produtos solúveis microbianos. Ambos se acumulam na superfície da membrana durante a filtração causando a colmatação ou incrustação da mesma. O comportamento desses processos sobre a superfície da membrana e o mecanismo de entupimento da membrana em MBRs ainda não foi resolvido.

Ahmed et al., (2007) afirmam que as SPE, a extraída e solúvel, são a principal causa do *fouling* da membrana no BRMS. Estes autores descobriram que a maior concentração de SPE, aumenta a resistência específica da biopelicula, reduzindo o fluxo de permeado e um aumento da pressão transmembrana.

Além disso, os parâmetros de funcionamento como idade do lodo (θ), a carga orgânica mássica, o TDH e demanda de oxigênio (OD) não têm efeito direto sobre o *fouling* da membrana, mas determinam as características do lodo, por conseguinte, a variação pode modificar o lodo ativado (ZURIGA, 2010).

A maioria dos estudos recentes se concentram em encontrar parâmetros de operação para mudar as características do lodo. Segundo Cho *et al*., (2007) a idade do lodo é um dos parâmetros mais importantes que afetam a operação no BRMS, uma redução do mesmo, aumenta a quantidade de blocos de EPS a uma concentração de SSLM 5000 mg/L. Outros autores fazem a mesma reivindicação, assim, por exemplo, Masse et al., (2008) descobriram que, ao aumentar a idade do lodo de 10 a 53 dias, a concentração de EPS diminuiu de 45-70 mg /gSSV a 20 - 40 mg/gSSV. Então, concluiu-se que as idades do lodo muito curtas podem danificar a membrana, mas que os valores muito elevados de idades também podem causar problemas de *fouling*, sendo a idade de lodo ideal para o bom funcionamento dos BRMS de 20 - 50 dias, dependendo do tempo de retenção hidráulica e a quantidade de matéria orgânica disponível para a alimentação dos microrganismos. TDH e carga orgânica são os principais parâmetros de funcionamento que afetam a produção de EPS já que regulam o crescimento e destruição de biomassa. Além disso, TDH podem regular tanto a carga de mássica como a concentração SSLM.

A intensidade de arejamento, o oxigénio dissolvido e a taxa de alimentação também são parâmetros importantes que afetam os EPS. Os EPS têm os flocos mais ligados à membrana, impedindo a remoção da biopelicula depositada na membrana pela turbulência criada pelo

arejamento. O aumento do arejamento pode causar um decréscimo relação proteína/carboidrato nos flocos (JI e ZHOU, 2009).

Portanto, é importante definir um protocolo de caracterização química do licor misto para determinar os valores de EPS ligado e solúvel, e assim determinar a sua influência sobre o *fouling* da membrana, avaliada pela resistência à filtração.

4.3.1. Caracterização de *fouling*

O modelo de resistência em série é uma ferramenta útil para determinar a principal causa do *fouling* da membrana. Alta resistência atribuída ao *fouling* pode sugerir uma forte interação entre a superfície da membrana e as substâncias '*foulants'* contidas no afluente de alimentação; ou os poros da membrana são maiores que essas substâncias e não a rejeitam (ou ambos). No entanto os componentes de resistência são sensíveis à condição e procedimento experimental utilizado para medi-los, principalmente quando as membranas são utilizadas para filtrar lodos ativados (CHANG *et al*., 2009). A resistência da membrana de fibra oca não pode ser diretamente comparada à de placa plana (YOON, 2016).

4.3.2. Fluxo Crítico e Fluxo Sustentável em BRM

Para minimizar os problemas de *fouling* em processos de ultrafiltração, tem-se uma variedade de tecnologias de pré-tratamento propostos e investigados (TIAN *et al.*, 2013), entre essas: coagulação, adsorção, pré-oxidação e pré-filtração (HUANG *et al.*, 2009; GAO *et al.*, 2011). Assim, por exemplo alterações nas propriedades físicas, químicas e biológicas do afluente melhoram o desempenho de processos BRMS. A adição de coagulantes no pré-tratamento pode aumentar o tamanho das partículas e evitar a constrição dos poros da membrana. A separação de óleos e graxas no afluente tem sido apontada como uma boa estratégia de minimização de *fouling* (WEN *et al*., 2010).

Outro método de minimização consiste em adotar o fluxo de operação menor ou igual ao fluxo crítico. O fluxo é influenciado pelos seguintes parâmetros: resistência da membrana; força motriz operacional por unidade de área de membrana; condições hidrodinâmicas na interface liquido-membrana; *fouling* e limpeza da superfície da membrana (VICTORETTI, 2016).

De acordo com Yoon (2016), a definição original de fluxo crítico é o máximo fluxo alcançável sem que ocorra o depósito de "*foulants"* na superfície da membrana. Quando um

sistema é operado com fluxo igual ou inferior ao crítico, a permeabilidade permanece muito próxima à da membrana limpa. No entanto, verifica-se que essa condição não existe na prática, onde o líquido a ser filtrado tem diversas substâncias de diversas propriedades. Devido a inexistência do fluxo crítico na prática, este foi dividido em duas categorias, nomeadas forma forte e forma fraca (FIELD *et al*., 1995). A definição da forma forte é a mesma da definição original de fluxo crítico, e a forma fraca é definida como o máximo fluxo alcançável com a adsorção inicial de macromoléculas ou coloides. Na verdade, as partículas/macromoléculas adsorvem na superfície da membrana assim que está entra em contato com o líquido, devido às interações eletrostática e de *van der Waals* (LE-CLECH *et al*., 2006). Uma vez que a camada de adsorção foi formada na superfície da membrana, a adsorção não continua a ocorrer desde que o fluxo operacional seja igual ou menor que o nível crítico. Sob estas condições, a permeabilidade da membrana seria quase estável, mas um pouco menor que a da membrana limpa, devido à fina camada de adsorção formada.

Em BRMS, até mesmo a forma fraca do fluxo crítico tornou-se inexistente (YOON, 2016). O licor misto do BRMS contém várias macromoléculas com distintas cargas, grupos funcionais, tamanhos, etc. Alguns desses componentes podem interagir com a superfície da membrana quando esta entra em contato com o licor misto. Além disso, algumas macromoléculas com velocidades muito baixas vão continuar a se depositar em qualquer condição de fluxo (ZHANG *et al*., 2006) e também interagir com a camada inicialmente formada. Como consequência, o *fouling* da membrana pode ocorrer gradualmente mesmo em fluxos extremamente baixos, ou seja, nem mesmo a forma fraca do fluxo crítico pode ser estabelecida em MBR (YOON, 2016).

Sendo assim, o termo “fluxo sustentável”, em MBR, é mais adequado para indicar o fluxo que resultará em um período de tempo considerável sem causar um *fouling* significativo da membrana (FANE *et al.*, 2002). A definição de fluxo sustentável é confusa porque não existe um protocolo padrão e nem um consenso sobre a duração mínima do fluxo sustentável. Porém, pode-se considerar que o fluxo sustentável é o fluxo máximo alcançável sem que haja a necessidade de limpeza frequente da membrana que pode interromper a operação eficiente do sistema sob determinadas condições. Por este critério, o fluxo máximo sustentável durante um mês ou mais sem limpeza química pode ser considerado o fluxo sustentável em MBR. A duração mínima do fluxo sustentável pode ser mais curta para outros processos de membrana desde que a limpeza da membrana de forma mais frequente seja aceitável (YOON, 2016; VICTORETTI, 2016).

Independente do fluxo, em prática, na condição de filtração em MBR ocorre a deposição contínua de partículas e macromoléculas na superfície da membrana. Judd (2011) apontou que sistemas MBR geralmente operam com fluxo entre 10 e 150 LHM.

4.4. Tecnologia BRMS com biofilme (BRMS-BF)

Os BRMS, como já se mencionou neste documento, consistem num processo de lodos ativados em que decantação secundária é substituída por um módulo de membrana de filtração. Uma inovação dos BRMS, que reduz a concentração de biomassa suspensa significativamente no sistema sem afetar o tempo de retenção das células, o que pode potencialmente melhorar o *fouling* da membrana e a eficiência na remoção de poluentes orgânicos, é a introdução de suportes de biofilme no reactor (o crescimento da biomassa em pequenos suportes plásticos que se movem livremente dentro do reactor), sistemas chamados por alguns autores como BRMS-BF (Biofilm Membrane Bioreactor). Alguns dos primeiros desenvolvimentos deste processo foram realizados por Leiknes y Ødegaard, (2001, 2007); Lee *et al.*, (2001), Garrido *et al*., (2002), Tejero e Cuevas (2002).

Dentro do reactor BRMS-BF há duas biomassas, uma ligada a um meio de suporte e a outra em suspensão, de concentração controlável pela purga do reactor. Com esta tecnologia pretenda-se a reduzir os problemas de entupimento e crescimento de "biofouling" nas membranas, para assim alcançar uma menor frequência de limpeza das mesmas e aumentar o fluxo transmembranar, em comparação com o BRMS convencional. Além disso, devido aos altos tempos de retenção de sólidos que permite o biofilme, é possível desenvolver microrganismos de lento crescimento específicos para o tipo de água urbana servida a ser tratada e reduziu a produção de lodos. Além disso, a presença de biofilme favorece a criação de ambientes anóxicos e anaeróbicos no mesmo reactor, permitindo a desnitrificação simultânea com processos de nitrificação, embora o ambiente em geral tenha concentrações apreciáveis de oxigénio dissolvido. A coexistência desses ambientes também pode facilitar a remoção de poluentes orgânicos.

O tempo de retenção celular das biomassas coexistentes no BRMS-BF são independentes. Dependendo da purga do lodo em suspensão do sistema, se pode chegar a um processo biológico com maior incidência de fenômenos de biofilme ou maior envolvimento de ambas as populações, o biofilme e suspensão, obtendo um processo híbrido. A tecnologia BRMS-BF pode ser utilizada para a degradação de compostos orgânico, nitrificação e desnitrificação em simultâneo, eliminação de sólidos e desinfecção de efluentes, assim como e acumulação e digestão sólidos. Portanto,

alcança baixa produção de lodos e óptima qualidade do efluente para reutilização (TEJADA, 2012, (SUBTIL *et al*., 2013).

Leiknes e Ødegaard (2001) investigaram o desempenho de um BF-MBR utilizado para o tratamento de águas urbanas servidas. A biodegradação de matéria orgânica foi realizada no reactor de biofilme, enquanto a separação da biomassa foi realizada utilizando um coagulante e membrana de microfitración (fibra oca) com um fluxo constante de 60 L / m^2.h. A carga aplicada variou entre 30 e 45 kg DQO/ m^3.d com um HRT de 20-30 min. Os resultados mostraram uma eficiência de remoção de DQO de 85-90% e um permeado de alta qualidade (<5 mg SST/L; Turbidez <1 NTU). Os autores concluíram que o BF-MBR pode trabalhar com cargas volumétricas mais elevadas (10-15 vezes) e TRH mais curtos (10-30 vezes) do que os biorreatores de membranas.

Lee et al. (2001) compararam a eficiência de filtração entre um sistema de biomassa suspensa e outro com biomassa aderida num reactor biológico com membrana submersa sob condições de funcionamento em simultâneo. Os reatores foram alimentados com água sintética utilizando membranas de fibras ocas com um tamanho de poro de 0,1 um e um fluxo constante de 25 L/m^2.h. Para o crescimento de biomassa aderida no MBR, foi usado o suporte BioMatrix com uma superfície de 4,37 m^2. O rendimento foi determinado por características de filtração e de qualidade da água tratada. A eficiência de remoção de ambos os reatores foram cerca de 98% de DQO e 95% NNH_4, o TRH para operar os sistemas foi de 8h. Para as características de filtragem do sistema, a biomassa ligada apresentou uma taxa de *fouling* sete vezes maior do que o sistema de biomassa em suspensão, embora a última apresentou uma concentração de SST 30 vezes maior. De acordo com os autores, este comportamento foi atribuído à alta concentração de SSLM no reactor de biomassa suspensa que levou à formação de uma camada dinâmica sobre a superfície da membrana, o que a protegeu de coloides e compostos orgânicos solúveis. Ambos os reatores tinham composições e quantidades de EPS semelhantes, o que significa que a única diferença entre os dois sistemas era concentração SS.

No entanto existe ainda uma discussão muito grande dos efeitos da adição de suportes de biofilme no BRMS sobre a remoção de material orgânico e nitrogenado, e a redução do *fouling* das membranas. Lee *et al*., (2006); Remy *et al*., (2010) e Rodríguez-Hernández *et al.*, (2014) informaram resultados positivos na remoção de material orgânico e nitrogênio, com uma melhora na eficiência, e uma taxa de fouling bastante inferior em BF-MBR comparado com um sistema BRMS convencional. Em contraste, vários resultados experimentais indicaram que o fouling da

membrana em BRMS-BF foi maior do que em BRMS, o que se pode atribuir a liberação de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) favorecido pelo material suporte em suspensão (YANG *et al*., 2009; WEI *et al*., 2006).

4.5. Remoção biológica de nitrogênio: nitrificação e desnitrificação

A Figura 4 mostra as mudanças do nitrogênio nas águas urbanas servidas dos processos diferentes processos, incluindo a nitrificação e desnitrificação. O material nitrogenado em águas urbanas servidas compõe-se principalmente de nitrogênio amoniacal (gasoso, NH_3; e salino, $NH+_4$) e nitrogênio orgânico (ureia, aminoácidos e outras substancias orgânicas como o grupo amino). Ocasionalmente ocorrem traços de formas oxidadas do nitrogênio, nitrito ($NO-_2$) e nitrato ($NO-_3$). No caso do material nitrogenado, para sua adequada quantificação deve-se determinar a concentração do nitrogênio nas suas diferentes formas. Na pratica, usam-se testes espectrofotométricos ou eletrodos específicos para determinar as concentrações de amônia, nitrato e nitrito. O nitrogênio orgânico pode ser determinado após a sua conversão química para amônia (digestão). A soma da concentração de nitrogênio orgânico e amoniacal e chamada de NTK - nitrogênio total Kjeldahl (VAN HAANDEL *et al*., 2009).

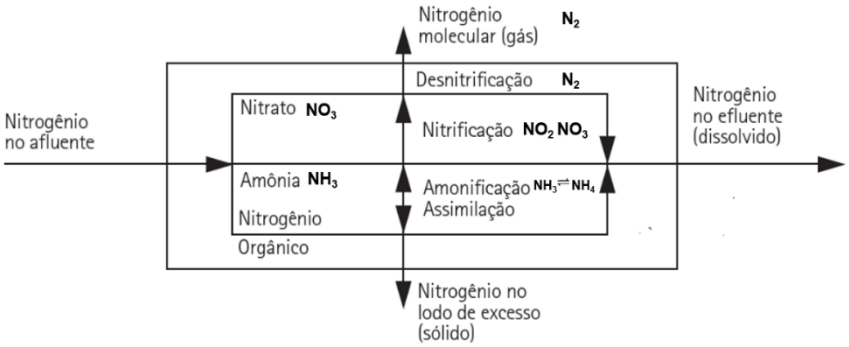


Figura 4. Representação esquemática das formas e das possíveis reações do material nitrogenado dentro da água urbana servida. Fonte: (Adaptado VAN HAANDEL et al 2009).

4.5.1. Amonificação e assimilação

No processo de amonificação, o nitrogênio orgânico e convertido em nitrogênio amoniacal. Na assimilação, o processo inverso ocorre (a amônia e incorporada a biomassa, estando presente, portanto, na forma de nitrogênio orgânico). Levando-se em consideração que o nitrogênio amoniacal, a um pH perto do valor neutro, terá, predominantemente, a forma salina ionizada (NH_4+), pode-se escrever (VAN HAADEL et al., 2009):

$$RNH_2 + H_2O + H^+ \underset{\text{Amonificação}}{\overset{\text{Assimilação}}{\longleftrightarrow}} ROH + NH_4^+ \qquad (1)$$

4.5.2. Nitrificação

A nitrificação e a oxidação biológica da amônia, tendo como produto final o nitrato. Esta reação é possível com a mediação de bactérias especificas e se realiza em dois passos sequenciais. No primeiro passo, a amônia e oxidada para nitrito (nitritação) pela ação bioquímica de bactérias como as do gênero *Nitrossomonas*. No seguinte passo, a oxidação de nitrito para nitrato (nitratação) é mediada por bactérias como conhecidas como as *Nitrobacter*. Ambos os gêneros *Nitrossomonas* e *Nitrobacter* somente desenvolvem atividade bioquímica na presença de oxigênio dissolvido, ou seja, precisam de um ambiente aeróbico para realizar esses processos. Os dois passos podem ser escritos como:

$$NH_4 + 1{,}5\ O_2 \rightarrow NO_2^- + H_20 + 2H^+ \qquad (4)$$

$$NO_2 + 0{,}5\ O_2 \rightarrow NO_3^-$$

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_20 + 2H^+$$

4.5.3. Desnitrificação

Para que ocorra a remoção biológica de nitrogênio precisa-se a etapa de desnitrificação após a nitrificação. Sob condições anóxicas, ausência de oxigênio e presença de nitratos, estes são reduzidos a nitrogênio na forma molecular gasosa (N_2) por bactérias heterotróficas facultativas desnitrificantes dos gêneros *Pseudomonas* e *Microconus* (VON SPERLING, 2002), que necessitam de material orgânico para oxidação e o nitrato seja utilizado como aceptor de elétrons, de acordo com Ahmed (2012) o processo de desnitrificação pode ser representado pela equação 3:

$$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_2 + 6H_2O \qquad (5)$$

Existe uma grande vantagem em usar a nitritação em vez da nitratação como caminho para a remoção de nitrogênio, no caso de nitritação a demanda de oxigênio e 25% menor que no caso

de nitratação. Por outro lado, na desnitrificação, a demanda de material orgânico no caso de redução de nitrito é somente 3/5 ou 60 % da demanda no caso da redução de nitrato (van Haandel *et al*., 2009). Ainda assim, tem-se problemas já que somente e possível a nitrificação em nitrito quando as condições são favoráveis: temperaturas acima de 25 a 30ºC. Por esta razão, em sistemas convencionais, normalmente, tem-se a nitrificação para nitrato como primeiro passo na remoção de nitrogênio.

Para águas urbanas servidas, a concentração do NTK no afluente geralmente e de 40 a 60 mg N.L-1, ou seja, uma fração na faixa de 0,08 a 0,12 da DQO afluente. Desta concentração total, em torno de 75% é nitrogênio amoniacal e 25% é nitrogênio orgânico. Nos processos de tratamento biológico das águas urbanas servidas, o nitrogênio orgânico e rapidamente, e quase quantitativamente, convertido em nitrogênio amoniacal (amonificação). Se a nitrificação ocorre, e se houver capacidade de oxigenação suficiente, então também o processo da oxidação da amônia é quase completo, deixando uma baixa concentração de nitrogênio amoniacal. Se depois da nitrificação o processo de desnitrificação se desenvolve eficientemente, o teor de nitrogênio dissolvido no efluente final será baixo, menos que 5 mg/L, sendo possível observar uma eficiência de remoção de 90 a 95% do nitrogênio no efluente, por exemplo, no caso do processo de lodos ativados. A eficiência da desnitrificação depende acentuadamente da disponibilidade de material orgânico para a redução de nitrato (ou nitrito) e da temperatura (que influi na velocidade do processo). Quando a disponibilidade de material orgânico no afluente é insuficiente, existe a possibilidade de se adicionar um composto de baixo custo e degradação rápida como, por exemplo, metanol ou etanol (VAN HAANDEL *et al*., 2009).

4.5.4. Reações do material nitrogenado

4.5.4.1. Consumo de oxigênio

O consumo de oxigênio para o material nitrogenado, é importante somente para os processos de nitrificação e desnitrificação. Na transferência de elétrons nos processos de nitrificação e desnitrificação, na nitrificação, o número de oxidação do nitrogênio na amônia (-3) aumenta para (+5) no nitrato através da transferência de 8 elétrons por átomo de nitrogênio, que são aceitos pelo oxigênio, sendo preciso quatro átomos (duas moléculas) de oxigênio para isso (no oxigênio o número de oxidação muda de 0 para -2 na reação). Portanto, na nitrificação de 1 mol de N amoniacal, o consumo de oxigênio e de 64/14 = 4,57 mg O.mg N-1.

No seguinte passo para a remoção biologia do nitrogênio, o processo de desnitrificação, o oxidante nitrato (número de oxidação = +5) e reduzido para nitrogênio molecular (número de oxidação = 0), havendo, portanto, transferência de 5 elétrons por átomo N. Tem-se que, dos 8 elétrons liberados pelo nitrogênio amoniacal na sua oxidação para nitrato, somente 5 são recuperados quando o nitrato e reduzido para nitrogênio molecular. Desse modo, em termos de equivalentes oxidimetricos, o nitrato na desnitrificação tem uma capacidade de oxidação igual a uma fração 5/8 de oxigênio necessário na nitrificação. Em outras palavras, uma fração de 5/8 = 0,625 do consumo de oxigênio na nitrificação (4,57 mgO.mgN-1) pode ser recuperada como "oxigênio equivalente" no processo de desnitrificação. Isto e: 0,625 * 4,57 = 2,86 mgO.mgN-1. Conclui-se que, para a remoção de nitrogênio, ha um consumo liquido de 4,57 - 2,86 = 1,71 mgO.mgN-1 (VAN HAANDEL *et al*., 2009; VON SPERLING *et al*, 2009).

4.5.4.2. Variação da alcalinidade

O efeito da amonificação, nitrificação e desnitrificação sobre a alcalinidade pode ser explicado já que nas três reações, há envolvimento de íons de hidrogênio: na amonificação há consumo de 1 mol de H+ por mol de amônia produzido; na nitrificação há produção de 2 moles de H+ por mol de nitrato formado, e na desnitrificação há consumo de 1 mol de H+ por mol de nitrato reduzido. Sabendo-se que a produção de 1 mol de H+ (acidez mineral) equivale ao consumo de 1 mol de alcalinidade (ou 50g CaCO3), tem-se, no processo de amonificação, há uma produção de alcalinidade de 50g por mol amônia (14g N) amonificado. No processo de nitrificação, há um consumo de alcalinidade de 2x50 = 100g CaCO3 por mol N (14g). Finalmente, no processo de desnitrificação, produz-se 50g CaCO3 por mol N.

A concentração de nitrogênio amonificado no sistema de lodo ativado e dada pela diferença entre o nitrogênio orgânico afluente e a soma de nitrogênio orgânico no efluente e no lodo de excesso.

Na pratica, a alcalinidade natural das águas urbanas servidas poderá ter um valor inferior aquele necessário para manter um pH estável no reator onde ocorre a nitrificação. Isto e particularmente provável quando o sistema e inteiramente aeróbio, ou seja, quando a nitrificação se desenvolve, sem que a desnitrificação ocorra. Nesse caso, torna-se necessário aumentar a alcalinidade da água ressudaria, o que geralmente é feito através da adição de cal. Sem a adição de alcalinidade, o comportamento do sistema de lodo ativado será instável: haverá períodos de nitrificação eficiente e, consequentemente, redução da alcalinidade e do pH até que ele atinja um

valor que não permite mais o desenvolvimento da nitrificação. Quando a nitrificação e inibida, automaticamente, a alcalinidade e o pH aumentarão pela introdução do afluente até que se criem novamente condições favoráveis para a nitrificação. Inicia-se, então, um novo ciclo. Se a desnitrificação é incluída no sistema de tratamento, então a diminuição da alcalinidade será menor e muitas vezes não haverá necessidade de adição de cal. Isto ocorre porque, no processo de desnitrificação, há produção de alcalinidade (VAN HAANDEL *et al*., 2009; VON SPERLING *et al*, 2009).

4.5.5. Nitrificação e desnitrificação simultânea

No processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS), a remoção biológica de nitrogênio amoniacal e nitrato é levada a cabo simultaneamente em um único reactor (KELLER *et al*., 1997; HELMER e KUNST, 1998). Têm sido propostos dois mecanismos que respondem a este processo, o primeiro de natureza física e o outro de carácter biológico (ROBERTSON e KUENEN, 1984; HIBIYA *et al*, 2003).

O mecanismo físico é governado pelos gradientes de concentração de oxigénio dissolvido (OD) dentro dos flocos do processo de lodo activado ou dentro de biofilmes devido à dificuldade para difusão através do floco. A Figura 5 apresenta um esquema do perfil do floco, esta figura mostra a existência de zonas aeróbias e anóxicas dentro do floco. O mecanismo biológico responde à o processo de oxidação de amónio por microorganismos heterotróficos nitrificantes e a redução de nitrito e nitrato por organismos desnitrificantes sob condições aeróbicas (ROBERTSON *et al*, 1988, 1995; WYFFELS *et al*., 2003), neste tipo de flocos, bactérias autotróficas são distribuídos ao longo da periferia do floco, onde os níveis de oxigénio são acima de 1,2 mg L^{-1} de O_2 enquanto as bactérias desnitrificadoras estão localizados dentro do floco, onde a concentração de oxigénio é muito mais baixa (ZHU *et al*., 2008).

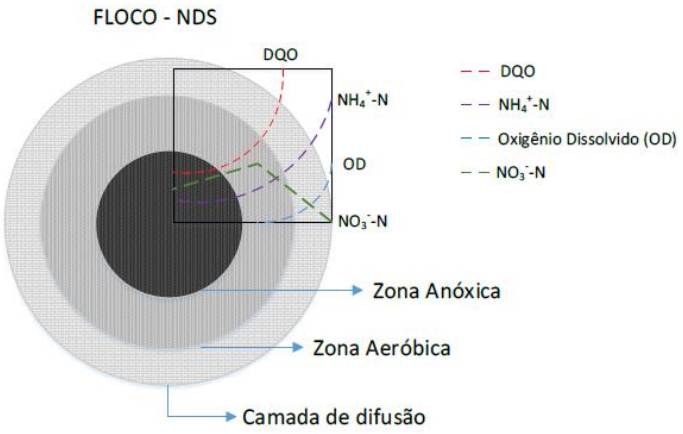


Figura 5. Diagrama do floco de lodo ativado mostrando as zonas aeróbia e anóxica. (Adaptado de SUBTIL, 2014 e METCALF e EDDY, 2016).

A remoção de nitrogênio em sistemas de reator único normalmente usa aeradores de superfície, que fazem que ocorra, a estratificação de OD em reatores aeróbios, o que facilita o desenvolvimento de regiões anóxicas no licor misto (onde a desnitrificação pode ocorrer). Isto e mais provável na medida em que o reator e mais profundo, criando desta forma, uma distância maior entre os pontos de OD mínimo e máximo (perto dos aeradores). Como a demanda de oxigênio é variável e geralmente se aplica uma aeração estática, a concentração de OD variara com o tempo e estas zonas anóxica terão volume variável. Por esta razão, a magnitude da desnitrificação e irregular: quando a carga é baixa, a demanda de oxigênio será pequena, a concentração de OD alta e a desnitrificação limitada. Em momentos de maior carga, a desnitrificação se desenvolvera mais, mas poderá haver nitrificação incompleta devido à falta de oxigênio dissolvido (VAN HAANDEL *et al*., 2009).

A remoção de nitrogênio em reator unitário tem sido observada nos últimos anos, especialmente para aplicações em sistemas de reatores de bateladas sequenciais. Quase invariavelmente, nestes sistemas, a aeração se dá por ar difuso (que é introduzido no fundo do reator). Neste caso, haverá menos estratificação embora a concentração de OD no nível de introdução tenda a ser mais alta do que a verificada no nível perto da superfície. Mediante um controle automático da concentração de OD, a remoção biológica de nitrogênio nestas condições torna-se mais fácil de se controlar, por um lado, e o desempenho do sistema será mais regular, por outro. Ainda assim, todavia, há pelo menos duas perguntas que devem ser respondidas quando se deseja otimizar o sistema de tratamento. A primeira delas: qual e a concentração ótima de OD? E a segunda, que procura descobrir se a capacidade de remoção de nitrogênio em sistemas de

tratamento e maior ou menor do que a encontrada em sistemas de zonas aeradas para nitrificação separadas de zonas anóxicas para desnitrificação (VAN HAANDEL *et al*., 2009).

Entre os fatores que determinam a operação do processo de nitrificação e desnitrificação simultânea, estão os seguintes (CLAROS, 2012):

- **Carbono orgânico:** É considerado um parâmetro crítico do processo, porque uma concentração elevada de matéria orgânica provoca inibição de bactérias nitrificantes autotróficas, enquanto uma concentração baixa conduz ao défice de doador de eletrões para as bactérias desnitrificadoras (TAM *et al*., 1992). As bactérias nitrificantes e as desnitrificantes da zona anóxica competem pela mesma fonte de alimento. A parte externa do floco é ocupada pelas bactérias aeróbias por isso é mais fácil para estas utilizar o material orgânico presente no licor misto do que para as desnitrificantes que estão no interior da zona anóxica. Desta forma, a disponibilidade de alimento para as bactérias, chamada de relação alimento/microrganismo (A/M), precisa ser suficiente para atender à demanda dos dois grupos e não ser limitante ao processo de desnitrificação (VICTORETTI, 2016).

- **Oxigênio dissolvido (OD):** A concentração de oxigénio dissolvido tem um duplo efeito sobre desempenho do processo de NDS. Por um lado, a baixa concentração de oxigénio dissolvido pode suprimir o processo de nitrificação, e por outro lado, as elevadas concentrações de oxigénio dissolvido podem afetar o processo de desnitrificação (POCHANA E KELLER, 1999; HU *et al*, 2005; ZHANG *et al*, 2005). Münch *et al*., (1996) determinaram que em concentrações de oxigénio dissolvido em torno de 0,5 mg L^{-1} O_2 as velocidades de nitrificação e desnitrificação eram iguais.

- **Tamanho dos flocos:** Considerando o ponto de vista físico, o processo de NDS tem lugar nos flocos mais grandes (> 125 μm), devido às limitações na difusão de OD (LI E GANCZARCZYK, 1990, 1993; POCHANA E KELLER, 1999).

A operação necessária para favorecer o processo de NDS, é normalmente, com tempo de detenção hidráulico e a idade do lodo mais longo, sendo este último em torno de 20 a 30 dias, de maneira que a capacidade de nitrificação completa com baixa concentração de oxigênio seja efetiva (POCHANA; KELLER, 1999).

Além da concentração de oxigênio dissolvido, o Potencial de Óxido-Redução (Redox) é um parâmetro que permite caracterizar ambientes em relação à presença ou ausência de oxigênio. O Potencial redox, medido em milivolts (mV), é a medida da capacidade das águas urbanas servidas em permitir a ocorrência de reações biológicas específicas (oxidação e redução) (Gerardi, 2007). Na escala de potencial redox a presença de um agente oxidante como o oxigênio aumenta o valor de potencial redox, enquanto que a presença de um agente redutor como o material orgânico, diminui este valor. Ao monitorá-lo em águas urbanas servidas, é possível inferir qual reação biológica está ocorrendo e se as condições operacionais devem ser alteradas para promover ou inibir tal reação. Bueno, (2011) reportou valores de 24 a 161 mV para remocao de nitrogênio via NDS em um reator com biomassa suspensa para o tratamento de águas urbanas servidas. Na Tabela 2 são apresentadas faixas de valores de potencial redox e as reações que geralmente podem ocorrer em cada uma delas:

Tabela 2. Reações bioquímicas e valores de Potencial Redox correspondentes.

Reação Bioquímica	**Potencial Redox (mV)**
Nitrificação	100 a 350
Degradação de DBO carbonácea	50 a 250
Remoção biológica de fósforo	25 a 250
Desnitrificação	50 a -50

Fuente: Adaptado de Gerardi (2007).

Segundo Metcalf e Eddy (2016), o processo de NDS oferece algumas vantagens em relação ao processo usual de remoção de nitrogênio, em ambientes distintos: pode produzir um efluente com baixa concentração de nitrogênio amoniacal; redução significativa no consumo de energia, e redução de gastos por não precisar de fonte externa de carbono; pode ser incorporado em unidades já existentes sem a necessidade de realização de obras; produção de alcalinidade na desnitrificação em contrapartida à alcalinidade consumida na nitrificação; quase metade da alcalinidade utilizada para a nitrificação pode ser fornecida pelos processos NDS; a recuperação de alcalinidade é muito importante para o tratamento de efluentes com alcalinidade muito baixa. E as principais limitações estão relacionadas à necessidade de um reator de grande volume e equipe de operação com maior capacitação, além de um sistema preciso de controle do processo.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

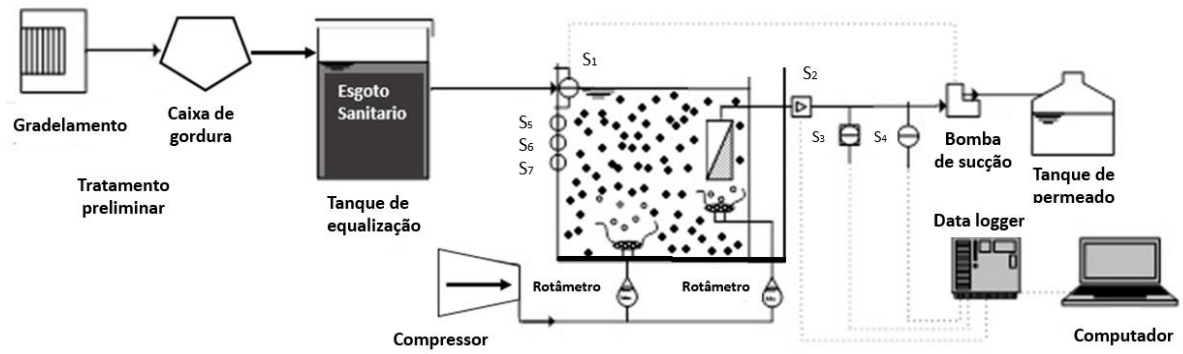
5.1. Procedimento experimental e condições de operação

Para avaliar a influência na remoção de poluentes em águas urbanas servidas e o impacto da adição de material suporte para o desenvolvimento de biofilme com leito móvel no processo de NDS e de separação por membranas, foi operado um Biorreator de Membrana Submersa com Biofilme (BRM-BF) em duas tapas. Na primeira, o sistema foi operado sob condições convencionais de biorreatores com membranas de único estágio, caracterizado por concentração de OD maior do que 2,0 mg/L e em condições de nitrificação, e foram obtidos dados de monitoramento para referencial comparativo, na segunda etapa foram reduzidas as concentrações de OD em 0,8 para caracterizar os efeitos causados no processo NDS e os sistema de membranas. Nestas etapas foi avaliada, principalmente, a remoção de material orgânico e nitrogênio, o *fouling* das membranas, e a otimização do sistema em função da concentração de oxigênio dissolvido.

5.2. Unidade piloto de BRMS-BF

O fluxograma da unidade piloto utilizada encontra-se apresentado na Figura 6, onde a linha de tratamento foi composta por um Biorreator de Membranas Submersas com Biofilme (BRM-BF). Essa unidade piloto está instalada no Centro Internacional de Referência em Reuso de Água da Universidade de São Paulo – CIRRA-USP. O reator utilizado nesta pesquisa possui um volume útil de 156 litros, durante todo o experimento o sistema foi alimentado com água urbana servida em fluxo contínuo, o pH do lodo foi controlado e mantido entre 6,7 e 7,3 com solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,5 mol/L, e a operação foi durante um período de 2 meses em cada etapa, cujo período total de operação é de 6 meses.

Figura 6. Fluxograma da unidade piloto, onde: S1 – sensor de nível; S2 – sensor de vazão de permeado; S3 – sensor de pressão; S4 – sensor de temperatura; S5 – sonda de oxigênio dissolvido; S6 – sensor de pH e; S7 - sensor de potencial Redox.



A aeração foi feita por ar difuso, em duas linhas, uma para o licor misto e outra para a superfície das membranas. Para garantir o suprimento de oxigênio, manter a biomassa suspensa e aderida, e auxiliar a não acumular sólidos na superfície das membranas, foram utilizados difusores de bolhas finas. A vazão de ar foi monitorada através de rotâmetros instalados nas linhas de ar do lodo e da membrana sendo estas 10 L/min e 15 L/min, respectivamente. Para manter a faixa de concentração de oxigênio dissolvido estabelecida para cada fase, foi usado um controlador de oxigênio dissolvido em meio aquoso com sensor de luminescência (DS-NET, Policontrol). Este controlador estava ligado à uma válvula solenoide que abria e fechava a aeração do licor misto de acordo com os limites inferiores e superiores estabelecidos para cada fase (VICTORETTI, 2016).

Os valores de pH (Dosatronic pH 1200, marca Provitec), temperatura (termopar, NAKA 4-20 mA), Potencial Redox (Thermo Scientific – AquaSensors AnalogPlus) foram medidos e monitorados durante todo o período experimental por meio de sensores. A sucção do efluente tratado, ou seja, o permeado, foi feita por uma bomba peristáltica (O-P 5000 TX-D, marca Provitec), operando com ciclos de 9 minutos de filtração e 1 minuto de relaxamento, conectada ao *manifold* do cassete de membranas. Na linha de sucção foram instalados um sensor de vazão do tipo turbina com transmissor (Signet 2000) e um transmissor de pressão de -1 a 1 bar (Gulton – GTP 1000) ambos com sinal de saída de 4-20 mA. Todos esses instrumentos estavam conectados ao painel onde havia instalado um *data logger* (Field Logger, NOVUS) que registrava e

armazenava esses dados com intervalo de 20 segundos e que posteriormente eram transferidos para o computador em arquivos formato Microsoft Excel®.

5.3. Efluente utilizado

A água urbana servida utilizada para alimentar a unidade piloto foi proveniente da moradia estudantil e do restaurante universitário do campus São Paulo da USP. Por meio de uma estação elevatória, a água urbana servida era encaminhada à entrada do tratamento preliminar composto por uma grade mecanizada (*step-screen*), caixa de areia e caixa de gordura (Figura 7), de onde era bombeado para um tanque de armazenamento com capacidade de 1000L e transferido por gravidade à unidade piloto.

Figura 7. Tratamento Preliminar.

Na Tabela 3 são apresentadas as características da água urbana servida na Fase I e II de operação. Isto é importante porque o tratamento preliminar foi melhorado, e problemas como as altas concentrações de óleos e graxas, foram resolvidos, e também porque provavelmente essa mudança nas caraterísticas do afluente pode ter influenciado os diferentes processos no BRMS-BF.

Tabela 3. Características da água urbana servida afluente.

Variáveis	**Valores Fase I**	**Valores Fase II**
DQO total (mg/L)	464 ± 200 (n=20)	579 ± 70 (n=20)
DQO solúvel (mg/L)	260 ± 160 (n=20)	226 ± 27 (n=20)
$DBO_{5,20}$ (mg/L)	142 ± 27 (n=20)	382 ± 42 (n=20)
NTK (mg/L)	41 ± 4 (n=20)	87 ± 7 (n=20)
NH_4-N (mg/L)	29 ± 3 (n=20)	65 ± 3 (n=20)
P total (mg/L)	4,3 ± 0,9 (n=10)	4,1 ± 0,3 (n=10)
Alcalinidade (mg $CaCO_3$/L)	150 ± 12 (n=15)	284 ± 32 (n=15)
pH	6,69 ± 0,26 (n=15)	7,1 ± 0,4 (n=15)
Cor (UC)	104 ± 33 (n=10)	146 ± 48 (n=10)
Turbidez (UNT)	116 ± 62 (n=15)	213 ± 21 (n=15)

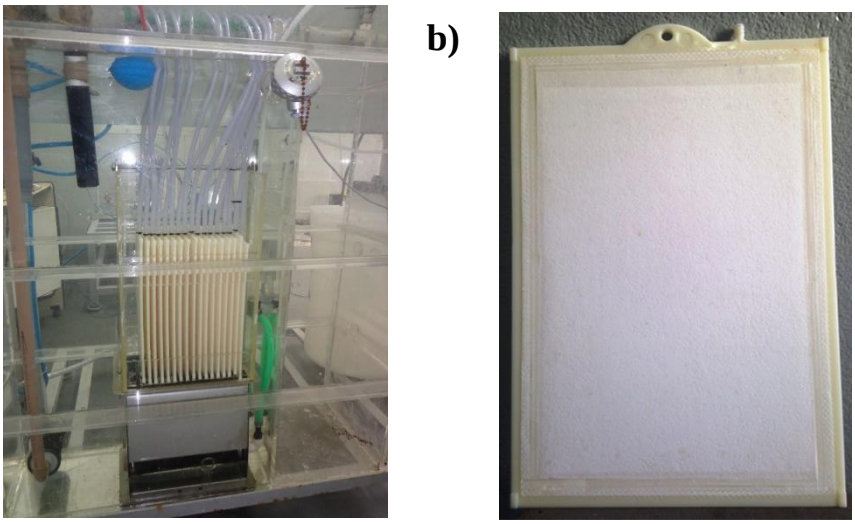
n= número de analisés

5.4. Módulo de Membranas

O módulo de membranas utilizado foi do tipo placa-plana com membranas poliméricas de ultrafiltração (UF) de 0,1 μm, sintetizadas em Fluoreto de Vinilideno (PVDF) da marca SINAP®. De acordo com o manual do fabricante, cada placa tem 0,1 m² de área efetiva de membrana e as seguintes dimensões 22 x 32 x 0,6 cm (largura x comprimento x espessura) e produzem de 40 a 60 L/peça/dia. A estrutura física do cassete de membranas foi feita em aço inox com dois difusores na base para distribuição uniforme do ar na superfície das membranas (Subtil *et al*., 2012), conforme Figura 8. O cassete possuía 17 placas de membranas resultando em 1,7 m^2 de área útil de membrana.

Figura 8. Sistema de membrana utilizado, onde: a) cassete de membranas; b) placa de membrana.

a) **b)**



5.4.1. Limpeza química das membranas

A limpeza química das membranas para controle do *fouling* foi realizada em linha, conforme recomendações do manual do fabricante SINAP®, e incluía o uso de hipoclorito de sódio e hidróxido de sódio. Para fazer essa limpeza, na linha de sucção de permeado havia uma conexão para a introdução da solução de limpeza nas membranas. Com a bomba de sucção de permeado desligada, era aberta a conexão e colocada a solução alcalina para limpeza. Foram utilizados 3,4 L de solução respeitando o volume de 0,2 L por placa de membrana conforme orientação do manual do fabricante. A concentração da solução foi 3000 mg/L de hipoclorito de sódio e 1000 mg/L de hidróxido de sódio. Essa solução permaneceu na linha de sucção por 2 horas e após esse período a operação foi retomada com o acionamento da bomba de sucção de permeado. Cabe destacar que no presente estudo foram realizadas diferentes limpezas químicas de manutenção em linha. A limpeza química completa foi desenvolvida com os mesmos químicos e concentrações, mas foi necessário retirar as membranas do sistema BRMS-BF e deixá-las em molho por 24 horas.

5.5. Material suporte

Para o desenvolvimento de biofilme no sistema BRMS-BF foi usado material de poliuretano (gel termoplástico), conhecido comercialmente como Bio Contact – N (BCN) (*Nisshinbo Chemical Inc., Japan; PU*), (Figura 9). As características do material suporte (BCN) são apresentadas na tabela 5, conforme dados apresentados no estudo de Kerčmar e Pintar, (2017) que para determinar a área superficial especifica utilizaram a teoria de Adsorção Multimolecular que descreve a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida (método BET - Brunauer, Emmett, Teller) e um analisador de área de superfície e de porosidade (TriStar II 3020, Micromeritics, EUA). Após serem adicionadas no reator esperou-se um período de três meses para a formação do biofilme, segundo recomendações do fabricante.

Figura 9. Caracteristicas fisicas do Material Suporte (mídia desidratada, hidratada sem biofilme e hidratada com biofilme) utilizado no sistema BRMS-BF.

Tabela 4. Características do material suporte usado no sistema BRMS

Material suporte	Poliuretano Bio Contact – N (BCN)
Forma	Cilíndrica
Comprimento (mm)	4
Diâmetro (mm)	4
*Área superficial especifica (m^2/g)	< 0,01
Tamanho de poro (μm)	5 - 10

*Método BET. Fonte: (Adaptado de Kerčmar e Pintar, 2017)

5.6. Partida e aclimatação

Para o início deste estudo, o sistema piloto operado por Silva, (2016) continuou a ser operado sob fluxo contínuo e concentração de OD acima de 2 mgO_2/L, o lodo do reator foi alimentado água urbana servida e foram inseridas as mídias para a formação de biofilme. Após o período de 3 meses para formação do biofilme e a uma concentração de sólidos suspensos totais no tanque de aeração (SSTTA) de aproximadamente 5 g SSTTA/L foi iniciado o estudo experimental para avaliação da remoção de poluentes e caracterização do *fouling*, que ocorreu em 6 de março de 2017.

5.7. Desempenho das membranas

O fluxo de permeado foi calculado da mesma forma que no estudo de Victoretti, (2016), que relaciona a vazão de permeado filtrada por unidade de área de membrana por unidade de tempo de acordo com a equação 5.

$$J = \frac{Qp}{Am} \qquad (6)$$

Onde J é o fluxo de permeado (L/m².h), Qp é a vazão (L/h), Am é a área de membrana (m²).

Para calcular o valor de fluxo real, chamado fluxo líquido, foi usada a equação 6 que desconta o tempo de pausa da sucção de permeado (KOCH, 2008).

$$J' = \frac{J.t_{on}}{t_{on}+t_{off}} \qquad (7)$$

Onde J' é o fluxo líquido (l/m².h), J é o fluxo de permeado (L/m².h), t_{on} é o tempo de sucção de permeado (s) e t_{off} é o tempo de relaxamento (s).

Para padronização dos valores, o fluxo foi corrigido em função da temperatura a 20º C conforme equação 7 c

$$J_{20} = \frac{J_T}{1{,}025^{T-20}} \quad (8)$$

Onde J_{20} é o fluxo normalizado para a temperatura de 20°C (L/m².h), J_T é o fluxo na temperatura do processo (L/m².h) e T é a temperatura do processo (°C).

Foi calculada também a permeabilidade, que é uma medida usual do desempenho das membranas em situações em que podem ocorrer variações nos valores de fluxo. A permeabilidade foi calculada com a equação 8 e a normalização para 20° C de acordo com a equação 9 (KOCH, 2008).

$$P = \frac{J'}{PTM} \quad (9)$$

$$P_{20} = P.e^{(-0{,}0267.(T-20C))} \quad (9.1)$$

Onde P é a permeabilidade na temperatura do processo (L/m².h/bar), J' é o fluxo líquido (L/m².h), PTM é a pressão transmebranar (bar), P_{20} é a permeabilidade normalizada para a temperatura de 20° C (L/m².h/bar) e T é a temperatura do processo (°C).

5.8. Análise de *Fouling*

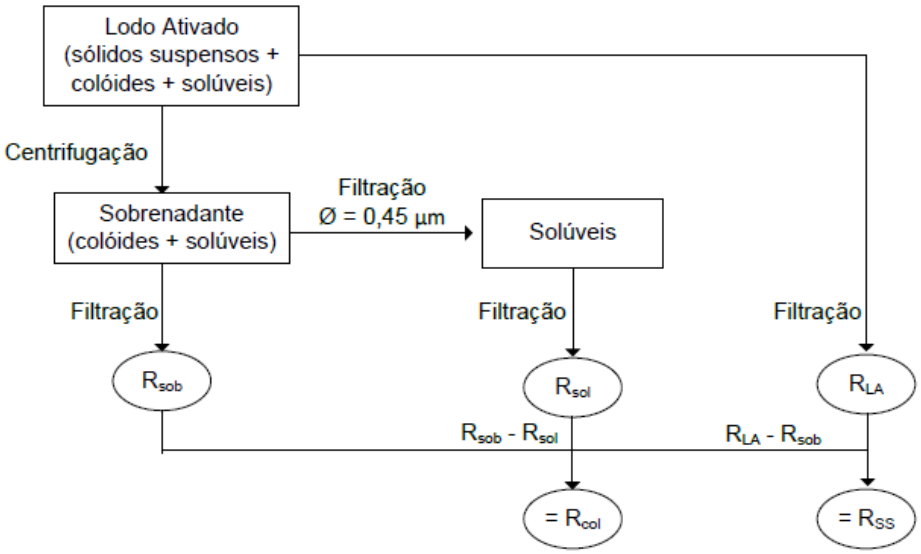
5.8.1. Contribuição das frações do licor misto para o *fouling*

A propensão ao *fouling* devido à composição do licor misto, o qual possui substâncias solúveis, coloidais e sólidos em suspensão, foi determinada de acordo com a metodologia descrita por Judd (2011) sendo representado pela Equação 10 e Figura 9.

$$R_{LA} = R_{SS} + R_{col} + R_{sol} \quad (10)$$

Onde R_{LA}é a resistência hidráulica atribuída ao lodo ativado, R_{SS} é a resistência hidráulica devido aos sólidos em suspensão, R_{col} é a resistência ocasionada pelos coloides e R_{sol} é a resistência atribuída aos solúveis (Figura 10).

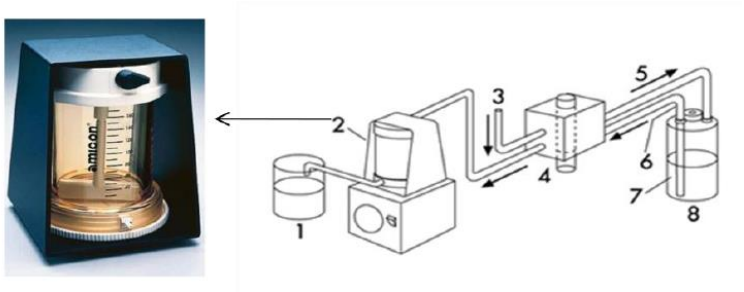
Figura 10. Método experimental para determinação da propensão relativa ao *fouling* para três frações de licor misto. Onde: R_{sob} é a resistência atribuída ao sobrenadante, R_{sol} é a resistência atribuída aos compostos solúveis, R_{col} é a resistência atribuída aos coloides, R_{ss} é a resistência atribuída aos sólidos em suspensão e R_{la} é a resistência atribuída ao lodo ativado e a soma de todas as anteriores.



Fonte: Judd (2011)

A resistência hidráulica para cada fração do lodo foi realizada através de uma célula agitada de filtração (*dead-end*) da marca Millipore (modelo Amicon 8400) (Figura 11) onde o efeito de formação da camada de gel na superfície da membrana foi minimizado. O fluxo de permeado foi quantificado usando uma balança eletrônica e anotado a cada 30 segundos. A filtração foi feita em condições de pressão constantes (0,3 bar) e a temperatura ambiente. Para cada teste foi utilizada uma membrana nova, feita de PVDF que, antes do início da filtração da fração de interesse, foi realizada a filtração de 100 mL de água ultrapura para remoção de eventuais resíduos, fixação da membrana na célula teste e início da compactação.

Figura 11. Sistema de filtração utilizado para avaliar a propensão ao *fouling*, onde: 1 – filtrado; 2 – sistema de filtração; 3 – pressão; 4 – válvula seletora; 5 – entrada; 6 – saída; 7 – líquido de alimentação; 8 – reservatório.



Fonte: Silva, (2016)

Para cada dia de teste da amostra de lodo foram realizadas três filtrações: filtração do licor misto para obtenção da resistência total do licor, causada pelo efeito sinérgico entre a matriz orgânica e o material particulado presente na amostra; filtração do sobrenadante do licor misto, após centrifugação, e filtração do sobrenadante solúvel (submetido à filtração prévia a vácuo em membrana de 0,45 µm para remoção do material particulado) para obtenção da resistência atribuída ao material solúvel presente na amostra do licor misto.

Para obter a resistência intrínseca da membrana foram realizados três testes de trinta minutos cada com pressão constante (0,3 bar) e filtragem de 200 mL de água ultrapura. A média dos três testes resultou no valor de resistência intrínseca da membrana e foi descontado de todos os testes realizados.

5.8.2. Índice de *fouling* (FI_{30}):

O índice de *fouling* FI30 foi calculado dividindo-se o fluxo do lodo após de 30 minutos pelo fluxo de água inicial, para esse analise foi usado o sistema de filtração Amicon 8400 da Milipore apresentado na Figura 9 em condição de pressão constante, como apresentado na equação 11 (JUDD *et al*., 2006).

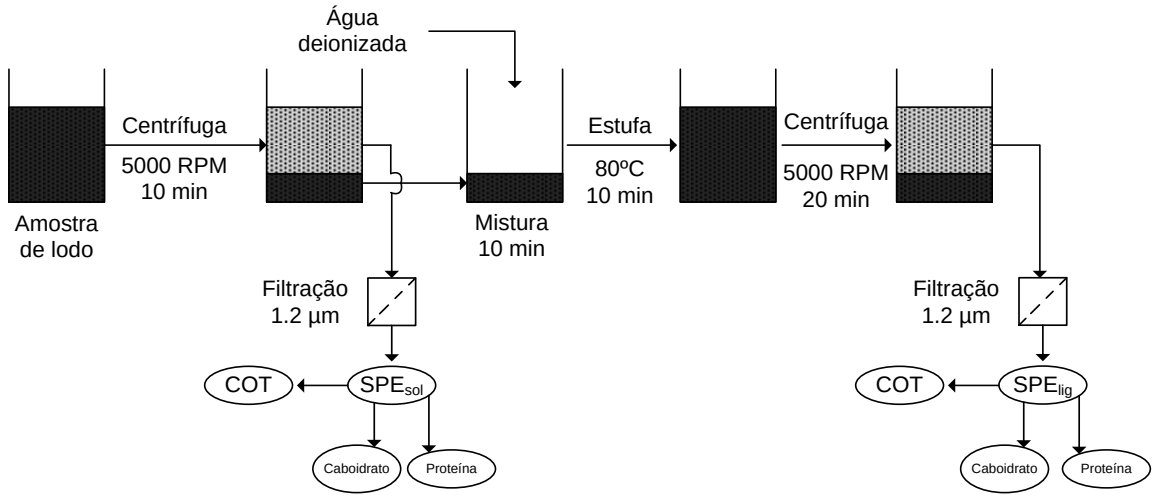
$$\mathrm{FI30} = \frac{J30}{JWO} \qquad (11)$$

Onde FI30 é o índice de *fouling*, J30 é o fluxo de permeado após 30 minutos de filtração (L/m².h) e Jwo é o fluxo inicial de água ultrapura antes do início do experimento (L/m².h).

5.8.3. Análise de Substâncias Poliméricas Extracelulares (SPE)

Conforme demonstrado por diversas pesquisas o fenômeno de *fouling* em BRM tem sido amplamente atribuído a substâncias poliméricas extracelulares (SPE) (WANG *et al*., 2009; 2012; SWEITY *et al*., 2011), que representa o material para formação dos agregados microbianos como biofilmes, flocos e o licor misto do sistema de lodos ativados. Nesse estudo foram determinadas as quantidades de SPE solúvel (SPE_{sol}) e ligado as células (SPE_{lig}). A metodologia de extração utilizada foi adaptada de Morgan *et al.* (1990) conforme descrito em Judd (2011) e apresentada na Figura 11. Após a extração a amostra foi analisada para determinação de Carbono Orgânico Total (COT) e caracterizada em relação à concentração de proteínas e carboidratos.

Figura 12. Método de extração SPE_{sol} e SPE_{lig}.



Fonte: Victoretti, (2016)

A concentração de proteínas foi determinada pelo método "*Folin Reaction*" descrito por Lowry *et al*. (1951) e carboidratos pelo método fenol-sulfúrico descrito por Dubois *et al*. (1956), realizados em duplicata.

5.9. Analise de biologia molecular no sistema BRMS-BF

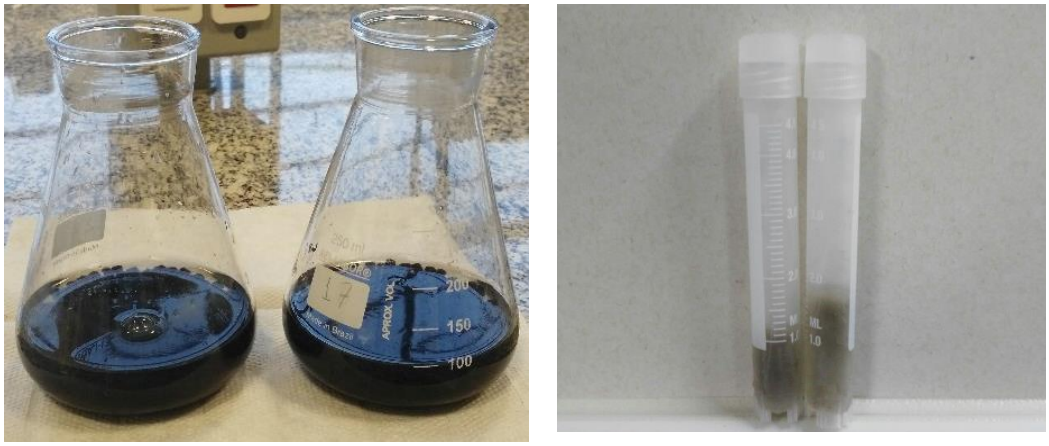
Foram extraídas e conservadas em duplicata amostras de biomassa suspensa e aderida para analises de biologia molecular nas duas fases de operação, com a finalidade de identificar diferenças nas comunidades nas comunidades microbianas, para cada tipo de biomassa, que estão associadas ao ciclo do nitrogênio (bactérias nitrificantes e desnitrificantes) em diferentes concentrações de OD.

5.9.1. Coleta e conservação das amostras

As amostras utilizadas foram coletadas entre os meses de julho a dezembro de 2017, foram coletadas 8 amostras no total, sendo extraídas e conservadas uma amostra em duplicata para cada tipo de biomassa e fase de operação. A biomassa suspensa foi retirada do lodo do licor misto no reator, e a biomassa suspensa aderida, do biofilme aderido ao material suporte.

Para a extração de material suspenso foram coletados 10 ml de lodo em duplicata. Para coletar o material aderido foi retirado aproximadamente 1 L de BCN (mídias) do reator. Seguidamente foram enxaguados com água destilada, para tirar o excesso de lodo suspenso, e colocados em uma mesa agitadora por 1 hora para facilitar o desprendimento do material aderido ao material suporte (BCN-mídia). Finalmente foi centrifugado por três minutos para concentrar o material extraído (lodo) e coletados 10 ml desse material concentrado em duplicata (Figura 13).

Figura 13. Extração de material suspenso aderido.



Após a coleta as amostras foram lavadas com uma solução salina tampão com fosfato (Phosphate Buffered Saline - PBS) com Cloreto de sódio (NaCl), Cloreto de potássio (KCL), Fosfato de sódio difásico (Na_2HPO_4) e Fosfato de potássio monobásico (kH_2PO_4) segundo o procedimento desenvolvido por Sambrook *et al* (1989). Seguidamente foram adicionados 5 ml de solução PBS a cada amostra coletada de material suspenso e aderido, agitada e centrifugada a 4º C por 3000 rpm durante 10 minutos. Ao termino da centrifugação, foi descartado o sobrenadante e repetido o procedimento mais duas vezes. Finalmente, para conservar as amostras foi congelado apenas o pellet, sem PBS, a -20ºC.

5.9.2. Identificação Genotípica

A identificação genotípica das espécies foi realizada por meio de sequenciamento utilizando o gene 16 rDNA, uma vez que ele é o gene marcador mais abrangente disponível, tem boa resolução filogenética entre bactérias e uma das maiores bases de dados de sequência de DNA (HUGENHOLTZ *et al*., 2016; YANG *et al*., 2016). Para desenvolver o sequenciamento se devem seguir vários passos, entre eles: extração de DNA, preparo das bibliotecas, purificação das bibliotecas, quantificação das bibliotecas por PCR (Reação em Cadeia da Polimerase, do inglês *Polymerase Chain Reaction* - qPCR) (PCR em tempo real), sequenciamento, análise computacional e publicação dos resultados. Essas etapas foram realizadas no laboratório de biotecnologia Neoprospecta localizado no parque tecnológico Sapiens Parque, em Florianópolis, Santa Catarina.

Extração de DNA

O DNA microbiano foi extraído utilizando *beads* magnéticas através de protocolo desenvolvido na empresa Neoprospecta. O DNA foi quantificado utilizando-se o fluorímetro Qubit® 2.0, com o kit dsDNA BR Assay Kit (Invitrogen, EUA), no qual se utiliza corantes fluorescentes para medir a concentração de biomoléculas de interesse, obtendo-se resultados precisos, mesmo com baixa concentração de DNA e mais acurados, pois detecta somente a molécula de interesse. Os DNAs foram extraídos segundo as normas do fabricante e mantidos a -20ºC para posterior utilização (TARTARI, 2016; AMORIM, 2017).

Preparo, purificação e quantificação das bibliotecas por PCR (PCR em tempo real)

Outro passo do sequenciamento, após a extração do DNA das amostras, consiste no preparo das bibliotecas de DNA em que são inseridos adaptadores, que são sequências artificiais

conhecidas, as quais serão ligadas em pequenos fragmentos de DNA. Para isso, foi realizado o isolamento e amplificação da região de interesse do DNA, a região V3-V4 amplificados com os primers 341F-806R e 515F-806R do gene ribossomal 16S por meio de iniciadores específicos e posterior incorporação dos adaptadores (TARTARI, 2016). Todas as amostras foram feitas em triplicatas, inclusive o controle negativo e positivo da reação. As triplicatas de cada amostra foram unidas formando as bibliotecas de cada amostra e purificadas, a fim de remover os resíduos de iniciadores, dNTPs (Desoxirribonucleotídeos Fosfatados) e reagentes de reação que pudessem interferir no sequenciamento (TARTARI, 2016).

Após esse processo, a biblioteca estava pronta para ser quantificada por qPCR, para que a quantidade absoluta de produto de amplificação das bibliotecas fosse o mais precisa possível. A detecção feita por PCR em tempo real com ensaios *multiplex*, utilizou sondas de hidrólise desenvolvidos pela empresa Neoprospecta. As reações de PCR usaram Platinum Taq (Invitrogen, EUA) com as seguintes condições: 95 °C durante 5 min, 25 ciclos de 95 °C por 45s, 55 °C por 30s e 72 °C por 45s e uma extensão final de 72°C durante 2 minutos para PCR1. No PCR2 as condições foram 95°C durante 5 min, 10 ciclos de 95 °C durante 45s, 66 °C durante 30s e 72°C por 45s e uma extensão final de 72 °C durante 2 min. O equipamento utilizado foi o ABI 7500 Fast Real-Time PCR System (Applied Biosystems, Foster City, CA, USA) no qual a quantificação é realizada pela interpolação dos valores de Cq (cycle quantification) encontrados para as diluições da biblioteca, com os Cqs da curva padrão (DNA padrão com quantidades conhecidas). De acordo com o *threshold* pré-estabelecido, foram consideradas positivas as amostras com Cq ≤ 33. O protocolo citado é proprietário (Neoprospecta Microbiome Technologies, Brasil).

Sequenciamento de Marcadores Moleculares, analise computacional e publicação dos resultados

Para o sequenciamento, utilizando o gene 16S rDNA como marcador, a técnica empregada foi a de nova geração conhecida como NGS (Next Generation Sequencing) por meio da plataforma MiSeq Sequencing System (IILumina, Inc), as bibliotecas foram sequenciadas utilizando-se o Kit MiSeq Reagent Kit v2 (single-end reads 1 x 300pb) com cobertura de 50.000.

As sequências obtidas a partir dos iniciadores utilizados para a amplificação do fragmento 16S rDNA (V3-V4: 341F (CCTACGGGRSGCAGCAG) (WANG; QIAN, 2009) e 806R (GGACTACHVGGGTWTCTAAT) (CAPORASO *et al*., 2012) foram analisadas por meio de um pipeline proprietário, intitulado Sentinel (Neoprospecta Microbiome Technologies, Florianópolis,

SC, Brasil). Resumidamente, todas as sequências de DNA resultantes do sequenciamento passaram, individualmente, por um filtro de qualidade, utilizando como base o somatório das probabilidades de erro de suas bases, permitindo no máximo 1% de erro acumulado. Posteriormente, foram removidas as sequências de DNA que correspondem aos adaptadores da tecnologia Illumina por meio de métodos biocomputacionais. As sequências que passaram pelos procedimentos iniciais e que tiveram 100% de identidade foram agrupadas em filotipos/clusters e foram utilizadas para identificação taxonômica por comparação com banco de dados de sequências acuradas (CHRISTOFF et al., 2017; AMORIM, 2017). Essa comparação é feita pelo software NEOBIOME e faz a classificação com base na frequência de cada táxon que apresentou no mínimo 99% de identidade. Esse software possui duas ferramentas principais, a primeira é o **perfil microbiológico,** que permite visualizar, de maneira qualitativa e quantitativa, as espécies de micro-organismos detectadas em cada amostra. Ele possui um instrumento de busca, sendo possível analisar todos os micro-organismos ao mesmo tempo ou apenas uma espécie por vez. A outra, o **perfil genético,** que permite estimar o fluxo de micro-organismos entre as amostras mediante um algoritmo que compara à similaridade genética das linhagens bacterianas encontradas. Os resultados finais foram disponibilizados no software do proprietário (Neoprospecta) com domínio, login e senha exclusivos e também disponibilizados no formato fastQ.

Para avaliar os resultados das análises de biologia molecular disponibilizados por Neoprospecta foi usado o software QIIME (Quantitative Insights Into Microbial Ecology) feito no R, utilizando o pacote Phyloseq e os greengenes como data-base. Como os dados foram analisados em duplicata, foi feita após filtragens, uma combinação das réplicas por média aritmética. Foram calculadas as distâncias de abundância ponderada de Bray Curtis e Jaccard, usadas para comparar a proximidade das amostras analisadas. O índice de diversidade alfa observada e os índices Chao 1, Shannon e Simpson foram usados para o analise da diversidade por tipo de amostra. Finalmente, para a identificação das bactérias associadas ao ciclo do nitrogênio, presentes nos dois tipos de biomassa analisados, foram feitas revisões na literatura e trabalhos de pesquisas semelhantes.

5.10. Taxas de nitrificação e desnitrificação

As taxas de nitrificação e desnitrificação foram feitas seguindo a metodologia descrita por Koning *et al* (2011), sendo descritas a seguir.

5.10.1. Teste de Nitrificação

O teste de nitrificação foi realizado para determinar a taxa de consumo de nitrogênio amoniacal ($N\text{-}NH_4+$) ao longo do tempo no reator mantido sob aeração. Para a realização do teste foi adotada a metodologia proposta por Koning *et al* (2011). Foram desenvolvidos testes com o lodo e a biomassa em suspensão, e aderida ao material suporte (biofilme), e também separadamente, o procedimento para cada teste de nitrificação realizado foi: (1) Num recipiente de 6 L foi instalado um sistema para aeração do lodo, e sensores para medição de pH, temperatura e OD. (2) Foram retirados e adicionados 3 L de lodo no recipiente com aeração para manter a concentração de oxigénio de pelo menos 2 mg/L. (3) Se adicionou 7,5 mL de NH_4Cl com concentração de 60g/L, o que resultou em uma concentração de 39 mg $N\text{-}NH_4$/L (4) A temperatura foi medida e se coletou uma amostra para análise de SST e SSV, também foi medido o pH e corregido até um valor entre 7 e 7,5. Em seguida (5) foram coletadas 9 amostras (100 ml), iniciando pelo tempo zero, com intervalos de 15 minutos, as amostras foram filtradas, em membranas de 0,45 µm, imediatamente após a coleta para evitar o consumo de nitrogênio pela biomassa em membrana. Finalmente, (6) Foi medida a concentração de nitrogênio amoniacal para cada amostra filtrada, e no caso do teste que foi realizado com o biofilme, foi estimada a quantidade total de mídias nos 3 L de lodo. A concentração de nitrogênio amoniacal foi determinada ao longo do tempo para se obter a taxa volumétrica de consumo desse substrato. Foi utilizada a concentração de SST obtida para calcular a taxa específica de consumo de amônio. O teste foi repetido para os dois regimes operacionais.

5.10.2. Teste de Desnitrificação

O teste de desnitrificação teve como objetivo a obtenção da taxa de consumo (redução) de nitrato (NO_3). Para este teste, foi (1) preparado num recipiente (6L) um sistema de agitação, com sensor de pH e de temperatura. (2) Foi adicionado 3 L de lodo e ligado o sistema de agitação. (3) Foi introduzido um pulso de 3 ml de nitrato de sódio (100 g $NaNO_3$/L), o que resultou em uma concentração de 16,47 mg $N\text{-}N0_3$/L que assegurava sua concentração inicial, e também, 3 ml de acetato de sódio trihidratado (140,2 mg CH3COONa*3H2O/L) como fonte de carbono para desnitrificar. Subsequentemente, (4) Foi medida a temperatura e coletada uma amostra para medir SST e SSV. (5) O pH foi mantido entre 7 e 7,5, e a concentração de OD durante o teste esteve sempre menor ou igual de 0.1 mg O_2/L. Em seguida, (6) foram coletadas 8 amostras no instante zero (inicial) e depois em intervalos de tempo pré-definidos (há cada 15 minutos). A duração do

teste foi de 2 horas. (7) Todas as amostras retiradas foram filtradas em membrana de 0,45 µm. (8) As concentrações de nitrito e nitrato foram determinadas ao longo do tempo por cromatografia de íons. (9) No caso do teste que foi realizado com o biofilme, foi estimada a quantidade total de mídias nos 3 L de lodo. Para o cálculo da taxa específica de desnitrificação, levou-se em consideração a concentração de SST obtida no analise de sólidos. O teste de desnitrificação foi realizado nos dois regimes testados.

5.11. Balanço do material nitrogenado

As eficiências na nitrificação, desnitrificação e remoção total de nitrogênio serão avaliadas pelas seguintes formula (Yang *et al*., 2009):

$$N\text{total} = \frac{(NT\ afluente - NT\ efluente)}{NT\ afluente}\ x\ 100\ \% \qquad (12)$$

$$N\text{ass} = \frac{(Yobs\ X\ \text{DQO}\ X\ 0{,}075)}{(NT\ afluente - NT\ efluente)}\ x\ 100\ \% \qquad (13)$$

$$Nsnd = \frac{(NT\ afluente - NT\ efluente - Yobs\ X\ \text{DQO}\ X\ 0{,}075)}{(NT\ afluente - NT\ efluente)}\ x\ 100\ \% \qquad (14)$$

Onde:

N total: Remoção de nitrogênio total

N ass: Remoção de nitrogênio por assimilação

N nsd: remoção de nitrogênio por nitrificação e desnitrificação simultânea

NT: Nitrogênio total

DQO: Demanda química de oxigênio

Yobs: Coeficiente observado de rendimento

5.12. Monitoramento do Sistema

Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros que monitorados durante as etapas 1, 2 e 3 e os métodos analíticos utilizados, com exceção dos parâmetros monitorados por sensores, aqueles relacionados com o *fouling* e as análises de microscopia, os métodos analíticos utilizados estão

descritos no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 21thEdition* (APHA, 2005).

Tabela 5. Programa de monitoramento do reator

Analise	Unidade	Afluente e efluente do sistema BRM-BF	Método
Temperatura	ºC	Online	-
Redox	mV	Online	-
OD	mg/L	Online	-
pH	-	Online	2320 - B
Alcalinidade	UNT	2xsemana	2320 - B
Cor	UC	5xsemana	2320 - B
Turbidez	UNT	5xsemana	2130
DBO	mg/L	3xsemana	5210 - D
DQO Total	mg/L	5xsemana	5220 – D
DQO solúvel	mg/L	5xsemana	5220 – D
P-PO4 total	mgP/L	3xsemana	4500-P
Nitrogênio (N-NTK, Norg - N-NH_4 - N-NO_2 - N-NO_3)	mgN/L	5xsemana	4500 – B, B/C 4110 – B, Cromatografia de íons
SST e SSV	mg/L	4xsemana	2540
SPEsol e SPElig	mg/L	4xsemana	Judd *et al*., 2006
Taxa de NDS	mgN/L	1xsemana	Koning *et al*., 2011
Analise de fouling (RLA= Rss+Rcol+Rsol)	m^{-1}	2xsemana	Judd *et al*., 2006
Índice de fouling (FI30)	m^{-1}	3xsemana	Judd *et al*., 2006

A determinação de nitrato e nitrito foi realizada nos laboratórios do Centro de Ciências Naturais e Humanas da Universidade Federal do ABC, tendo sido utilizado um cromatógrafo de íons Metrohm modelo 883 equipado com detector condutométrico, coluna Metrossep A Supp 4® e coluna supressora. A solução eluente utilizada foi $NaHCO_3$ / Na_2CO_3 (1,7 e 1,8 mmol/L), vazão

de 1 mL min-1, alça de amostragem de 20 µm e H_2SO_4 (50 mmol L-1) como solução regenerante, tudo segundo as normas descritas por Papai *et al*., (2011). Foram construídas curvas de calibração na faixa de 0,5 a 80 mg/L para todos os íons, necessárias para detectar as maiores e menores concentrações de nitrato e nitrito no sistema BRMS-BF.

Para determinar o teor de COT em SPE ligado e solúvel foi usado um analisador de Carbono Orgânico Total Formacs HT acoplado com analisador de Nitrogênio Total (NT), os analises foram desenvolvidos no Laboratório de Processos Biológicos da universidade federal do ABC.

Para o cálculo da relação A/M foi usada a concentração de DQO, a vazão, concentração do lodo e o volume do reator, segundo a equação 18, proposta por Sperling, (1997):

$$F/M = \frac{DQO * Q}{SSV * V} \quad (18)$$

Onde:

DQO: Demanda Química de Oxigênio do efluente (Kg/m^3)

Q: Vazão de água urbana servida (m^3/dia)

SSV: Sólidos Suspensos Voláteis (Kg/m^3)

V: Volume do tanque de aeração (m^3)

A estimativa da idade do lodo para conhecer foi calculada pela formula equação 19 (SPERLING, 1997):

$$\theta = \frac{V}{Qex} \quad (19)$$

Onde:

V: Volume do reator (m3)

Qex: Vazão de lodo excedente (L/d)

O Qex foi calculado a partir das medias do lodo retirado do sistema BRMS-BF como parte de limpeza, purga, utilização do licor misto do reator para aulas experimentais na UFABC e para montagem de outros sistemas, e a quantidade média diária utilizada para os diferentes analises (Tabela 5).

A carga orgânica volumétrica (COV) expressada como a quantidade de matéria orgânica em termos de DQO que se aplica por unidade de volume de reator, por uma unidade de tempo. A COV pode ser calculada pela equação 20 (FORESTI *et al*., 1999).

$$COV = \frac{DQO\left(\frac{kg}{m^3}\right) * Q\left(\frac{m^3}{dia}\right)}{Vol(m^{3)}} \qquad (20)$$

Onde:

DQO: Demanda Química de Oxigênio do efluente (Kg/m^3)

Q: Vazão de água urbana servida (m^3/dia)

V: Volume total do reator (m^3)

Para calcular o coeficiente de rendimento observado de biosólidos Yobs foi usada a equação 21, na mesma Macomber *et al*., 2005 analisou parâmetros de dados cinéticos biológicos usando três diferentes representações para biomassa: SSV, fosfatos lipídicos e atividade enzimática total. Todos os três indicadores exibiram tendências semelhantes, resultando em estimativas dos coeficientes de decaimento endógeno, demonstrando assim a confiabilidade dos sólidos suspensos voláteis como medida para atividade em lodo ativado. O cálculo da taxa de crescimento específico foi em relação a taxa especifica de utilização de substrato baseada na remoção da DQO sSo-Sd, usando a equação U = sSo-Sd / X * TDH (gDQO/gSSVTA.d) e considerando a perda de substrato no lodo ativado retirado do sistema. Yoong *et al*., 2011, apresenta as curvas para calcular Yobs a partir do TRS e, afirma que os coeficientes cinéticos medidos por Macomber *et al*., 2005 são dos mais confiáveis para sistemas BRMS:

$$Yobs = 0{,}6237.TRS^{-0{,}1943} \qquad (21)$$

Yobs: Rendimento observado de biosólidos (gSST/gDQO)

TRS: Tempo de retenção de sólidos (dias)

Para calcular os requisitos C:N:P para o crescimento microbiano, ou a produção de biomassa, foi usada a fórmula proposta por Droste, (1997) quem indicou que valores da relação C:N:P necessários para sustentar o crescimento bacteriano aeróbico são de 100: 5: 1 e de 250: 5: 1 a 500: 5: 1 para sistemas anaeróbicos. As relações C: N: P necessárias para o tratamento de águas urbanas

servidas sob condições aeróbicas ou anaeróbicas dependem do Yobs e da eficiência de remoção de DQO (E), assim, foi proposta a equação 22 (DROSTE, 1997; THOMPSON *et al*., 2005):

$$C:N:P = \left[\frac{41}{(E)(Y_{obs})} : 5 : 1\right] \quad (22)$$

A equação 23 proposta por Katie *et al*., (2003) foi utilizado para calcular a eficiência do processo NDS (EfficiencySND):

$$Eficiência_{\boldsymbol{NDS}} = \left(1 - \frac{NO^{-}_{xconcentração}}{NH^{+}_{4oxidado}}\right) \text{ x } 100 \quad (23)$$

Onde $NO^{-}_{xconcentração}$ é a concentração de NO^{-}_{x} que permaneceu depois da reação, e, $NH^{+}_{4oxidized}$ o NH^{+}_{4} oxidado depois da reação.

Para calcular a variação da alcalinidade devido aos processos de amonificação, nitrificação e desnitrificação foram usadas as equações 24, 25 e 26 descritas por VAN HAANDEL, *et al*., 2009 e desenvolvidas por Bueno, (2011), segundo o seguinte balanço:

$(\Delta alc/\Delta N)_{am} = 50/14 = 3{,}57$ mg $CaCO_3$.mgN^{-1} (24)
$(\Delta alc/\Delta N)_{n} = -\ 100/14 = -7{,}14$ mg $CaCO_3$.mgN^{-1} (25)
$(\Delta alc/\Delta N)_{d} = 50/14 = 3{,}57$ mg $CaCO_3$.mgN^{-1} (26)

Onde:
(Δalc/ΔN): variação da alcalinidade por mg N.
am: amonificação
n: nitrificação
d: desnitrificação

5.13. Análise Estatística

Os resultados foram compilados em médias das determinações para a fase I e II e foram submetidos à estatística descritiva básica, análise de variância (ANOVA), teste de TUKEY, correlação de PEARSON e teste de KRUSKAL-WALLIS, esse último para dados onde não existiu homogeneidade nas medias de variância. A estatística descritiva básica foi realizada no Microsoft Excel e os demais testes no software *Paleontological Statistics* (PAST) versão 3.14 desenvolvido por Hammer *et al*. (2001).

6. RESULTADOS

Neste tópico são apresentados os dados obtidos durante as duas fases de operação do sistema piloto BRMS-BF. Estão presentes os resultados de desempenho do sistema referentes à eficiência de remoção de material orgânico, nitrogênio e demais dados monitorados para conhecer a qualidade da água de permeado, e também, a quantificação e caracterização das substâncias relacionadas ao *fouling*, desempenho das membranas e das condições ambientais no reator.

6.1. Condições de operação no sistema BRMS-BF

Para o tratamento biológico de águas urbanas servidas, o tempo de retenção de sólidos (TRS) ou idade do lodo é um dos fatores mais importantes, que pode mudar o estado da biomassa em um sistema de lodo ativado e a concentração de sólidos suspensos no licor misto. Um valor elevado de TRS, até certo ponto, pode resultar em uma degradação mais eficiente de material orgânico e nutrientes. No entanto, é difícil esperar que a eficiência do tratamento seja linearmente proporcional à concentração de biomassa já que a elevados TRS, a atividade microbiana específica pode ser reduzida devido à deficiência de substrato. Outro problema de um elevado TRS é o aumento do *fouling* das membranas, sendo uma das principais limitações para o desenvolvimento comercial da tecnologia de biorreatores de membrana (BRMS) (DELRUA, 2011).

O controle do valor TRS é essencial para melhorar os processos de remoção de nutrientes biológicos e aumentar a vida útil das membranas nos sistemas BRMS. Han (2005), mostra que a remoção total de nitrogênio via nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS) foi aumentada com um TRS de até 70 dias, mas com essa TRS o *fouling* das membranas aumentou significativamente (resistência total > 30.10^{12} m^{-1}), sendo recomendados TRS de 25 a 50 dias para sistemas BRMS (STRICKER *et al*., 2010).

Além disso, outro dos parâmetros mais importantes desde o desenvolvimento do processo de lodo ativado no início do século 20 é a concentração de oxigênio dissolvido (OD), sendo necessária a aeração no tratamento de águas urbanas servidas para transferir oxigênio para a massa biologicamente ativa de microrganismos, a fim de obter uma melhora no processo de NDS e uma remoção adequada de poluentes orgânicos (HAN, 2005). Também, nos sistemas BRMS, essa aeração é fundamental para parte da limpeza do módulo de membranas, exercendo um papel importante no controle do *fouling*.

Diferentes tipos de aeração podem empregados, assim como concentrações de OD, dependendo da configuração e dos requisitos específicos de tratamento (MUELLER *et al*., 2002).

A aeração dos sistemas BRMS envolve uma importante contribuição do custo de construção e operação de estações de tratamento (MUELLER *et al*., 2002; GERMAIN E STEPHENSON, 2007).

Existem outros parâmetros como a relação alimento microrganismo (A/M), o tempo de detenção hidráulica (TDH), a temperatura (T), o pH, o potencial de oxido redução (Redox), o coeficiente de crescimento bacteriano (Yobs), a concentração de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), e o tipo de material suporte e sua área superficial específica os quais são de grande importância para o controle operacional e adequado funcionamento nos sistemas BRMS, e que vão influenciar as características do licor misto e a eficiência de remoção de material orgânico e nitrogênio. O objetivo foi avaliar os resultados dos diferentes parâmetros monitorados e controlados no sistema MBRS-BF estudado:

Na Tabela 6 são apresentados os valores para os parâmetros monitorados e controlados na operação do sistema BRMS-BF nas duas fases de operação. A concentração de SST foi utilizada como referência para o começo das coletas para a fase I, que começaram com uma concentração de SST de 5 g SST/L, encontrando-se dentro da faixa usual para a adequada operação de sistemas de lodos ativos (2 a 5 g SST/L). Os resultados obtidos no presente estudo mostram que a as médias de concentração de SST (5,6 e 5,7 g/L) e SSV (4,5 e 4,9 g/L) para a Fase I e II, segundo a análise estatística (ANOVA), obtiveram diferença significativa entre fases (SST p= 0,003 e SSV p=0,02). Os valores para SST nas Fases I e II, estiveram sempre acima de 3,4 g/L e 3,7 g/L (Figura 14). Estudos têm apresentado eficiências elevadas na remoção de matéria orgânica (>90%) e nitrogênio via NDS com concentrações medias de SST de 4,8 a 12 g/L em sistemas BRMS e BRMS-BF, mostrando que os valores obtidos no presente estudo estão na faixa mais baixa apresentada por esses estudos (HAN, 2005; REN, 2007; BEZERRA, 2010; CALDERON *et al* 2011; MANNINA, 2017).

Tabela 6. Condições de operação do sistema BRMS-BF

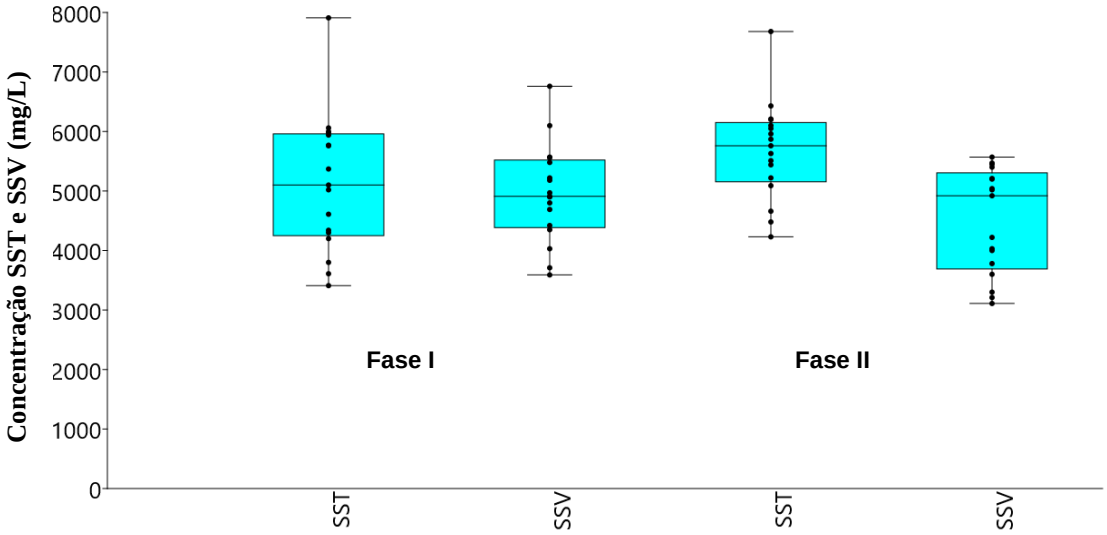
Condições de operação	Fase I	Fase II
Volume útil do reator (L)	150	
TRS (dias)	30	27
Vazão do lodo excedente (L/dia)	5,0	5,5
Tempo de detenção hidráulica (TDH) (h)	6,0	9,0
Oxigênio dissolvido (OD) (mg/L)	2,3 ± 0,2	0,9 ± 0,2
Potencial Redox (mV)	185 ± 9	-11 ± 73
Sólidos suspensos totais *(SST) (g/L)	5,2 ± 1,0	5,6 ± 0,7
Sólidos suspensos voláteis *(SSV) (g/L)	4,5 ± 1,0	4,9 ± 0,8
Área superficial especifica total do material suporte	2047 m^2/g	
Temperatura (T) (°C)	24 ± 1	23 ± 1
Ph	6,9 ± 0,2	7 ± 0,1
Vazão de ar – fluxo constante (L/min)	15	
Vazão de ar – areação intermitente (L/min)	10	

*SST e SSV Biomassa em suspensão

Foi possível manter a concentração de sólidos e o TRS dentro das condições ambientais para o desenvolvimento de comunidades bacterianas necessárias para o tratamento biológico de águas urbanas servidas nas duas fases de operação. O TDH foi mais elevado na Fase II comparado com a Fase I, isto explicado por uma diminuição da vazão do permeado que foi alterada pelo aumento da pressão transmembrana. No entanto o TDH na ordem de 6 a 8 horas permite economizar energia para areação (BUENO, 2011), e não afeta significativamente o desenvolvimento das comunidades bacterianas e a eficiência de remoção de poluentes orgânicos (LAGE, 2010; VARILA, 2011).

Por outra parte, foi possível controlar de forma eficiente o pH segundo as condições de operação propostas, tendo um pH adequado para facilitar os processos biológicos no reator. A Temperatura média foi estável nas duas fases de estudo.

Figura 14. Série temporal da concentração de sólidos suspensos totais e voláteis (SST e SSV) na biomassa em suspensão durante a fase I e II no sistema BRMS-BF.



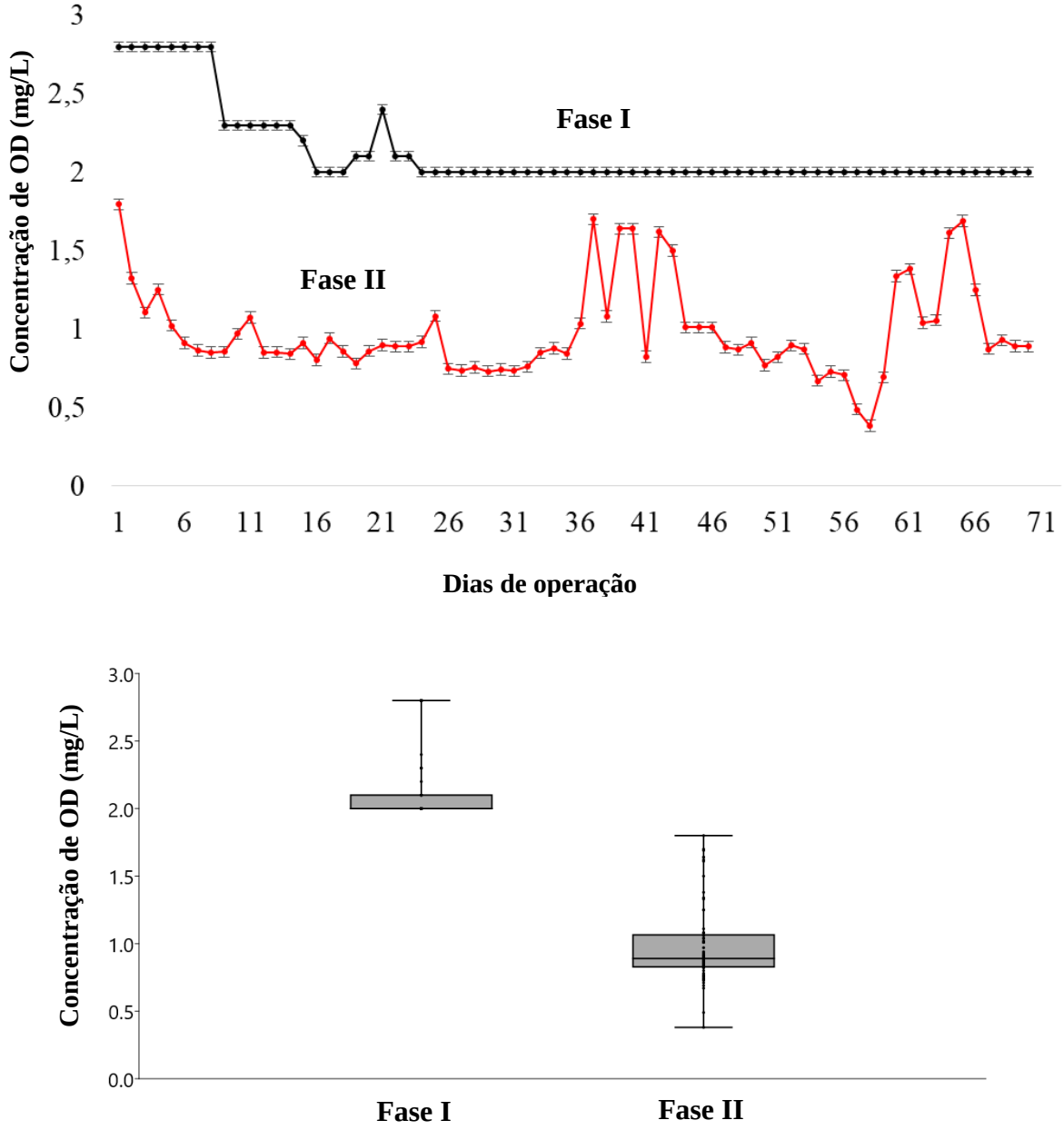
Para a quantificação do material suporte (BCN), depois de desenvolver os ensaios, foi calculada uma média de 4094 unidades de BCN para 3 L de licor misto, o que resultou em aproximadamente 204700 unidades para 150 L (volume do reator). Tendo uma ASE < 0,01 m^2/g para cada unidade do material BCN, foi calculada uma área especifica superficial total de 2047 m^2/g, e por litro, de 13,64 $m^2/g/L$. Há dificuldades para comparar esses resultados do material BCN com outros estudos, no entanto, ele mostra uma área superficial total bastante grande, permitindo a adsorção, e possivelmente, o adequado desenvolvimento do biofilme e as comunidades bacterianas. A ASE total do BCN pode ser comparada com a de outros materiais, como, por exemplo, o carvão que tem uma ASE de 400 a 2000 m^2/g (NAVARRO e VARGAS, 2010), dependendo da sua apresentação, e que tem sido amplamente utilizado em processos relacionados ao tratamento e purificação de água.

O valor médio de potencial redox de 185 mV para a Fase I mostra que a condição ambiental foi favorável para o processo de nitrificação, conforme reportado por Zhao*et al*., (1999), e Gerardi (2007) que indicaram valores de 100 a 350 mV como faixas onde ocorre, principalmente, nitrificação. Para a Fase II, o valor médio de potencial redox foi -11 mV, dentro da faixa indicada por Gerdi, (2007) que reportou valores de 50 a -50 mV como característicos do processo de

desnitrificação. Por outro lado, valores próximos de 25 a 162 mV foram apresentados por Bueno, (2011) para processos que favorecem a eliminação de nitrogênio via NDS.

Em relação à concentração de OD, foi possível exercer o controle eficiente deste parâmetro segundo as condições propostas paras as duas fases de operação, sendo de 2,3 e 0,9 mg/l para a Fase I e II. Na Figura 15 se apresenta com mais detalhe a concentração de OD durante as duas fases de operação.

Figura 15. Série temporal das médias diárias de concentração de oxigênio dissolvido no licor misto para a fases I no sistema BRMS-BF.



A partir do dia 10 de operação começou a decrescer de forma constante o nível de OD para as duas fases de operação, o que coincidiu com um aumento na DQO, que passou de 308 para 619 mg/L no período do 17 a 21 de março para a Fase I. Para a Fase II, a concentração de DQO continuou elevada (Min= 441 e Max = 661 mg/L). Assim, para a primeira fase, o excesso de matéria orgânica gerava um constante decrescimento no nível de OD, o qual era estabilizado em 2 mg O_2/L devido ao ajuste automatizado para controle de aeração. Por sua vez, para a segunda fase, apesar do elevado teor de matéria orgânica expressada como DQO, houve maior variabilidade, principalmente, pelos problemas relacionados com a diminuição da vazão, o que dificultava o ingresso constante e suficiente de alimento para os microrganismos, aumentando a concentração de OD.

Contudo, foi possível manter um controle efetivo do OD nas condições propostas em ambas as fases de operação para favorecer a remoção de material orgânico, a eliminação de nitrogênio via NDS, a identificação e o comportamento do *fouling* assim como as comunidades bacterianas, avaliando diferenças nesses processos quando a concentração de OD diminui de 2,3 para 0,9 mg/L.

6.1.1. Relação A/M, C:N:P, carga orgânica volumétrica e coeficiente de crescimento bacteriano (Yobs) no sistema BRMS-BF

Para conhecer algumas das características e propriedades do licor misto no sistema BRMS-BF, foram calculados a partir das condições de operação já apresentadas a relação A/M, C:N:P e coeficiente de crescimento bacteriano (Yobs) para as duas fases de operação (Tabela 7).

A relação A/M foi de 0,23 (Min = 0,02 e Max = 0,30) e 0,35 ((Min = 0,05 e Max = 0,47) gDQO/gSSVTA.d para as Fases I e II de operação, sendo semelhante ao relatado por diferentes autores de 0,07 a 0,27 gDQO/gSSVTA.d em biorreatores com membranas (HAN, 2005; REN, 2007; BEZERRA, 2010).

Para a relação A/M calculada a partir da DBO_5, obtiveram-se valores de 0,10 (Min = 0,08 e Max = 0,14) e 0,27 (Min = 0,21 e Max = 0,37) $gDBO_5$/gSSVTA.d para a primeira e segunda fase de operação respectivamente. Tais valores, para a Fase I, são similares aos necessários para sistemas de lodos ativados com areação prolongada relatados de < 0,15 $gDBO_5$/gSSVTA.d (ALEM SOBRINHO, P, 1983; VON SPERLING, 1997; CHIU *et al*., 2007), e aos descritos por a Norma ABNT-570 de 0,07 a 1,1 $gDBO_5$/g SSVTA.d (NBR 12209, 1992). A fase II apresentou valores de A/M mais elevados.

Tabela 6. Propriedades do licor misto no sistema BRMS-BF

Parâmetro	Fase I	Fase II
Relação A/M ($gDBO_5$/gSSVTA.d)	0,10 ± 0,02	0,27 ± 0,05
Relação A/M (gDQO/gSSVTA.d)	0,23 ± 0,03	0,35 ± 0,05
Carga Orgânica Volumétrica (COV) ($KgDQO/m^3.d$)	2,4	2,0
Relação C:N:P (gSST/L)	74:5:1	78:5:1
Yobs (gSSV/gDQO)	0,32 ± 0,3	0,33 ± 0,1

Para a COV os valores encontrados em ambas as fases de operação do presente estudo, 2,4 e 2,0 $KgDQO/m^3.d$, estão nas faixas superiores apresentadas por Zafarzadeh *et al.*, (2011), eles apresentaram valores de 0,36 e 2,36 $KgDQO/m^3.d$ para água urbana servida sintética com DQO de 300 – 2000 mg/l obtendo uma remoção de nutrientes e material orgânico superior ao 95%. Lima *et al*., (2016) apresenta valores similares.

A relação C:N:P foi semelhante nas duas fases de operação, de 74:5:1 e 78:5:1 para a Fase I e II. Os requerimentos da relação C:N:P para cada condição, aeróbia e anaeróbica, no tratamento de águas urbanas servidas dependem do Yobs e da eficiência de remoção da DQO, e podem ser calculados a partir da fórmula química para biomassa (DROSTE, 1997; THOMPSON *et al*., 2005). As proporções e fornecimento de carbono (C), nitrogênio (N) e fósforo (P) são importantes já que influenciam o crescimento bacteriano ou a taxa de produção de biomassa (JOERGENSEN e SCHEU 1999; MISRA e GUPTA 2001; BAIRD e MIDDLETON 2004; SAINI *et al.*, 2004).

Neste sentido, Droste, (1997) propôs uma formula geral para calcular a produção de biomassa, apresentando que é necessária uma relação C: N: P de 100: 5: 1 e 250: 5: 1 para sustentar o crescimento bacteriano aeróbio e anaeróbico, respetivamente, quando o Yobs é de 0,41 gSST/gDQO. Com base nesses valores pode-se observar que os requerimentos de carbono em relação ao nitrogênio e fósforo estiveram abaixo do valor considerado ideal em ambas as fases de operação. Essa condição de operação pode interferir na remoção de matéria orgânica, nitrogênio total e fósforo, uma vez que está diretamente relacionada com os processos de crescimento bacteriano e formação de biomassa no sistema BRMS-BF. Também, pode ter impacto em outros processos como, por exemplo, a presença e acúmulo de nitrito que podem estar relacionadas com a ausência de carbono suficiente que permita a desnitrificação completa (LI *et al*, 2008).

Os valores de Yobs foram de 0,32 e 0,33 gSSV/gDQO para a Fase I e II de operação, sendo próximos em ambas as fases de estudo. Tchobanoglous *et al*., (2003) mostraram valores médios de 0,4 gSSV/gDQO para processos convencionais de lodo ativado. Laflamme-Mayer *et al*., (2004) calcularam o Yobs para três sistemas de tratamento de lodos ativados, incluindo os biorreatores de membrana, e reportaram valores de 0,3 a 0,6 gSSV/gDQO. Seong-Hoon, (2003) mostraram valores para uma ótima operação de sistemas de biorreatores com membranas de Yobs de 0,2 a 0,5 gSSV/gDQO. Por sua vez, Banu *et al*., (2009) encontraram para um sistema de biorreatores com membrana um Yobs de 0.12 gSSV/gDQO, atribuindo essa diferença no rendimento observado à concentração de SSV, uma alta concentração de SSV (> 12 g/L) diminuiu o coeficiente de rendimento observado (VISVANATHAN *et al*., 2000). O Yobs esteve entre os valores apresentados por diversos autores nas duas fases de operação, Macomber *et al*., 2005 reportou para um TRS de 30 dias um Yobs de 0,269, a principal diferença com esse estudo foi a concentração de SSV (> 10 g/L) que no presente estudo esteve abaixo de 5 g/L em ambas as fases de operação. No entanto, esses valores estão dentro das faixas para operar sistemas de lodos ativados e se espera uma eficiência adequada na remoção de matéria orgânica e nitrogênio.

6.2. Remoção de matéria orgânica e nitrogênio em diferente concentração de oxigênio dissolvido e principais comunidades microbiológicas envolvidas nesses processos de degradação no sistema BRMS-BF

O lançamento em águas urbanas servidas de compostos nitrogenados e matéria orgânica possui grande impacto sobre a saúde e o ambiente. É necessário, então, criar processos visando o tratamento destes efluentes. Existem várias tecnologias capazes de remover a matéria orgânica e nitrogênio de efluentes. Uma técnica alternativa utilizada é a de Nitrificação e Desnitrificação Simultânea (NDS), onde a partir do controle de parâmetros como pH, oxigênio dissolvido (OD) e a idade do lodo, é possível remover nitrogênio e matéria orgânica simultaneamente, em um mesmo reator. O objetivo deste estudo foi avaliar a remoção de matéria orgânica e nitrogênio via NDS em diferente concentração de OD no sistema BRMS-BF.

Para avaliar e apresentar os resultados da eliminação de matéria orgânica, expressados pela eficiência de remoção de DQO e DBO_5, foram utilizados os métodos descritos no item **5.12** de monitoramento do sistema BRMS-BF. As características do afluente para as duas fases de operação são apresentadas na **Tabela 5.** Por sua vez, para avaliar a conversão de nitrogênio e suas frações, foram usados os materiais e métodos descritos no item **5.10, 5.11 e 5.12.** Foram medidas na entrada e saída do sistema BRMS-BF os valores de N-NKT, $N\text{-}NH_4$, $N\text{-}NO_3$ e $N\text{-}NO_2$ e calculados os valores de N-org e N-total. Assim como as taxas de NDS, o balanço de material nitrogenado (N assimilação, N nitrificação e N desnitrificação), balanço de alcalinidade, eficiência do processo NDS, e, finalmente analisadas as comunidades microbiológicas associadas ao ciclo do nitrogênio (Item 5,9). A estatística foi desenvolvida de acordo ao item **5.13.**

6.2.1. Qualidade do Permeado: Remoção de Material Orgânico e Turbidez

Em relação ao desempenho do sistema BRMS-BF em qualidade do efluente final, um resultado obtido, que mostra o funcionamento correto do sistema de membranas, foi a alta eficiência (99%) de remoção de turbidez nas duas fases de operação (Tabela 7).

Por sua vez, a remoção de matéria orgânica também foi alta nas duas fases de operação, conforme aos dados apresentados na Tabela 8, e Figuras 16, 17 e 18, foram obtidas eficiências de 95% ± 3 e 96 ± 2% para DQO e DBO_5 respectivamente na Fase I. Para a Fase II, houve uma remoção levemente maior, apresentando-se baixas concentrações médias de DBO_5 remanescente no efluente final, de 3 ± 2 mg/L. O resultado do teste estatístico LEVENE apresentou que não

existe igualdade nas médias de variância para os valores de DQO no afluente (p= $4,7x10^{-9}$) e efluente (p= 0,01). Portanto, foi usado o teste KRUSKAL-WALLIS para comparar os resultados da eficiência de remoção de DQO, o mesmo mostrou que não existe diferença significativa nos valores da DQO para o efluente p= 0,78. As médias de DQO solúvel encontradas referentes às frações de DQO total, para o afluente, foram de 260 ± 161 e 226 ± 27 mg/L, representando o 56 e 39% para a fase I e II, respectivamente. Por outro lado, o teste ANOVA indicou que houve diferença significativa para a remoção de DBO_5 (p= 0,04) entre as fases, sendo mais eficiente a remoção na Fase II. Essa diferença pode ser explicada pela mudança da concentração de carga orgânica no afluente, uma vez que os valores de remoção no efluente foram próximos (5 e 3 mg/L).

Tabela 7. Valores de Turbidez, DQO e DBO_5 no afluente e efluente tratado pelo BRMS-BF e eficiência de remoção.

Variáveis/Fase de operação		Turbidez (NTU)	Cor (UC)	DQO (mg/L)	DBO_5 (mg/L)
Valor médio afluente	I	117 ± 62	104 ± 33	464 ± 205	142 ± 27
	II	213 ± 21	146 ± 48	579 ± 70	375 ± 42
Valor médio efluente	I	0,5 ± 0,2	8 ± 1	18 ± 9	5 ± 2
	II	0,6 ± 0,2	7 ± 1	18 ± 4	3 ± 2
Eficiência (%)	I	99 ± 1	92 ± 2	95 ± 3	96 ± 2
	II	99 ± 1	94 ± 1	97 ± 1	99 ± 1
CV (%) efluente	I	53	13	2	37
	II	26	15	4	36
Max efluente	I	0,9	8	34	8
	II	0,9	9	29	6
Min efluente	I	0,24	5	5	3
	II	0,3	6	12	2

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam as séries temporais dos comportamentos de DBO_5 e DQO afluentes e efluentes, e a eficiência de remoção para ambas as fases de operação. Ao nalisar as Figuras é notável que independente da variação nas concentrações de afluente na entrada do reator, os valores de concentração no efluente e as eficiências de remoção mantiveram-se semelhantes.

Figura 16. Séries temporais de DQO no afluente e efluente do BRMS-BF

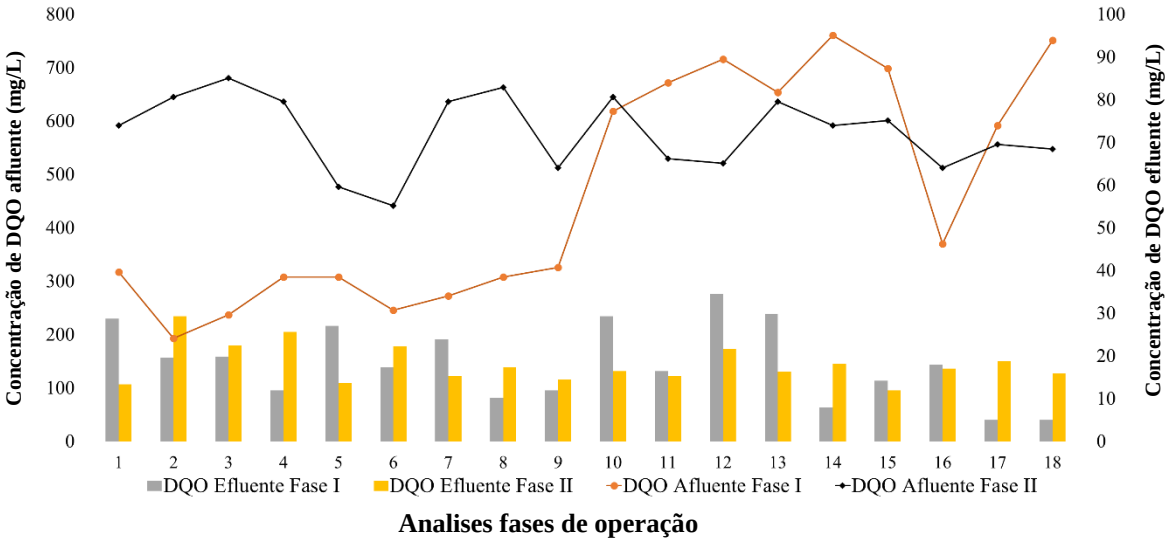


Figura 17. Série temporal DBO_5 no afluente e efluente do BRMS-BF

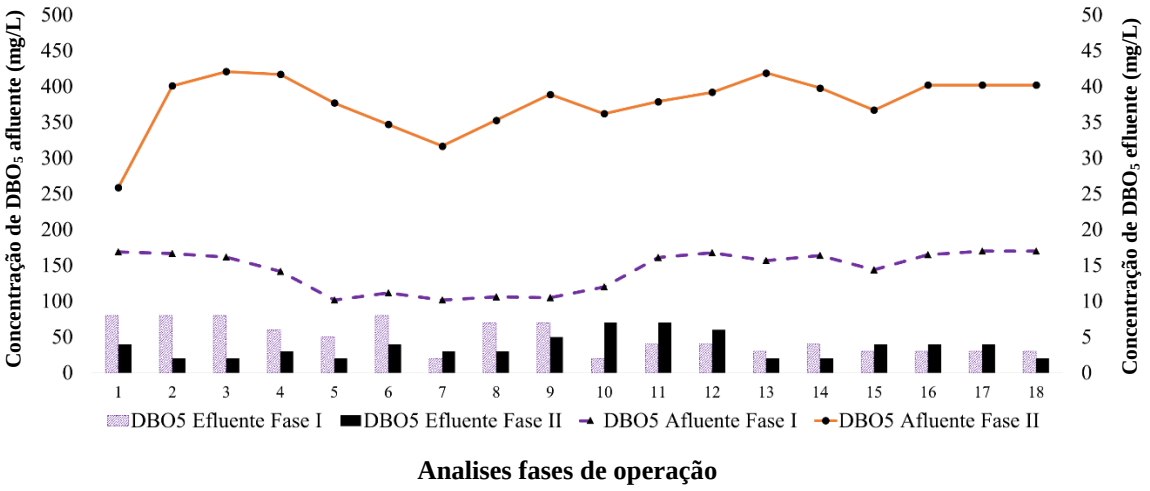
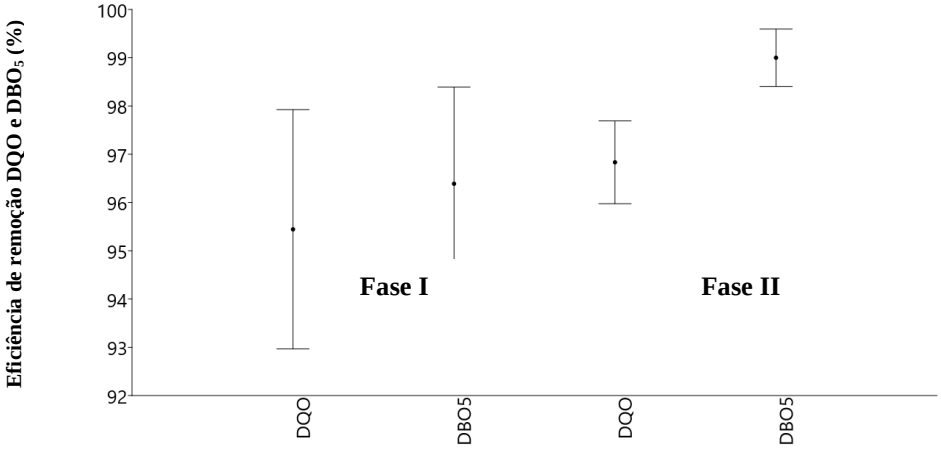


Figura 18. Eficiência de remoção para DQO e DBO_5 durante todo o período de operação.



Nota-se que a concentração de OD não influenciou a remoção de material orgânico no sistema BRMS-BF, uma vez que não houve diferença significativa (Teste ANOVA) na eficiência de eliminação de DQO quando houve redução da concentração de OD (2,3 e 0,9 mg/L). Isto pode ser explicado pelo coeficiente de meia-saturação de oxigênio para heterotróficos ($K_{O,\ H}$), que dependem da concentração de OD, e que precisa ser muito baixo (0,01 a 0,2 mg/L) para afetar a eficiência na eliminação de matéria orgânica devido ao crescimento de bactérias formadoras de flocos e filamentos (LAU *et al*., 1984).

Os valores de remoção de matéria orgânica obtidos neste estudo são similares aos mostrados por Rodriguez. *et al*., (2017), que operaram um BRMS-BF com concentração de OD de 1,6 a 2,4 e de 0,4 a 0,7 mg O_2/L e reportaram valores médios de remoção de 90% para DQO e de 98% para DBO_5, mantendo a eficiência com as diferentes concentrações de OD. Outros estudos para sistemas BRMS-BF apresentam resultados similares aos encontrados no presente estudo (JUNGMIN *et al*., 2001; SUN, F. *et al*., 2015; CUEVAS, R. *et al*., 2015; CHUNKAI H. *et al*., 2016; RODRIGUEZ, A. *et al*., 2017; XIAOYAN S. *et al*., 2017; GIORGIO M.*et al*., 2017).

Essas altas remoções de matéria orgânica eram esperadas em tratamento de águas urbanas servidas que combinam o sistema de lodos ativados com biofilme e a tecnologia de membrana submersa. Uns dos benefícios da biomassa suspensa e aderida ao material suporte (biofilme) são tanto a facilidade para desenvolver diferentes microrganismos heterotróficos quanto a capacidade

de assimilar pronta e lentamente os substratos biodegradáveis. Jungmin *et al*. (2001) e Cuevas *et al*., (2015), operaram biorreatores de lodos ativados com biofilme e membrana submersa, e relataram as maiores porcentagens de remoção de matéria orgânica de cerca de 99% em termos de DQO, operando com uma carga volumétrica orgânica (COV) de 0,75 kgDQO/m^3.d, sendo menor que a apresentada nas duas fases de operação no sistema BRMS-BF (> 2 kgDQO/m^3.d). Bezerra (2010) operou um biorreator de membras para a remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada, o mesmo teve uma COV de 1,91 kg.DQO/m^3.d, e apresentou médias de remoção de DQO, NTK e NT de 97, 98 e 92%, respectivamente, sendo similar aos valores apresentados no presente estudo.

Bettanin, (2013) avaliou a remoção de matéria orgânica em um biorreator com membranas externas configurado para NDS, e controle de pH e o OD. A concentração média de SSV foi de 4,5 g/L e obtiveram resultados de remoção de DQO de até 100%, indicando que esta poderia estar sendo consumida pelas bactérias nitrificantes, apresentando-se, nesse caso, nitrificação heterotrófica. Os valores de SSV foram semelhantes aos apresentados no presente estudo (Tabela 6).

Por sua vez, Chunkai *et al*., (2016) apresentaram menores remoções de DQO de 56%, as principais diferenças se encontraram nas condições de operação para o OD, que para esse sistema foi de 6 – 7 mg/L e nas concentrações de SST que foram de 1,4 g SST/L. Sendo essa elevada concentração de OD e baixa concentração de SST os principais fatores que diminuíram a eficiência de remoção de DQO no sistema de lodos ativados.

Shengyong et al., (2017) operaram um BRMS com aeração intermitente (6 h com ar e 6 h sem ar) e uma concentração de SST de 3 g/L, reportando valores de remoção de matéria orgânica de 48%. Eles concluíram que a remoção de matéria orgânica foi baixa em condições de aeração contínua já que não houve fonte de carbono em quantidade e qualidade suficientes. Também porque o sistema BRMS apresentou conteúdo excessivo de salinidade, representou um efeito negativo sobre o crescimento das bactérias. No entanto, essa aeração intermitente favoreceu a desnitrificação. No presente estudo, que tinha duas linhas de ar (Uma para a limpeza das membranas e a outra manter a concentração de OD no licor misto), a aeração para manter os níveis de OD no licor misto foi intermitente nos intervalos de OD propostos (> 2mg/L Fase I e > 0,8 Fase II), mas quando essa concentração era menor, o ar se ligava automaticamente. Essa condição e

controle rígido da concentração de OD no reator foram muito importantes para conseguir elevadas remoções de matéria orgânica, uma vez que permitia ambienteis adequados para o desenvolvimento de microrganismos que degradavam a matéria orgânica, e evitava a formação de filamentos e flocos.

Giorgio *et al*., (2017) estudou um BRMS-BF para avaliar o efeito da relação C/N na remoção de poluentes desse sistema. Os resultados destacaram que o desempenho do sistema foi significativamente afetado pela relação C/N, reportando uma piora importante na remoção de DQO (70%), nitrogênio (44%) e fósforo (26%) quando a relação C/N (2) é baixa. Para relações C/N iguais a 5 e 10, eles reportaram remoções de 98-98% para a DQO, 53-69% para nitrogênio e 67-87% para fósforo. No presente estudo, a relação C:N:P calculada foi de 74:5:1e 78:5.1 para a Fase I e II, respectivamente. Segundo os valores apresentados por Droste, (1997) quem propôs essa relação para sistemas de lodos ativados aeróbicos e calculou que, para cada 100% de conteúdo de carbono, são necessários 20% de nitrogênio, o que vai ajudar no crescimento bacteriano adequado e posterior eficiência do sistema. Assim, os valores apresentados no sistema BRMS-BF estão um pouco abaixo dos apresentados por Droste, (1997), mas são semelhantes aos apresentados por Giorgio *et al*., (2017). Apesar disso, a relação C:N:P pode afetar mais severamente o processo NDS, tendo impacto principalmente na desnitrificação (HER e HUANG, 1995).

São muitos os parâmetros a controlar e avaliar para melhorar a remoção da matéria orgânica, no entanto a COV, o OD, os SST e a relação C/N podem se constituir nos mais importantes nessa melhora na eficiência de remoção.

6.3. Remoção de nutrientes: Fósforo Total

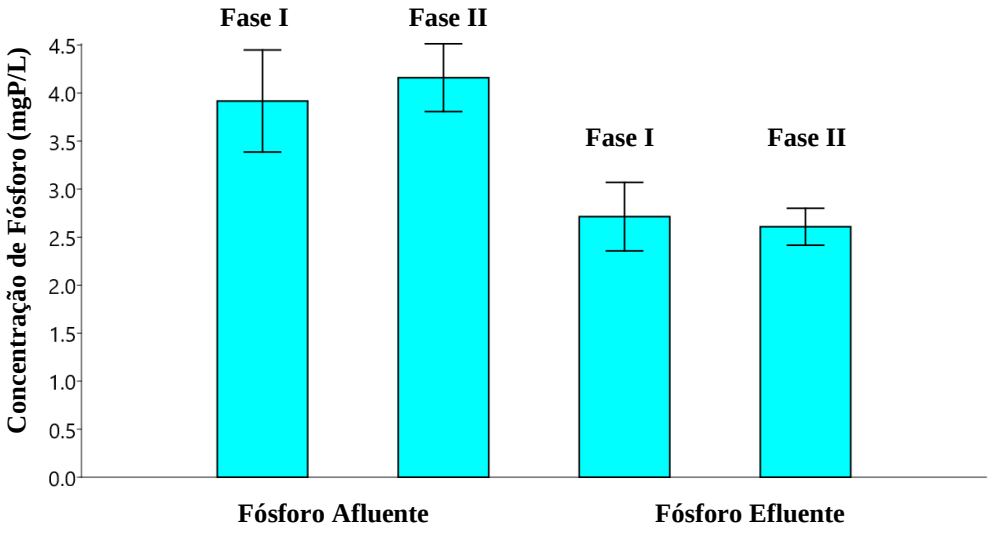
Conforme o apresentado na Tabela 9 e a Figura 19, a remoção média de fósforo foi de 30 e 37% para a fase I e II respectivamente. O teste ANOVA indicou que não houve diferenças significativas (p= 0,725) e os valores no afluente e efluente foram similares em ambas as fases. Assim, a diferença na concentração de OD e o uso de biofilme não influenciaram significativamente a remoção de fósforo entre ambas as fases de operação. Essa remoção pode ser assumida devido à assimilação pela biomassa, que utiliza esse nutriente para suas atividades metabólicas (JAMAL *et al*., 2011).

Tabela 8. Concentração de Fosforo no afluente e efluente tratado pelo BRMS-BF e eficiência de remoção.

Variáveis/Fase de operação		Fosforo Total (mgP/L)	Eficiência (%)	CV (%)	Max	Min
Afluente	I	4,34 ± 0,86	-	20	5	3
	II	4,16 ± 0,35	-	8	5	3
Efluente	I	3,06 ± 0,63	30 ± 2	20	4	2
	II	2,6 ± 0,19	37 ± 2	12	3	2

Jamal *et al*., (2011) reportaram remoções de Fósforo de 38% para sistemas BRMS convencionais, e um aumento da remoção para 58% em sistemas BRMS com biofilme, ambos os sistemas operados com um TRS de 30 dias. Eles concluíram que o uso de material suporte a base de esponja aumentou 20% a remoção de fósforo em sistemas com configuração de NDS. No caso da concentração de OD, para esse estúdio, foi mantida de 3-5 mg/L nos dois sistemas operados, não reportando diferença significativa na remoção de fósforo com a variação de OD nesses intervalos propostos. Na figura 19 são apresentados os valores obtidos para fósforo total no afluente e efluente do sistema BRMS-BF.

Figura 19. Valores obtidos de Fósforo total no afluente e efluente para a fase I e II de operação e eficiência de remoção no sistema BRMS-BF.



Leyva-Díaz *et al*., (2016) operaram em paralelo a três sistemas para avaliar a remoção de matéria orgânica e nutrientes (N e P). O primeiro, um biorreator de membrana submersa convencional, o segundo, um biorreator de membranas submersas reativas com biofilme de leito móvel contendo material suporte nas zonas anaeróbica, anóxica e aeróbia, e o terceiro, um biorreator de membrana submersa com biofilme de leito móvel que continha material suporte apenas nos compartimentos anaeróbico e anóxico. O TDH para os três sistemas foi de 18 h. O segundo sistema BRM híbrido apresentou o melhor desempenho quanto à demanda química de oxigênio (DQO) e remoções de fósforo total, com valores de 85,82 ± 2,12% e 81,42 ± 3,85%, respectivamente, mostrando que a maior liberação e absorção de fósforo foram em condições aeróbicas (OD > 3 mg/L). As principais diferenças com o presente estudo, além da concentração de OD e a configuração anaeróbia/anóxica/aeróbia, foram o TDH e o TDS (120 dias), a concentração de SST foi semelhante (4,5 gSST/L).

Por sua vez, Giorgio *et al*., (2017) reportaram remoções de fósforo total de 26 a 87%, com diferentes relações C/N, concluído que a baixa disponibilidade de carbono durante a Fase III (com a relação C/N =2, a mais baixa) levou à redução mais abrupta (26%) da remoção biológica de fósforo. No entanto, quando existiu menor disponibilidade de carbono, o biofilme suspenso ligado ao material suporte se mostrou mais resiliente a esse distúrbio externo, demonstrando maior atividade em condições limitadas de carbono (C/N = 2). Os valores de fósforo apresentados no

estudo foram de 5 a 10 mg/L, sendo similares aos encontrados neste estudo. O TDH (20h) e a concentração de SST (de 2 a 10 gSST/L) foram maiores aos valores apresentados no presente estudo.

Os valores de remoção biológica de fósforo encontrados no presente estudo eram esperados, uma vez que o sistema BRMS-BF não foi configurado para eliminação de fósforo. No entanto, esperava-se que a conversão de fósforo fosse favorecida significativamente em BRMS-BF, comparada com o convencional BRMS, principalmente devido à existência de camadas de biofilme que pode construir um ambiente anóxico/anaeróbico, favorecendo o crescimento das bactérias acumuladoras de fósforo (Bactéria PAO) (IVANOVIC E LEIKNES, 2012; XIAOYAN S. *et al*., 2017). Para o caso do presente estudo, segundo os dados para cada fase, o uso de biofilme não aumentou a remoção de fósforo.

6.4. Remoção de Nitrogênio

6.4.1.1. Testes de nitrificação e desnitrificação no sistema BRMS-BF

Teste de nitrificação

Foi possível calcular a taxa de nitrificação de acordo com o teste apresentado no item 5.10 dos materiais e métodos. A concentração média de SST, para os testes desenvolvidos, foi de 6,8 e 5,2 gSSV/L para a Fase I e II. Assumindo que todo o N-NH_4 removido foi oxidado a N-NO_3, as taxas máximas de nitrificação calculadas para o licor misto com material suspenso e aderido (biofilme), e para o material suspenso sem biofilme, são apresentadas na Tabela 10. Este teste foi realizado sob condições ótimas de operação, com ajuste de pH sempre que necessário (mantido de 6,9 a 7,3), excesso de oxigênio (>2 mg/L) e temperatura adequada (de 19 a 22 ℃).

Tabela 9. Valores médios de taxa especifica de consumo de amônio.

Fase de operação		Taxa de nitrificação biomassa suspensa e aderida	Taxa de nitrificação biomassa suspensa	Taxa de nitrificação atribuída à biofilme
Fase I	mg NH_4/g	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,03	0,10 ± 0,02
Fase II	SST.h	1,0 ± 0,4	0,8 ± 0,4	0,20 ± 0,01
Fase I	mg NH_4/g	0,60 ± 0,1	0,50 ± 0,04	0,10 ± 0,06
Fase II	SSV.h	1,4 ± 0,4	1,1 ± 0,4	0,30 ± 0,1

Neto, (2011) reportou valores de taxa específica de nitrificação de 0,58 mg N/gSST.h calculados para uma estação de tratamento de águas urbanas servidas. Por sua vez, Cao (2014) encontrou valores 0,3 a 0,6 mgNH_4/gSST.h para um sistema de lodos ativados com biofilme. Os valores de ambos os estudos são semelhantes aos encontrados na primeira fase de operação do sistema BRMS-BF. No entanto, os valores mostrados de taxa de nitrificação para a fase I (0,54 ± 0,1 mgNH_4/gSST.h) e II (1 ± 0,4 mgNH_4/gSST.h) estiveram abaixo do intervalo indicado por Metcalf e Eddy (2003) (2 a 25 mgNH_4/g SSV.h). Contudo, esses resultados poderiam mostrar que na fase II, com limitação de OD, as bactérias nitrificantes estavam presentes já que foi possível manter e aumentar o consumo de amônio. A taxa de nitrificação atribuída ao biofilme representou de 16 a 21% do valor para a taxa total de nitrificação da fase I e II, respectivamente e o restante foi atribuído à biomassa suspensa.

As principais variáveis que influenciaram a taxa de nitrificação foram a relação C/N explicada pela variabilidade na DQO e a concentração inicial de amônio, fatores limitantes no processo de nitrificação. A fase II apresentou uma taxa de nitrificação mais elevada, isto pode ser explicado pela concentração inicial de NKT e DQO que foram de 55 % e 20% mais elevadas que na fase I, respectivamente. Quando a concentração de NKT presente em um sistema BRMS-BF é baixa, é provável que a taxa de remoção desse substrato se encontre limitada, uma vez que em essas condições as bactérias nitrificantes possivelmente não estarão crescendo em velocidade máxima (METCALF & EDDY, 2003). Nessas circunstâncias, a competição pelo substrato (amônio) com as bactérias heterotróficas se torna ainda mais acirrada. Os heterotróficos usam esse substrato como fonte de nitrogênio para o crescimento e as nitrificantes o utilizam como fonte de energia. Devido ao fato de que as bactérias heterotróficas crescem mais rapidamente do que os organismos autotróficos nitrificantes, os primeiros são favorecidos em detrimento dos nitrificantes, e, dessa forma, assimilam o amônio presente de forma escassa no meio líquido (CAIO, 2014).

Teste de desnitrificação

Foi realizada a determinação da taxa máxima de consumo de nitrato e nitrito, no entanto, nas análises por cromatografia de íons para os testes realizados não foram detectados valores de nitrito. Assim, o perfil de desnitrificação apresentado é via nitrato para as duas fases de operação. A concentração média de SST foi de 6,8 e 5,2 gSST/L para a Fase I e II. As taxas máximas de desnitrificação calculadas para o licor misto com material suspenso e aderido (biofilme), e para o material suspenso sem biofilme são apresentadas na Tabela 11. Este teste foi realizado sob

condições ótimas de operação, com ajuste de pH sempre que foi necessário (mantido de 7 a 7,4), limitação de oxigênio (> 0,1 mg/L) e temperatura adequada (de 18 a 23 °C).

Tabela 10. Valores médios de taxa especifica de consumo de nitrato.

Fase de operação		Taxa de desnitrificação biomassa suspensa e aderida	Taxa de desnitrificação biomassa suspensa	Taxa de desnitrificação atribuída à biofilme
Fase I	mg NO_3/g	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1
Fase II	SST.h	1,3 ± 0,3	0,9 ± 0,3	0,4 ± 0,1
Fase I	mg NO_3/g	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,1
Fase II	SSV.h	1,7 ± 0,4	1,1 ± 0,4	0,6 ± 0,1

A taxa específica de desnitrificação calculada para a fase I, de 0,40 mgNO_3/gSSV.h, é baixa comparada com a presentada por Neto, (2011) e Caio, (2014) de 1,4 e 2,6 mgNO_3/gSSV.h. Isto poderia ser explicado pelas condições ambientais nesta primeira fase, que favoreceram principalmente a nitrificação com elevadas concentrações de OD (> 2 mg/L). Para a fase II, o consumo de nitrato aumentou, resultando em uma taxa de desnitrificação de 1,7 mgNO_3/gSSV.h, sendo semelhantes aos reportados por Neto, (2011) e dentro do intervalo indicado por Metcalf e Eddy (2003) (1,4 a 0,45 g N/g SSV.h) para processos de desnitrificação com alguma limitação de carbono orgânico facilmente biodegradável. A taxa de desnitrificação atribuída ao biofilme representou 25 e 35% do valor para a taxa total da fase I e II, respectivamente, e o restante foi atribuído à biomassa suspensa.

6.4.1.2. Balanço do material nitrogenado

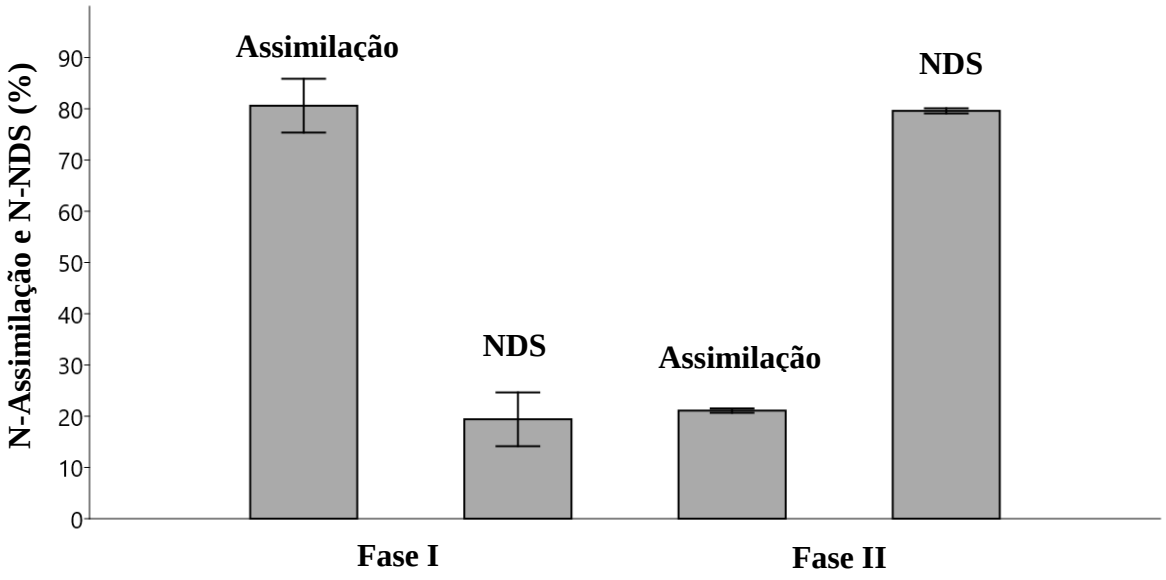
Para o balanço do material nitrogenado na Tabela 12 são apresentadas as porcentagens de nitrogênio removido via assimilação, NDS e as concentrações de nitrogênio total no afluente e fluente, os valores foram calculados conforme descrito na seção 5.11.

Tabela 11. Remoção de nitrogênio via assimilação, NDS e valores médios de concentração de nitrogênio total no afluente e efluente no BRMS-BF

Fase de operação	Remoção via assimilação (%)	Remoção via NDS (%)	NTK afluente (mgN/L)	NT efluente (mgN/L)
Fase I	93 ± 1	7 ± 1	41 ± 4	30 ± 4
Fase II	22 ± 1	78 ± 1	87 ± 7	23 ± 3

Para a fase I, o nitrogênio foi removido na sua maior parte pelo processo de assimilação, sendo favorecida ao reduzir o processo de NDS, a assimilação pela biomassa para esta fase também foi baixa. No caso da fase II, o processo de NDS (78%) foi o responsável pela eliminação de nitrogênio. No entanto, a NDS não foi completa, limitando essa remoção total de material nitrogenado, isto explicado pelo acúmulo de nitrito na Fase II de operação que está relacionado à emissão de N_2O quando há nitrificação ou desnitrificação incompleta. A figura 20 mostra o comportamento em porcentagem das vias de remoção de nitrogênio para as fases I e II. Na fase I é possível observar que houve maior variabilidade nos processos de assimilação e NDS, encontrando valores máximos de remoção de nitrogênio via NDS de até 50%. Na Fase II essa variação foi menor mantendo uma relação 25/75% para assimilação/NDS em todas as amostras.

Figura 20. Porcentagem das vias de remoção de nitrogênio para as Fases I e II no sistema BRMS.BF.



A eficiência do processo NDS (equação 23) foi de 21 e 80% para a fase I e II. Pochana e Keller, (1999) e Katie *et al*., (2003) obtiveram eficiências de 80%. Por sua vez, Von Munch *et al*., (1996) e Chiu *et al*., (2007) apresentaram eficiências elevadas de 98 a 100% concluindo que é necessário controlar a disponibilidade e qualidade da fonte de carbono para obter melhoras no processo NDS. A Fase II melhorou consideravelmente, a baixas concentrações de OD, a eficiência de remoção de nitrogênio via NDS. Nas seguintes seções, será apresentada a remoção de nitrogênio e explicados com mais detalhes os processos encontrados no sistema BRMS-BF.

6.4.1.3. NTK e suas frações de Nitrogênio amoniacal e orgânico no afluente e efluente do sistema BRMS-BF

Na Tabela 13 são apresentados os valores médios de concentração de NTK e sua distribuição como nitrogênio orgânico e amoniacal no afluente e efluente, assim como sua eficiência de remoção, no sistema BRMS-BF. O teste TUKEY apontou diferença significativa p= 0,0002 para os valores de NTK no efluente, para a Fase I e II. No caso dos valores de NTK no afluente, o teste LEVENE mostrou igualdade nas médias de variância (p= 0,09) e diferença significativa (ANOVA) p= 0,0002, portanto, existiu uma variabilidade importante nas concentrações iniciais entre ambas as fases, que por seu turno influenciou essa remoção final para cada fase.

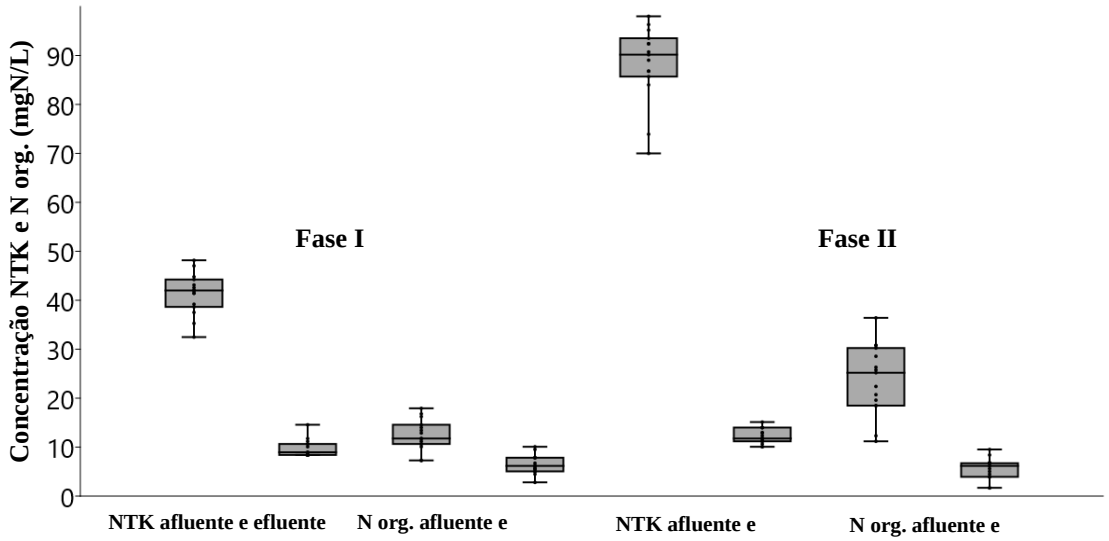
Tabela 12. Concentrações de nitrogênio amoniacal (mgN/L) no afluente e efluente do sistema BRMS-BF para a Fase I e II e eficiência de remoção.

Variáveis/Fase de operação		NTK	NH_3-N	N org.
Valor médio efluente	I	41 ± 4	29 ± 3	12 ± 3
	II	87 ± 7	65 ± 3	22 ± 7
Valor médio afluente	I	9,7 ± 2,0	3,3 ± 1,0	6,4 ± 2,0
	II	12 ± 2	7 ± 2	5 ± 2
Eficiência (%)	I	77± 3	89 ± 4	48 ± 14
	II	86 ± 2	90 ± 3	77± 7
CV (%) efluente	I	18	33	30
	II	13	24	44
Max efluente	I	15	5	10
	II	15	10	9
Min efluente	I	8	2	3
	II	8	4	2

A remoção de nitrogênio orgânico foi de 48 ± 14 % e 77 ± 7% para a fase I e II, o teste estatístico ANOVA apontou diferença significativa (p= 0,043) para a remoção entre fases. A fase II apresentou uma concentração de nitrogênio orgânico 46% mais elevada no afluente (Fase I = 12 ± 3 e Fase II = 22± 7 mgN/L) e 20% menor no efluente (Fase I = 6,4 ± 2 e Fase II = 5 ± 2 mgN/L), respeito da fase I. Foram apresentadas ineficiências, na conversão de nitrogênio orgânico para a

fase I, nos processos de assimilação e nitrificação quando houve variabilidade e baixo teor de nitrogênio afluente. A figura 21 apresenta os valores médios e a remoção de nitrogênio orgânico e NTK no afluente e efluente para a fase I e II de operação.

Figura 21. Box-plot dos valores médios obtidos de NTK e N org. no afluente e efluente para a Fases I e II do sistema BRMS.BF.

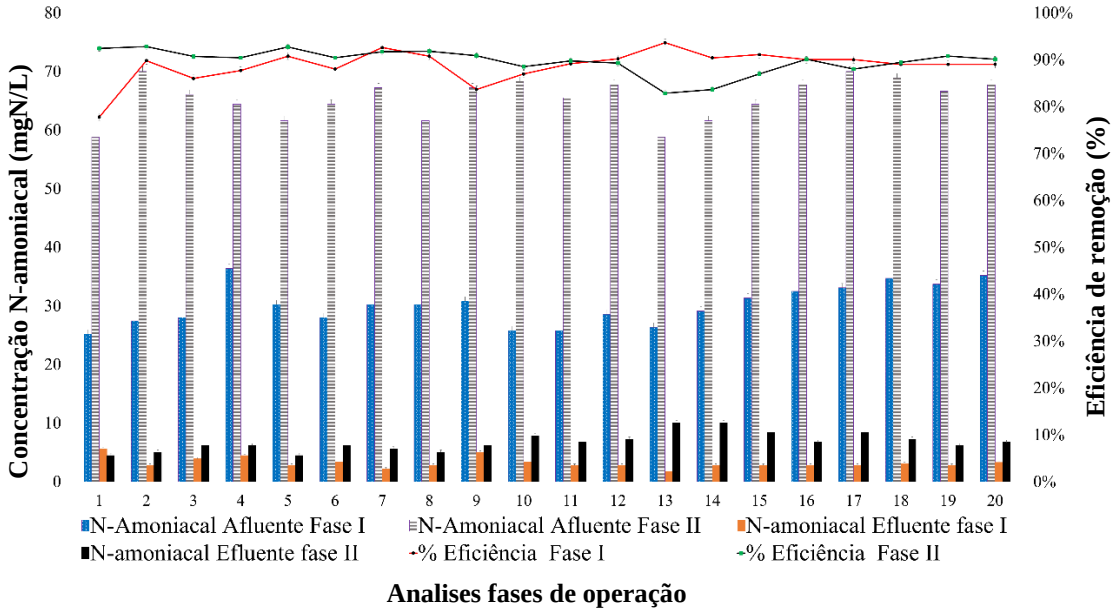


Por sua vez, a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal esteve sempre entre 83 e 96% nas duas fases de operação, obtendo uma remoção média de 89 ± 4 e 90 ± 3% para a fase I e II, respectivamente. A principal diferença encontrada foi no valor de nitrogênio amoniacal do afluente, para cada fase de operação, sendo a fase I um 55% menor comparado com a fase II. O teste estatístico TUKEY reportou diferenças significativas (p= 0,00000007) na remoção de nitrogênio amoniacal entre fases, essa diferença pode ser explicada pela variabilidade na concentração inicial de nitrogênio para cada fase. No entanto, os resultados obtidos mostram que o sistema conseguiu suportar maiores cargas de nitrogênio amoniacal no afluente e manter sua eficiência de remoção.

Sun, F. *et al*., (2015) obtiveram eficiência de 90 a 97% de remoção de nitrogênio amoniacal, concluindo que BRMS-BF tem uma melhora na eliminação de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal em comparação com o MBR convencional. Valores similares foram reportados por Jamal et al., (2011) e Xiaoyan S. *et al*., (2017), cuja eficiência foi de 85 a 95% para sistemas BRMS-BF, reportando que as principais diferenças encontradas foram pela relação A/M.

Ao observar a Figura 22, nota-se uma estabilidade na remoção de nitrogênio amoniacal, indicando que esse processo foi favorecido pela concentração de OD em ambas as fases de operação. Assim, a fase I foi uma fase com condições ótimas para nitrificação, principalmente favorecida por níveis de OD mais elevados (>2 mg/L), no entanto, a maior parte de nitrogênio amoniacal foi assimilado pela biomassa nessa fase (93% ± 1%). Por sua vez, a fase II teve processos de NDS e assimilação de 78± 1% e 22 ± 1%, respectivamente, sendo atribuída à remoção de nitrogênio amoniacal, principalmente ao processo de nitrificação na configuração NDS. Pode-se concluir que a diminuição da concentração de OD não impactou de maneira negativa a remoção de nitrogênio amoniacal no sistema BRMS-BF.

Figura 22. Valores obtidos de Nitrogênio amoniacal no afluente e efluente para a Fase I e II no sistema BRMS-BF e eficiência de remoção.



Contudo, o processo de NDS poderia ter nitrificação parcial, devido a variações do processo de transformação do nitrogênio amoniacal (a nitrito e não a nitrato), diferente da nitrificação convencional, em que o nitrato é o principal substrato para a conversão a nitrogênio gasoso na NDS. Quando à concentração de OD, apresenta valores superiores a 2 mg/L, teoricamente, são suficientes para se atingir a nitrificação completa (EPA, 1993). Assim, existe a possibilidade que na fase II tenha ocorrido nitrificação parcial (OD < 2 mg/L) nos picos mais baixos. Porém, autores afirmam que a nitrificação quase completa pode ser alcançada com concentrações de OD baixas

(<0,5 mgO_2/L), desde que sejam mantidas a elevada idade do lodo e cargas orgânicas adequadas, devido às bactérias oxidantes de amônia (BOA) no gênero *Nitrosomonas*, como, *Pseudomonas*, *Xanthomonadaceae*, *Rhodococcus* e *Sphingomonas*, responsáveis pela nitrificação com baixo teor de OD (DOWNING, 1978; LAU *et al*., 1984; BAEK and PAGILLA, 2008; FITZGERALD *et al* 2015). Estudos confirmam eficiências elevadas de nitrificação com baixas concentrações de OD (de 0,3 a 0,8 mg/L) (BUENO, 2011; SILVA *et al*., 2015; BARBOSA *et al*., 2016; SUBTIL e LOTTO, 2017). Também, deve-se ressaltar a flexibilidade e diversidade das bactérias envolvidas no ciclo do nitrogênio. Estudos têm demonstrado que essas bactérias podem apresentar diferentes rotas metabólicas, havendo a possibilidade de bactérias heterotróficas e anaeróbias oxidarem amônia, do mesmo modo que autotróficas e aeróbias realizarem a desnitrificação (HENDRICKX *et al*., 2012).

Outro fator crucial na nitrificação é a alcalinidade, que mantém o pH do meio próximo à neutralidade. Durante o processo de nitrificação uma grande quantidade de alcalinidade é consumida, devido à liberação do íon H+ para o meio. Para a oxidação de 1,0 g de N-NH4+, são gastos 7,14g de $CaCO_3$ - ou 8,64g de HCO_3 - (SEDLAK, 1991; METCALF e EDDY, 2003). Para o presente estudo em ambas as fases de operação, a variação de alcalinidade teórica, devido aos processos de amonificação, nitrificação e desnitrificação, a alcalinidade experimental observada no sistema BRMS-BF foi similar e teve correlação (Tabela 16 e 17), logrando um controle efetivo do pH com valores próximos a neutralidade (6,9 a 7) e, também, a estabilidade operacional para o desenvolvimento de processos de conversão do material nitrogenado.

6.4.1.4. Concentrações de Nitrato e Nitrito no afluente e efluente e remoção de nitrogênio total no sistema BRMS-BF

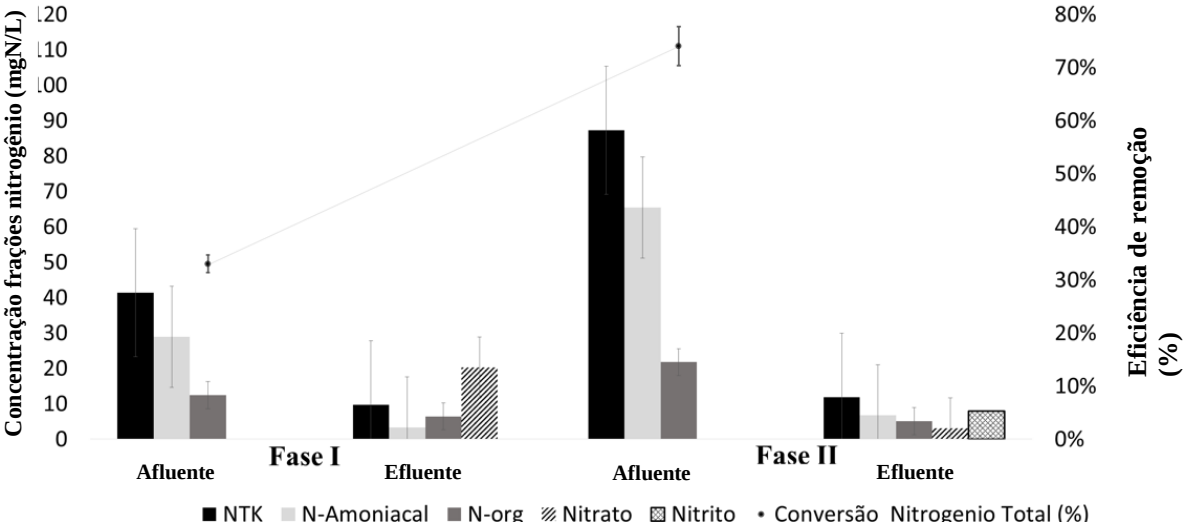
As concentrações de nitrato e nitrito no afluente, e de nitrito no efluente da fase I, que foi menor do que 0,5 mgN/L, foram desconsideradas, devido aos baixos níveis observados. Na tabela 14 são apresentados os valores de NTK, Nitrogênio Total (NT) e nitrato para a Fase I e II, e de nitrito para a fase II.

Tabela 13. Concentrações (mgN/L) de NTK, NO_3, NO_2 e Nitrogênio Total (NT) no afluente e efluente do sistema BRMS-BF para a Fase I e II

Variáveis/Fase de operação		NTK afluente	NTK efluente	NO_3 efluente	NO_2 efluente	NT efluente
Valor médio	I	41 ± 4	10 ± 2	20 ± 3	-	30 ± 4
	II	87 ± 7	12 ± 2	3 ± 1	8 ± 2	23 ± 3
CV (%)	I	10	18	17	-	14
	II	8	13	47	29	15
Max	I	48	15	28	-	36
	II	98	15	9	12	30
Min	I	33	8	12	-	21
	II	70	8	0	2	17

Na fase I, a concentração de nitrato foi elevada (20 ± 3 mgN/L), mostrando em maior parte, uma fase de nitrificação e não de desnitrificação. Para a Fase II, a concentração de nitrato foi baixa (3 ± 1 mgN/L) apresentando maior eficiência no processo NDS (maior desnitrificação) e conversão do material nitrogenado à nitrogênio gasoso, no entanto, houve acúmulo de nitrito, com uma concentração de 8 ± 2 mgN/L, sendo maior que a observada para o nitrato de 3 ± 3 mgN/L (Figura 23). O teste estatístico ANOVA apresentou diferença significativa ($p = 3{,}9 \times 10^{-13}$) entre a fase I e II para a remoção de nitrato. Por sua vez, a concentração de nitrito poderia ser explicada, principalmente, pela nitrificação ou desnitrificação parcial, e tem efeito significativo sobre a emissão de oxido nitroso no tratamento de águas urbanas servidas.

Figura 23**.** Concentrações médias e eficiências de conversão de material nitrogenado para a Fase I e II no sistema BRMS-BF



A nitrificação parcial (oxidação de amônia a nitrito), uma vez que a condição anóxica pode inibir a presença de bactérias oxidantes de nitrito (BON), que não conseguem se recuperar tão rapidamente quanto as BOA em condições aeróbias (Zhang *et al*., 2018). No entanto, vários estudos têm apresentado processos de nitrificação completa com baixos teores de OD (de 0,3 a 0,8 mg/L), sem reportar acúmulo significativo de nitrito (DOWNING, 1978; LAU *et al*., 1984; BAEK e PAGILLA, 2008; BUENO, 2011; FITZGERALD *et al* 2015; SILVA *et al*., 2015; BARBOSA *et al*., 2016; SUBTIL e LOTTO, 2017).

Em contrapartida, para explicar o acúmulo de nitrito na fase II, considera-se que quando os microrganismos envolvidos no processo de NDS passam de um ambiente aeróbio para um ambiente anóxico (com a variação das concentrações de OD), a atividade de redução do nitrito continua a uma taxa mais baixa, acumulando-se e, gerando emissão de oxido nitroso (que é um intermediário do processo de desnitrificação) (BONIN *et al*., 2002). Assim, o OD afeta também a produção de oxido nitroso inibindo sua síntese e atividade de redução (LAW *et al*., 2012).

Zheng *et al*., (1994) têm reportado relação entre o acúmulo de nitrito e a produção de N_2O em águas urbanas servidas. Wu *et al*., (2009) correlacionaram positivamente a produção de óxido nitroso com a acumulação de nitrito ($r = 0,421$, $p < 0,01$), para todos os dados em ensaios, a acumulação de nitrito estimula a emissão de óxido nitroso. Esses resultados são apoiados por Beline *et al*., (2001) que mencionou que a acumulação de nitrito está relacionada com condições

intermitentes e limitadas de OD e aumentou a produção de N_2O. Isto possivelmente foi o que ocorreu na fase II, no entanto, no presente estudo não foi medida a emissão de óxido nitroso para verificar essa relação.

Dong *et al*., (2002), usando a adição de nitrito, reportaram um aumento na produção de N_2O, comparado com o N_2, mostrando desnitrificação parcial. Assim, o nitrito pode causar efeito inibitório na redução de N_2O na desnitrificação, possivelmente devido a seu efeito tóxico (Firestone *et al*., 1979). Em conclusão, a produção de N_2O está intimamente relacionada com o acúmulo de nitritos, na desnitrificação parcial, e pode ocorrer em condições ótimas de pH (6.9 - 7.2), temperatura (23 a 26 °C) e baixas concentrações de OD (HYNES e KNOWLES, 1984; BELINE *et al*., 2001). Outra possível explicação é que a quimiodesnitrificação ocorre quando o nitrito se acumula e reage com compostos orgânicos para produzir N_2 e N_2O (STEVENS e LAUGHLIN, 1998).

A presença de nitrito também pode estar relacionada com a ausência de carbono suficiente que permita a desnitrificação completa (LI *et al*, 2008). A Relação DQO/N baixa em presença de condições de OD reduzidas favorece a produção de nitrito sobre a produção de nitrato a partir de amônia (BERNET *et al*., 2001), e isto pode causar desnitrificação incompleta e o processo de acumulação de nitrito.

Chiu et al., (2007) concluíram que a relação carbono e nitrogênio (C/N) controla a ocorrência simultânea de nitrificação e desnitrificação em sistemas de lodos ativados. Os dados demonstraram que uma baixa relação C/N resultou em um déficit de carbono rápido, causando um desequilíbrio no processo NDS. Quando foi controlada a relação da DQO e amônia, obteve-se a remoção completa de nitrogênio sem deixar presença de nitrito no efluente. Assim, para garantir a eficiência na remoção de nitrogênio total são necessários controles apropriados de entrada de carbono e nitrogênio. No sistema BRMS-BF não foi controlada a relação C/N, e existiu variabilidade na entrada nos valores de DQO, assim como os valores calculados de relação C:N:P apontam que houve uma deficiência moderada de carbono (Tabela 6).

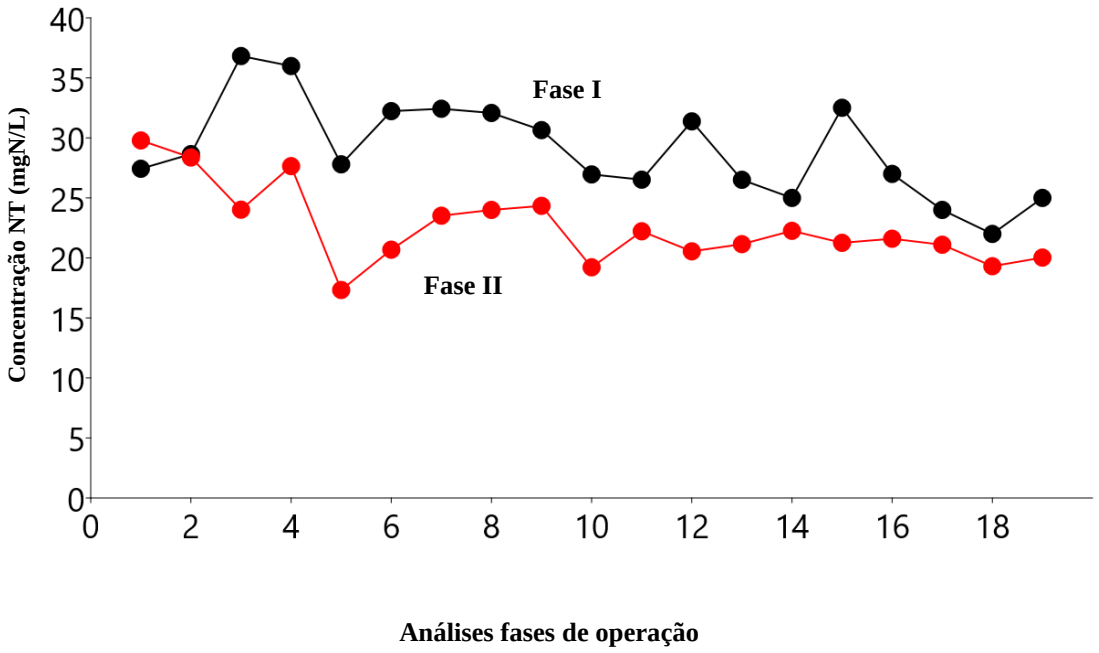
Para a conversão de NT a concentração de OD desempenhou um papel importante, evidenciado no aumento da eficiência de remoção total de nitrogênio da fase I para a fase II, quando foi reduzido o nível de OD de 2,3 para 0,9 mg/L. A eliminação média de NT para a fase II foi consistentemente maior (74 ± 1%) do que obtido na fase I (33± 8%.). A concentração média de NT no efluente foi de 29 ± 4 mg/L (fase I) e 23 ± 3 mg/L (fase II), sendo menor na fase II mesmo com

uma concentração inicial de NTK maior em 53% (Tabela 13). Foi encontrada diferença significativa (teste ANOVA) na remoção de NT em ambas as fases de operação (p= 0,00005). Rodriguez, A. *et al*., (2017) e Xiaoyan S. *et al*., (2017) reportaram remoção de NT de 22,4% e 35%**,** respectivamente, valores similares aos apresentados na primeira fase deste estúdio. Por sua vez, Leyva-Díaz *et al*., (2016) e Maio *et al*., (2018) reportaram eficiências mais elevadas de remoção de NT de 61 e 77%, respectivamente, encontrando as principais diferenças na configuração para a aeração do sistema de tratamento e a relação C/N. A tabela 15 e a Figura 23 apresenta os valores de NT no afluente e efluente e a eficiência de remoção.

Tabela 14. Concentrações (mgN/L) Nitrogênio Total (NT) no afluente e efluente do sistema BRMS-BF para a Fase I e II e eficiência de remoção.

Variáveis/Fase de operação		NT afluente	NT efluente	Eficiência (%)
Valor médio	I	41 ± 4	29,7 ± 4	33 ± 8
	II	87 ± 7	22,5 ± 3	74 ± 4
CV (%)	I	10	14	23
	II	8	15	6
Max	I	48	36	51
	II	98	30	82
Min	I	33	21	24
	II	70	17	67

Figura 24. Concentrações de NT no efluente do sistema BRMS-BF



Rodriguez, A. *et al*., (2017), operaram um biorreator de membrana submersa (BRMS) e dois biorreatores de membrana submersa híbridos com biofilme (BRMS-BF) a escala piloto, e reportaram que o desempenho do sistema na remoção de NT (22,4%) foi ineficiente. Os motivos da baixa remoção de NT, segundo os autores, poderiam ser a alta aeração detectada na câmara anóxica ou a variabilidade nas condições de salinidade que gerou lenta adaptação das comunidades nitrificantes.

Xiaoyan S. *et al*., (2017), reportaram valores de remoção de NT para um BRMS-BF de 35,6%, essa perda de nitrogênio no reator foi atribuída, principalmente, a nitrificação e desnitrificação simultânea desenvolvida com ajuda do biofilme e concentrações de OD que favoreciam esses processos (< de 5 mg O_2/L).

Leyva-Díaz *et al*., (2016) apresentou remoção de NT de 61± 10% para biorreatores de membranas submersas com diferentes configurações aeróbia/anóxica/anaeróbia, a melhor eficiência de remoção de NT foi para a configuração com oxigênio reduzido que favoreceu o processo de NDS, e principalmente, a desnitrificação.

Miao *et al*., (2018) operou um biorreator com aeração intermitente e baixa concentração de amônia (amônia média =59,3 mg-N / L), concluindo que a eficiência de remoção de NT aumentou de 31 para 77% quando foi controlada e aumentada a relação C/N, existindo carbono suficiente para a realização do processo NDS. A melhora na remoção de nitrogênio foi atribuída ao aumento da bactéria anammox, que aumentou exponencialmente com relações C/N mais elevadas. Além disso, a redução de nitrato usando carbono interno provavelmente combinaria com a reação anammox sob operação de aeração intermitente, o que também, melhorou a remoção de nitrogênio. Finalmente, a sedimentabilidade e o tamanho das partículas do lodo ativado também melhoraram as elevadas relações C/N, o que favoreceu o enriquecimento de bactérias desnitrificantes, melhorando esse processo.

6.4.1.5. Variação da alcalinidade devido a amonificação, nitrificação e desnitrificação

Nas tabelas 16 e 17 são apresentados os valores médios das variações teóricas e observadas da alcalinidade causadas pelo efeito dos processos de amonificação, nitrificação e desnitrificação no sistema BRMS-BF para a fases I e II. Esses valores foram calculados de acordo com as equações apresentadas na seção 5.10.

Tabela 15. Variação de alcalinidade teórica causada pelo efeito dos processos de amonificação, nitrificação e desnitrificação no sistema BRMS-BF ($mgCaCO_3/L$)

Variáveis/Fase de operação		$\Delta alc_{amonificação}$	$\Delta alc_{nitrificação}$	$\Delta alc_{desnitrificação}$	Δalc_{total}
Valor médio	I	-15 ± 5	- 152 ± 22	73 ± 23	-94 ± 14
	II	-19 ± 8	- 381± 50	236 ± 30	-164 ± 27
CV (%)	I	- 1	-1	1	- 1
	II	- 1	15	1	- 1
Max	I	1	- 98	106	- 77
	II	7	- 242	294	- 99
Min	I	-35	-196	18	- 127
	II	-56	- 429	190	- 199

Tabela 16. Valores médios de alcalinidade no afluente e fluente e variação observada experimentalmente pelo efeito dos processos de amonificação, nitrificação e desnitrificação no sistema BRMS-BF

Variáveis/Fase de operação		Afluente	Efluente	Δalc_{total}
Valor médio	I	149 ± 12	58 ± 13	-91 ± 7
	II	284 ± 32	95 ± 18	-189 ± 31
CV (%)	I	8	20	- 1
	II	11	19	- 1
Max	I	168	76	- 80
	II	330	130	- 160
Min	I	135	42	- 100
	II	210	70	- 240

Foram comparados estatisticamente os valores médios teóricos e observados da variação de alcalinidade, pelo coeficiente de correlação de Pearson, nota-se uma correlação direita (r= 0,65) com $r^{\wedge 2}$ moderado de 42% para a fase I, e direita (r= 0,35) com $r^{\wedge 2}$ moderado baixo de 12% para a Fase II, sendo que r = (-1) indica correlação inversa e r = (1) correlação direita. Ren *et al*., (2010) e Bueno, (2011) mostraram valores médios teóricos calculados para sistemas de lodos ativados de -202 a -253 e -296 a -370 de consumo de alcalinidade pelo processo de nitrificação, sendo semelhantes aos encontrados no presente estudo. No caso da desnitrificação, a produção de alcalinidade foi de 16 a 24 (REN *et al.,* 2010) e de 123 a 162 (BUENO, 2011), valores dentro dos obtidos na fase I, e menores aos calculados na fase II. Finalmente, conclui-se que o balanço de alcalinidade no sistema torna-se compatível com a ocorrência simultânea dos processos de NDS no sistema BRMS-BF.

6.5. Microrganismos envolvidos no processo de remoção de matéria orgânica e nitrogênio no sistema BRMS-BF

Comunidade microbiana: proximidade das amostras e réplicas e curva de rarefação no sistema BRMS-BF

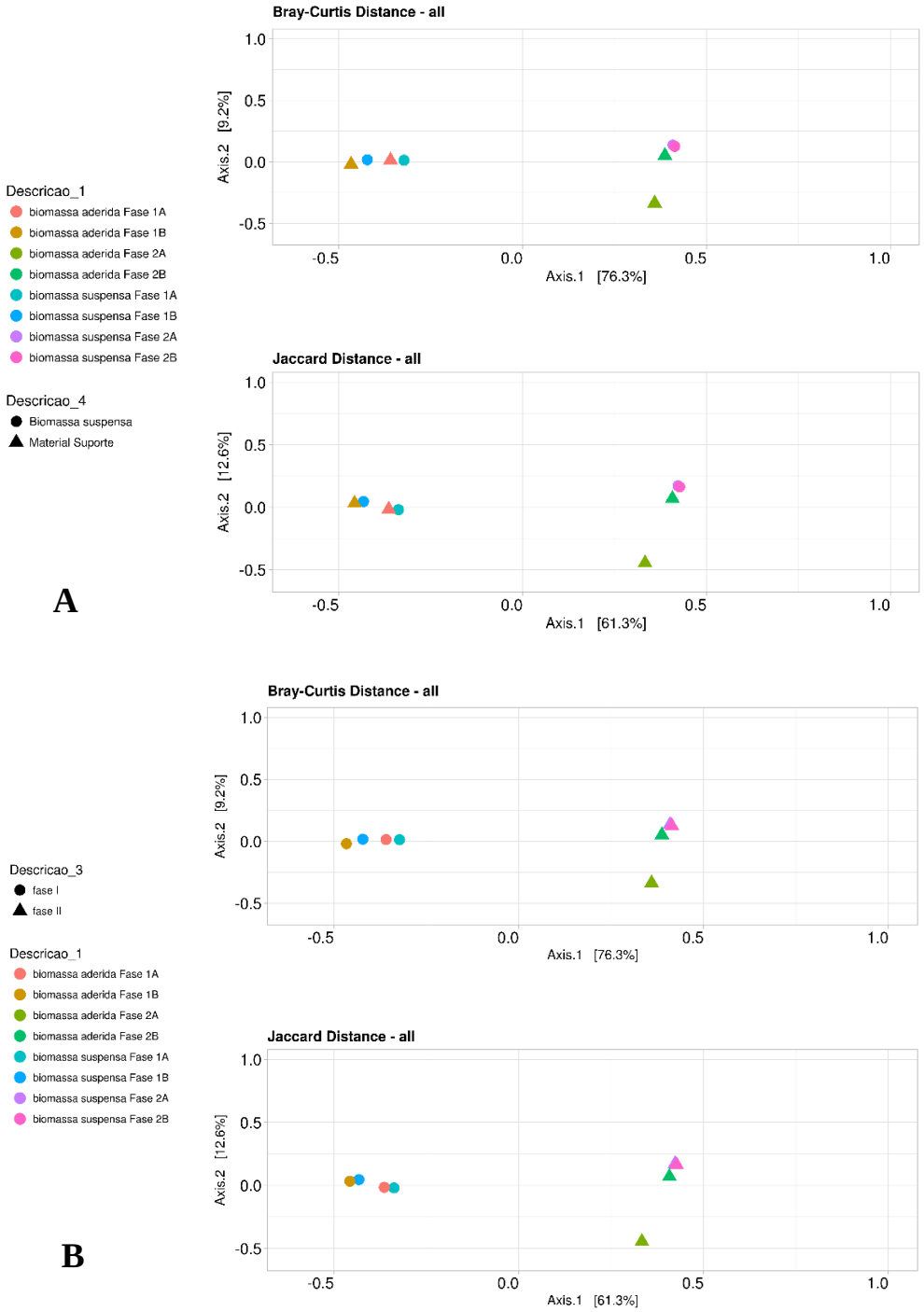
O sequenciamento do gene 16S rRNA foi realizado em 8 amostras, incluindo duplicatas de cada tipo de amostra. Na Figura 25 são apresentados os resultados dos testes *Bray-Curtis* e *Jaccar* para as diferenças e similaridades entre diversidade e abundância de comunidades microbianas das amostras e as réplicas da biomassa suspensa e a aderida ao material suporte (biofilme) desenvolvidas no sistema BRMS-BF.

A figura 25A (legendada em função da biomassa suspensa e o biofilme) e a 25B (legendada em função das fases de operação) mostram que as comunidades microbianas identificadas nas amostras e as réplicas foram relativamente semelhantes. A menor proximidade encontrada foi entre a amostra e a réplica do biofilme para a Fase II, isto provavelmente por interferências na conservação dessas duas amostras, no entanto, essa diferença não foi significativa.

Outro resultado importante foi as diferenças encontradas entre fases (Figura 25B), que mostram que houve menor proximidade na abundancia e diversidade de microrganismos encontrados na biomassa suspensa e no biofilme quando a concentração de OD foi reduzida, esses resultados são semelhantes aos mostrados por diferentes autores que operaram sistemas BRM e BRMS-BF com concentrações de OD que foram de 3 mg/L a 0,3 mg/L para favorecer o processo de NDS (MENG*et al*., 2018; SHENGYONG*et al*., 2017; LEYVA-DIAZ *et al*., 2015; LOCHMATTER *et al*., 2013; CHEN *et al*., 2011; MOSQUERA-CORRAL *et al.*, 2005). A maioria desses autores concluiu que baixas concentrações de OD favorecem o processo de NDS, favorecendo principalmente a concentração de comunidades desnitrificantes, sem alterar significativamente a presença das nitrificantes. Além disso, nos sistemas BRMS-BF avaliados Leyva-Diaz et al., (2015) o biofilme mostrou o melhor rendimento de cinética de bactérias heterotróficas e oxidantes de nitrito. No entanto, no presente estudo os resultados em quanto à proximidade das comunidades bacterianas não apresentou diferenças significativas entre os tipos de biomassa para cada fase de operação, o que pode mostrar que o uso de biofilme não impactou significativamente a presença e cinética de microrganismos.

Os resultados mostrados na Figura 25 são importantes uma vez que permitem verificar a confiabilidade dos dados apresentados já que as comunidades microbianas encontradas nas a amostras e réplicas foram semelhantes para a Fase I e II.

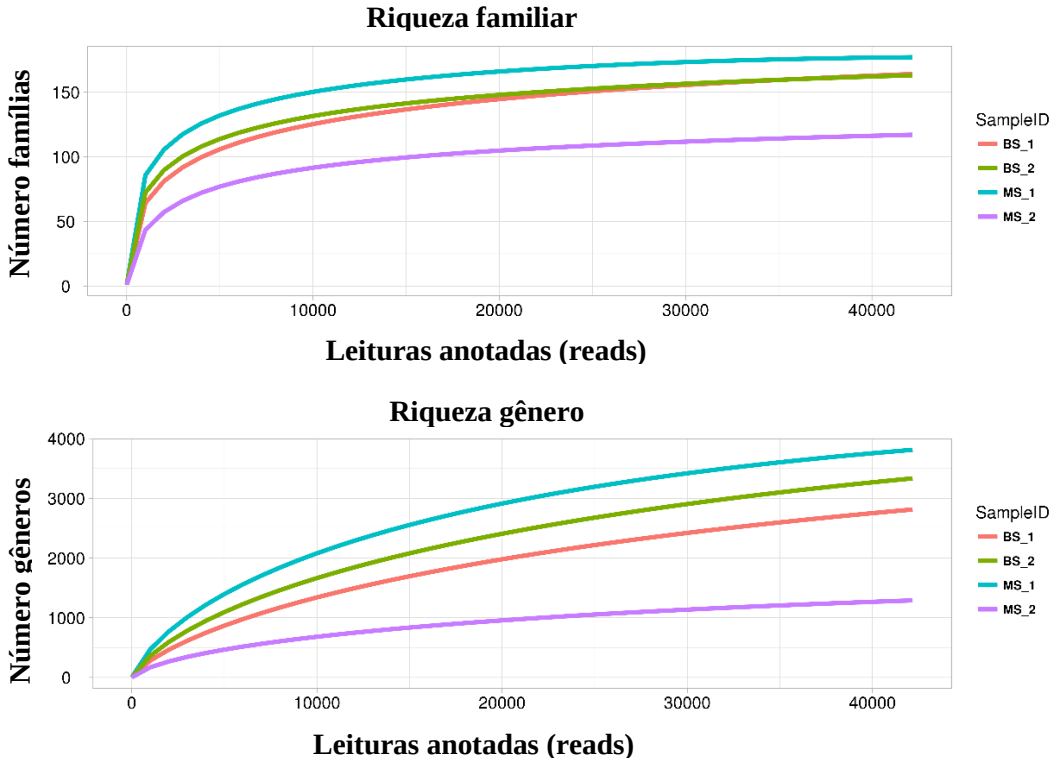
Figura 25. Proximidade das comunidades microbianas nas amostras e réplicas no sistema BRMS-BF



Na Figura 26 é apresentada a curva de rarefação da cobertura de seqüenciamento para a riqueza familiar e de gênero das comunidades microbianas no sistema BRMS-BF. Os resultados indicam que o número de reads foi suficiente para acessar toda a diversidade de microrganismos das amostras.

A riqueza familiar e de gênero foi levemente maior na biomassa suspensa da Fase II comparada com a Fase I, provavelmente a Fase I apresentou maior número de espécies nitrificantes (pelas condições de OD > 2 mg/L) e a Fase II um aumento nas espécies desnitrificantes, sem impactar significativamente as nitrificantes em reduzidas concentrações de OD (0,9 mg/L), isto explicado pelo maior número de microrganismos e a menor variação entre fases para esse tipo de biomassa (Figura 26). No caso do biofilme a curva de rarefação mostra que foi consideravelmente maior o número de espécies na Fase I comparado com a Fase II, essa diminuição no número de espécies poderia ser explicada na Fase II pela redução da concentração de OD, que talvez gerou um ambiente ainda mais anóxico no interior do floco da biomassa aderida inibindo a presença de bactérias nitrificantes.

Figura 26. Curva de rarefação da cobertura de sequenciamento para a riqueza familiar e de gênero das comunidades microbianas no sistema BRMS-BF



BS: Biomassa supensa; MS: Material suporte (biofilme) ; _1: Fase I; _2: Fase 2

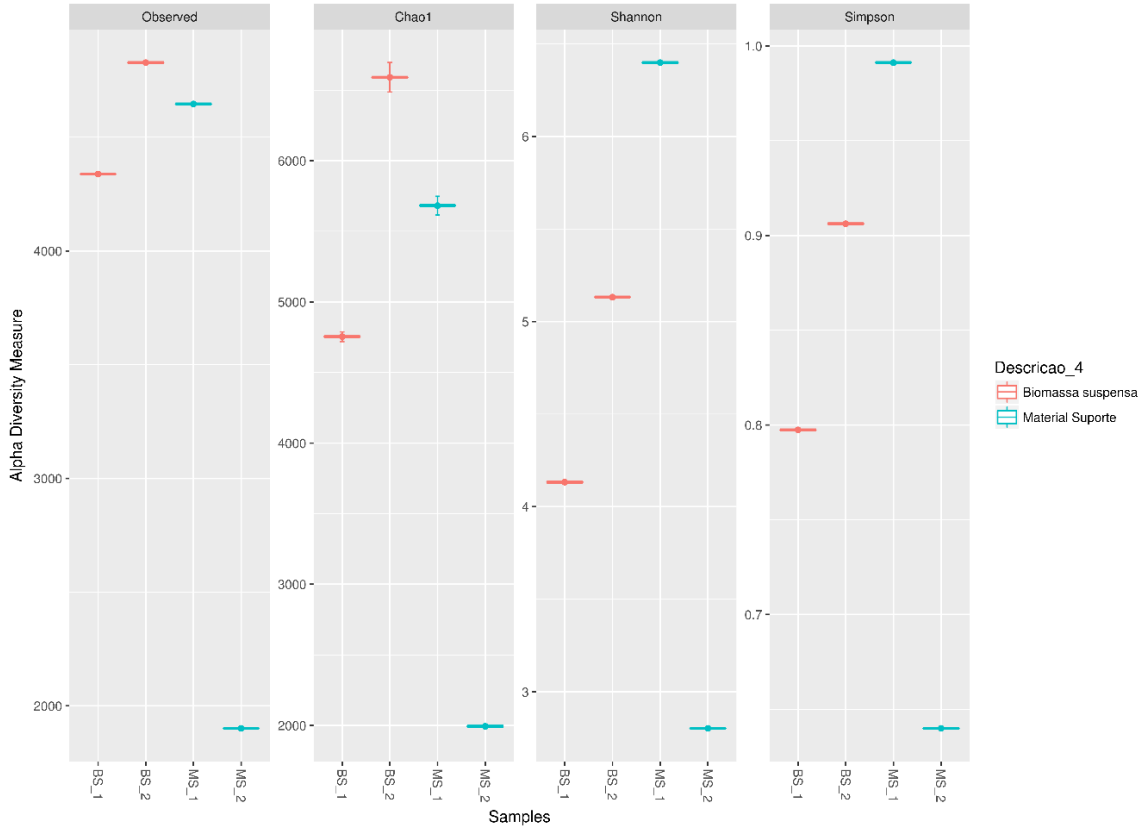
Índice alfa de diversidade microbiana no sistema BRMS-BF

A Figura 27 apresenta o número total de espécies (índice de diversidade alfa) encontradas na biomassa suspensa e o biofilme no sistema BRMS-BF.

Os valores de diversidade alfa das amostras variaram da seguinte forma: gêneros observados (1300-4900), Chao 1 (2000-6600), Shannon (2,5 – 6,4) e Simpson (0,64 – 0,99). Todos os quatro índices (ou seja, observados, Chao 1, Shannon e Simpson observados) demonstraram que as amostras de biofilme na Fase II apresentaram a menor diversidade alfa, seguidas pela biomassa suspensa da Fase I, que apresentou valores intermediários da diversidade no sistema BRMS.BF.

No caso dos gêneros observados e Chao 1 observados, as amostras de biomassa suspensa na Fase II apresentaram a maior diversidade, e segundo Shannon e Simpson observados, essa maior diversidade foi para o biofilme da Fase I, no entanto, eles também apresentaram valores elevados para a biomassa suspensa da Fase II.

Figura 27. Índice alfa de diversidade microbiana no sistema BRMS-BF.



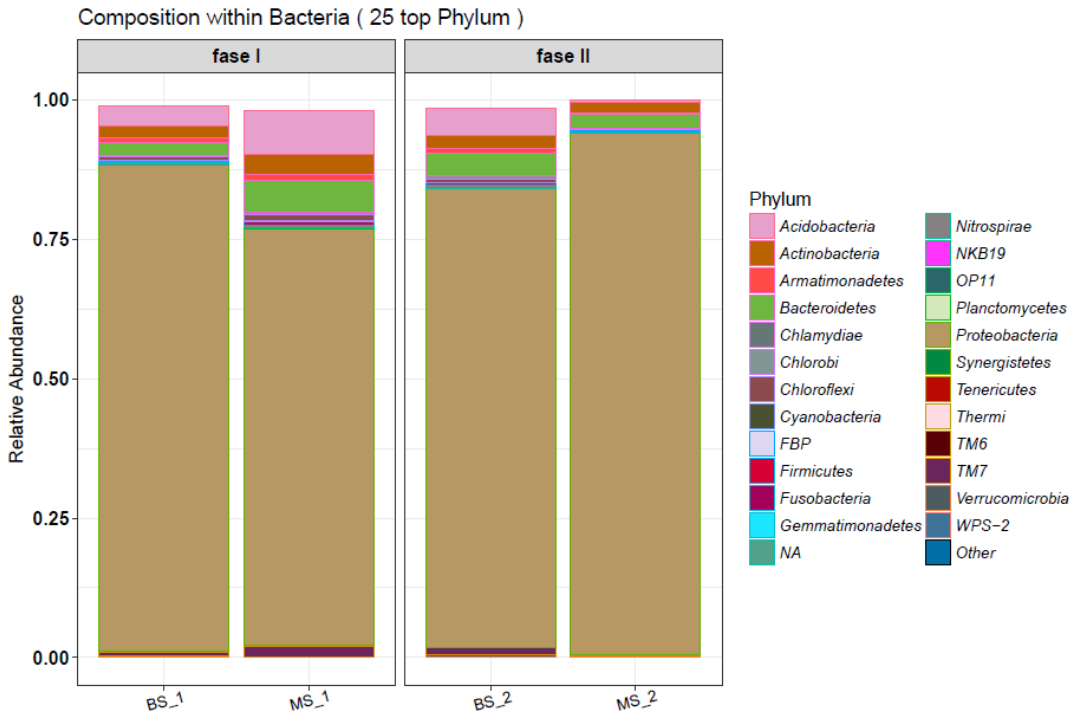
BS: Biomassa supensa; MS: Material suporte (biofilme) ; _1: Fase I; _2: Fase 2

Valores semelhantes de diversidade alpha observada e os índices Chao 1 e Shannon observados foram apresentados por Matar *et al.*, (2017), eles avaliaram o biofilme inicial e maduro (ou seja, em função do tempo e a formação de biofilme a partir das características do lodo ativado) das membranas em sistemas BRMS a escala real. O estudo concluiu que as amostras iniciais de biofilme têm maior diversidade do que as amostras de biofilme maduro entre as cinco plantas BRMS, da mesma forma, as amostras de biomassa suspensa apresentaram maior diversidade que as amostras de biofilme maduro. Essa diferença foi atribuída principalmente à presença de um grande número de unidades taxonômicas operacionais únicas, porém raras (13% do total de leituras em cada BRM) em cada amostra.

Filos e classes microbianas identificadas no sistema BRMS-BF

Com relação aos filos observados na Fase I e II de operação, destaca-se o filo Proteobacteria com a maior abundância relativa em todas as amostras observadas (> 70% na biomassa suspensa e o biofilme para a Fase I e II). A figura 28 apresenta os 25 filos com maior abundância relativa no sistema BRMS-BF.

Figura 28. Abundância relativa de filos identificadas no sistema BRMS-BF



BS: Biomassa supensa; MS: Material suporte (biofilme) ; _1: Fase I; _2: Fase 2

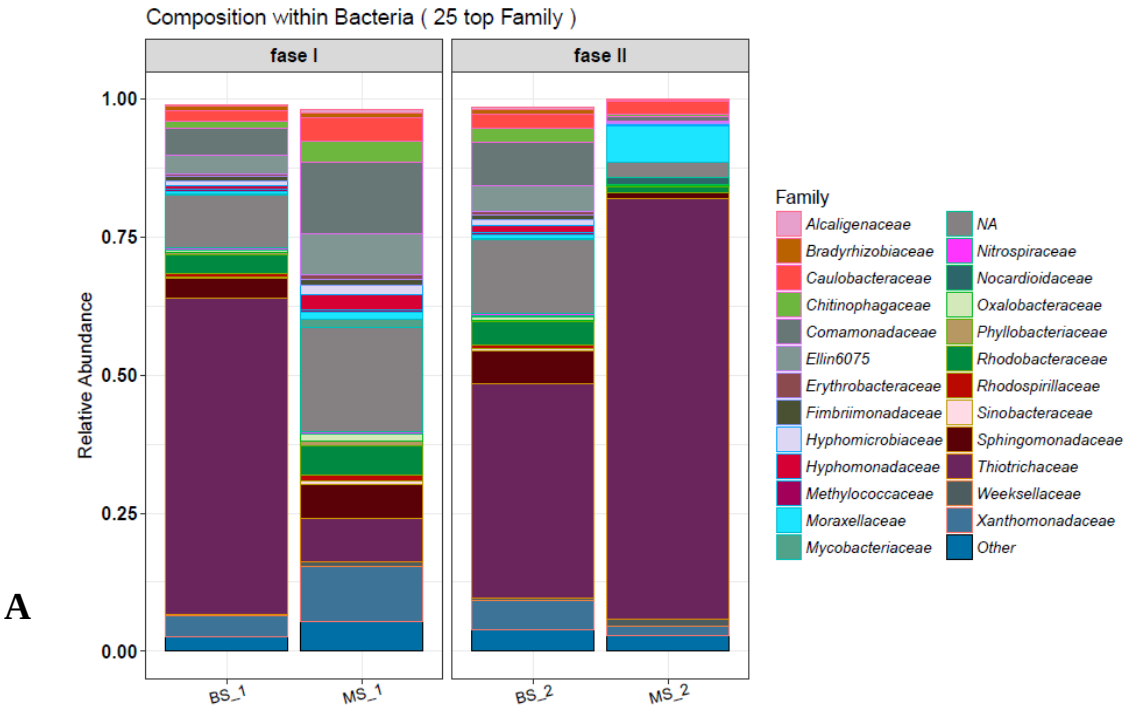
Outros filos com abundância relativa dominante foram Bacteroidetes (1 - 4%), Acidobacteria (> 2% com exceção do biofilme na Fase II), Actinobacteria (1 – 1,5%) e Chloroflexi (0,2 – 1%). Esses resultados para os filos dominantes e subdominantes concordam com os reportados por diferentes autores em sistemas de tratamento de lodos ativados para águas urbanas servidas, onde predominou a presença do filo Proteobacteria (21-65%), no qual a Betaproteobacteria é a classe mais abundante, em grande parte responsável pela remoção de matéria orgânica e nitrogênio (gêneros *Nitrosomonas, Nitrosospira, Nitrosococcus, Nitrobacter, Nitrosovibrio, Nitrosolobus*). No caso dos filos subdominantes, identificados em sua maioria, foram Bacteroidetes, Acidobacteria e Chloroflexi (MATAR et al., 2017; CHENG et al., 2017; KWIATKOWSKA E ZIELIN´SKA, 2016; ISAZADEH*et al*., 2016; MOURA, 2014; MA et al., 2013; Hu et al., 2012; WANG et al., 2012; NGUYEN et al., 2011; WAN et al., 2011; NIELSEN et al., 2010), sendo semelhantes aos observados no presente estudo.

Cheng *et al*., (2017) reportou em sistemas BRMS presença dominante dos filos Planctomycetes, relacionado à degradação de substâncias orgânicas, e Chloroflexi, responsável pela degradação de carboidratos e substâncias celulares em biorreatores anaeróbios (XIE et al., 2014), esses dois filos também foram observados entre os 25 filos dominantes (com presença < 1%) no presente estudo. Assim, provavelmente esses microrganismos favoreceram a remoção de matéria orgânica e a redução de compostos associados ao *fouling* das membranas no sistema BRMS-BF. Os resultados de abundância relativa de filos no sistema BRMS-BF mostram que não houve diferenças significativas entre fases e tipo de biomassa (suspensa e aderida) para o filo relacionado ao ciclo do nitrogênio (Proteobacteria), no entanto, a maior abundância apresentada para a Proteobacteria foi no biofilme da fase II (80 – 90%) mostrando que a concentração de OD e o uso do material suporte, talvez melhorou essa abundância e, portanto, a remoção de matéria orgânica e nitrogênio total em essa fase.

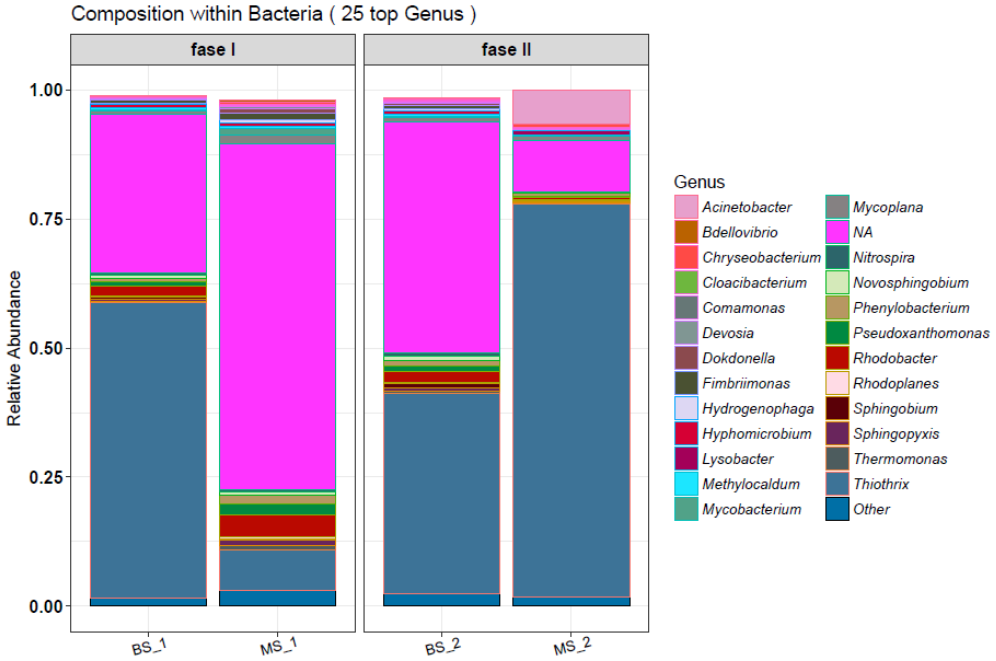
Famílias e gêneros identificados no sistema BRMS-BF

Neste item são apresentados as principais Famílias e gêneros presentes em cada uma das amostras analisadas (as 25 famílias e gêneros com maior abundância relativa). A família observada *Thiotrichaceae*do gênero*Thiothrix*, bactéria do filo Proteobacteria, foi a mais dominante. No entanto, houve outra família e gênero presente em todas as amostras que não foi identificado (NA). A figura 29 apresenta as famílias e os gêneros identificados no sistema BRMS-BF.

Figura 29. Abundância relativa das famílias e gêneros identificados no sistema BRMS-BF



A



B

BS: Biomassa supensa; MS: Material suporte (biofilme) ; _1: Fase I; _2: Fase 2

Rivas *et al*., (2015) operaram um BRMS-BF com material suporte de polietileno, e concentração de SST de 2,5 a 4,5 g/L e de OD de 1,5 a 2 mg/L, com TDS de 10 a 24 h. Os resultados apresentados nesse estudo demonstraram que a abundância e dinâmica do total de bactérias, BOA, BON e desnitrificantes foi bastante semelhante tanto na biomassa suspensa quanto no biofilme do sistema BRMS-BF. Eles também concluíram que os dois tipos de biomassa (a suspensa e o biofilme) foram influenciados pela concentração de sólidos, a DQO e a temperatura. O gênero *Nitrospira,* observado no presente estudo (Figura 28B), foi o principal gênero reportado que influenciou o processo BON, sendo também reportados por Yao e Peng, (2017), Moura, (2014), WEF (2010) e Daims *et al.,* (2001), como microrganismos quimioautotróficos, capazes de oxidar nitrito a nitrato. A grande semelhança observada entre os dois tipos de amostras, no presente estudo (Figura 28), sugere que a biomassa suspensa e o biofilme desempenharam papéis igualmente importantes no processo global de NDS, sendo semelhante aos resultados mostrados por esses autores.

O gênero *Thiothrix* e outros gêneros observados com menor abundância, como *Comamonas, Rhodobacter, Mycobacterium, Thermomonas, Sphingobium, Sphigopyxis*, *Novosphingobium* são capazes de utilizar nitrito e/ou nitrato como receptor final de elétrons (MATAR et al., 2017; MOURA, 2014; CHEN e NI, 2011; HARTSMANS *et al*., 2006; BRENNER *et al*., 2005; TAKEUCHI *et al*., 2001; DAIMS *et al*., 2001), ou seja, elas têm a capacidade de atuar nos processos de nitrificação e de desnitrificação.

No entanto, o gênero de bactérias pertencentes ao gênero *Thiothrix* tem sido caracterizado por qualidades morfológicas distintas, como crescimento filamentoso e acúmulo de grânulos de enxofre quando crescem na presença de sulfeto ou tiossulfato (ROMERO *et al*., 2013). Henriet *et al*., (2018) concluíram que o aumento de biomassa filamentoso causado pelas espécies de *Thiothrix* é responsável pela lavagem de lodo e perda de desempenho em plantas de tratamento. Eles analisaram estratégias, como a adição de cloreto de polialumínio e redução de ácidos graxos voláteis no lodo ativado (sendo ineficazes), para diminuir a presença desse tipo de bactérias uma vez que é necessário seu controle para melhorar a eficiência de remoção de material orgânico e nutrientes. Por sua vez, Trubitsyn *et al*., 2014, reportaram que bactérias filamentosas do gênero Thiothrix são capazes de respirar nitrato sob crescimento anaeróbio. Identificando, *Thiothrix caldifontis*, *Thiothrix unzii* e *Thiothrix lacustris* como capazes de atuar no processo de desnitrificação. No presente estudo o gênero *Thiothrix* foi observado com presença elevada, o que

pode estar relacionado, segundo os autores citados, a processos que podem favorecer ou dificultar a eficiência na remoção de material orgânico e nitrogênio, no entanto, não foram realizados analises específicas para identificar espécies dentro desse gênero.

No caso da família observada Comamonadaceae do gênero *Comamonas*, Chen e Ni, (2011) demostraram que elas são capazes de nitrificar heterotroficamente e desnitrificar aerobicamente, apresentado uma taxa de crescimento máximo especifico (μ_{max}) de 0,38 h^{-1}, cerca de 10 vezes maior que os microrganismos autótrofos nitrificantes (*Nitrosomona europea* apresenta um μ_{max} igual a 0,03 a 0,05 h^{-1}). A velocidade de remoção de N-total de *Comamonas* obtida pelos autores foi de 0,381 $mmol.L^{-1}.h^{-1}$, o ensaio foi desenvolvido medindo a quantidade de amônia oxidada menos a quantidade de nitrito e nitrato no final, dividido pelo tempo. Os autores concluíram que em condições ótimas de fonte de carbono (quantidade e qualidade) é possível que o processo de nitrificação heterotrófica, juntamente com a desnitrificação aeróbia, realizado por este gênero de microrganismos, tenha um papel significativo no processo de remoção do nitrogênio no reator.

Por sua vez, a família *Thiotrichaceae* (Figura 28A) encontrada com abundância relativa elevada e o gênero *Rhodobacter* (Figura 28B) são bactérias oxidadoras de sulfeto e teriam um papel importante no desenvolvimento de nitrificantes devido a elevadas concentrações de sulfeto pode inibir o crescimento de BOA e BON. O gênero *Rhodobacter* também foi reportado como comunidade importante no processo de desnitrificação, tendo diferentes tipos de crescimento: (1) crescimento foto heterotrófico que ocorre sob condições anóxicas na luz com uma variedade de compostos orgânicos (ácidos orgânicos, aminoácidos, açúcares, compostos aromáticos) como fonte de carbono e elétrons, (2) o crescimento foto autotrófico que é possível com H2S ou tiossulfato como doador de elétrons, e (3) o crescimento heterotrófico no escuro que pode ocorrer sob condições aeróbias ou anaeróbias (BRENNER *et al.* 2005). Por sua vez, outro gênero importante no processo de desnitrificação observado no presente estudo, o *Pseudoxanthomonas*, foi reportado como responsável pela redução de nitrito a N_2O, sendo anaeróbico facultativo (MERGAERT *et al*., 2003; TÓTH et al., 2007; TEN *et al*., 2009).

Outra família interessante encontrada foi a Rhodospirillaceaea, que inclui as bactérias púrpuras não sulfurosas, com modo de crescimento preferencialmente fotoheterotrófico e metabolismo extremamente versátil. Essas bactérias têm sido relacionadas com a desnitrificação parcial, completa ou fermentação. Membros dessa família podem também fixar N_2 atmosférico (BRENNER *et al*., 005).

Yao e Peng, (2017), avaliaram atividades de nitrificação e populações microbianas de BOA E BON em 10 estações de tratamento biológico de águas urbanas servidas configuradas para a remoção de nitrogênio em grande escala. Os resultados mostraram que as bactérias nitrificantes foram de 1 a 10% da população total. *Nitrosomonas* e *Nitrospira* foram as bactérias dominantes para BOA e BON, respectivamente. Além disso, eles avaliaram a relação BOA/BON encontrando que a porcentagem média de BOA foi de 1,27% e a de BON foi de 4,02%, essa relação variou entre 1,72 e 5,87. A taxa média de consumo de amônio e a taxa de consumo de nitrito foram de 3,25 ± 0,52 mg ($NH4^{+}$–N)/g(SSV).h e 4,49 ± 0,49 mg ($NO2^{-}$–N)/g(SSV).h, respectivamente. Concluindo que a atividade de BON foi 1,08 a 2,00 vezes maior que a da BOA. Assim, *Nitrospira*foi a bactéria dominante nas comunidades nitrificantes ajudou com que não houvesse nenhum acúmulo de nitrito na nitrificação. Isto é explicado pelo fato de que se a porcentagem de BOA é maior que a de BON (*Nitrospira*) e a taxa de oxidação de amônia é maior do que a taxa de oxidação de nitrito, então, o nitrito como intermediário será acumulado. No presente estudo não foi identificada uma bactéria especifica BOA, no entanto, as outras bactérias apresentadas influenciaram o processo de conversão de amônia a nitrito. Também, as famílias e gêneros não identificados (N/A) (Figura 28) poderiam estar relacionados com esse tipo de bactérias. Por sua vez, a presença de *Nitrospira* poderia estar relacionada com a possibilidade de que houve nitrificação completa no sistema BRMS-BF, no entanto, não foram desenvolvidos testes específicos para conhecer a relação BOA/BON.

Um fato importante, descrito por MOURA, (2014) e encontrado no presente estudo, considerando os gêneros com maior abundância relativa, foi a presença de microrganismos aeróbicos facultativos em ambas as fases de operação. Assim, em concentrações de OD elevadas (Fase I), é provável que estes microrganismos utilizaram oxigênio como receptor final de elétrons, já nas baixas concentrações de OD (Fase II) eles utilizavam nitrito e/ou nitrato como receptor final de elétrons. Provavelmente, pode ter havido uma maior adaptação destes microrganismos no reator, quando existiu variação na concentração de OD, oxidando matéria orgânica aerobiamente na Fase I e desnitrificando heterotroficamnte na Fase II.

Fazendo essa análise da comunidade microbiana, foi possível verificar a presença de microrganismos diretamente relacionados com o ciclo do nitrogênio, como microrganismos aeróbios e anaeróbios facultativos, e microrganismos heterotróficos nitrificantes, pela presença de *Comamonas.* Para o sistema BRMS-BF não foram observadas diferenças significativas nas

comunidades microbianas em relação à concentração de OD e o uso de biofilme, no entanto, uma investigação mais aprofundada com maior número de amostras deve ser realizada.

6.6. Influência da concentração de oxigênio dissolvido no processo de formação de *fouling* do sistema de membranas em BRMS-BF

A formação de *fouling* no sistema de membranas causada por substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no licor misto é um dos principais aspectos a serem controlados em BRMS.BF. Para isso é necessária aeração suficiente para manter as condições de fluxo sustentável e uma correta operação das membranas. Por outro lado, a variação da aeração utilizada para a ocorrência dos processos biológicos também pode influenciar a concentração de substancias formadoras de *fouling*, aumentando sua propensão e afetando o sistema de membranas. Além disso, o consumo de energia no fornecimento de ar em sistemas de biorreatores é o aspecto mais importante em termos de custos de operação e sustentabilidade ambiental. O objetivo deste estúdio foi avaliar a influência da concentração de OD em relação à formação de fouling do sistema de membranas no sistema BRMS-BF.

Para avaliar e apresentar os resultados de funcionamento do sistema de membranas e a formação de fouling foram utilizados os métodos descritos na seção **5.7 e 5.8** de desempenho das membranas e analise de *fouling* no sistema BRMS-BF.

6.6.1. Desempenho das membranas

Na Tabela 18 são apresentados os valores médios de PTM, vazão real, fluxo e permeabilidade a 20°C durante a operação do BRMS-BF para as Fases I e II. Os resultados demonstram o desempenho em relação à produção de permeado do sistema de membranas. Para a Fase I, o sistema operou sob valores de PTM relativamente pequenos, sempre abaixo de 0,045 bar, com valores médios de 0,02 bar para a Fases I. No caso da Fase II, o valor médio da PTM foi 0,04 bar, sendo o dobro comparado com a Fase I. Valores máximos de PTM de 0,083 bar dificultaram parcialmente a operação do sistema nesta fase, sendo necessário a realização de quatro limpezas na linha de sucção de permeado (limpeza química simples) e uma química completa para a recuperação do fluxo sustentável. Esse processo de aumento da PTM e perda do fluxo e permeabilidade podem ser atribuídos à formação de deposito irreversível, sendo importante notar que o sistema tinha mais de dois anos em operação continua. Contudo, e sendo mais elevada a PTM na Fase II foi possível recuperar o fluxo sustentável e operar corretamente o sistema. Estudos similares operaram sistemas

BRMS e BRMS-BF com PTM de 0,1 a 0,5 bar (IVANOVIC E LEIKNE, 2007; GAO *et al*., 2011; CUEVAS, R. *et al*., 2015; SILVA *et al*., 2015; BARBOSA *et al*., 2016; RODRIGUEZ, A. *et al*., 2017; FRAGA *et al*.,2017).

Tabela 17. Valores obtidos de desempenho do sistema de membranas para a Fases I.

Variável/ Fase de operação		**PTM (bar)**	**Vazão real (L/h)**	**Fluxo a 20°C (L/h.m²)**	**Permeabilidade a 20°C (L/m².h.bar)**
Valor Médio	I	0,02 ± 0,01	22 ± 4,16	11 ± 2,25	696 ± 319,15
	II	0,04 ± 0,01	16 ± 1	9 ± 0,6	238 ± 88
CV (%)	I	4	6	6	3
	II	4	16	12	2
Max	I	0,045	25	20	756
	II	0,083	19	12	411
Min	I	0,015	8	4	316
	II	0,002	13	7	113

Na Figura 30 é apresentado o comportamento da PTM e vazão para as Fases I e II. O teste KRUSKAL-WALLIS reportou diferença significativa para a PTM ($p= 2,2x10^{-17}$) entre as duas fases. O teste ANOVA apresentou diferença significativa para a vazão real o ($p= 3,3x10^{-68}$), fluxo ($p= 3,8x10^{-58}$) e permeabilidade a 20°C ($p= 3,8x10^{-78}$) entre a Fase I e II, o que mostra que existiu uma variabilidade importante no comportamento desses parâmetros para cada fase. A Figura 31 apresenta os valores médios para o fluxo e a permeabilidade a 20°C. Bezerra, (2010) testaram membranas de ultrafiltração em vários fluxos entre 25 e 37 L/h.m², eles concluíram que o fluxo crítico para esse sistema foi de 28 L/h.m² quando foi operado com 11,4 g/L de SST e 45 dias de TDS. Esses valores são diferentes aos obtidos no presente estudo, no entanto, podem demostrar que os problemas relacionados com perda de fluxo têm a ver com as altas concentrações de SST e elevado TDS, no caso do sistema BRMS-BF as condições de operação para esses parâmetros foram mais baixas, de 5,5 g/L de SST e de 27 a 30 dias de TDS nas duas fases de operação (Tabela 6). Por sua parte Cuevas, R. *et al*., (2015) reportaram valores similares aos encontrados na Fase I e II deste estúdio de 10 a 12 L/h.m² para o fluxo, de 300 a 523.85 L/m².h.bar para permeabilidade, e de PTM de 0,15 a 0,35 com concentração de SST no licor misto de 6000 a 8000 mg/L.

Figura 30. Série temporal das médias diárias de PTM (bar) e Vazão real (L/h) para a Fase I no sistema BRMS-BF.

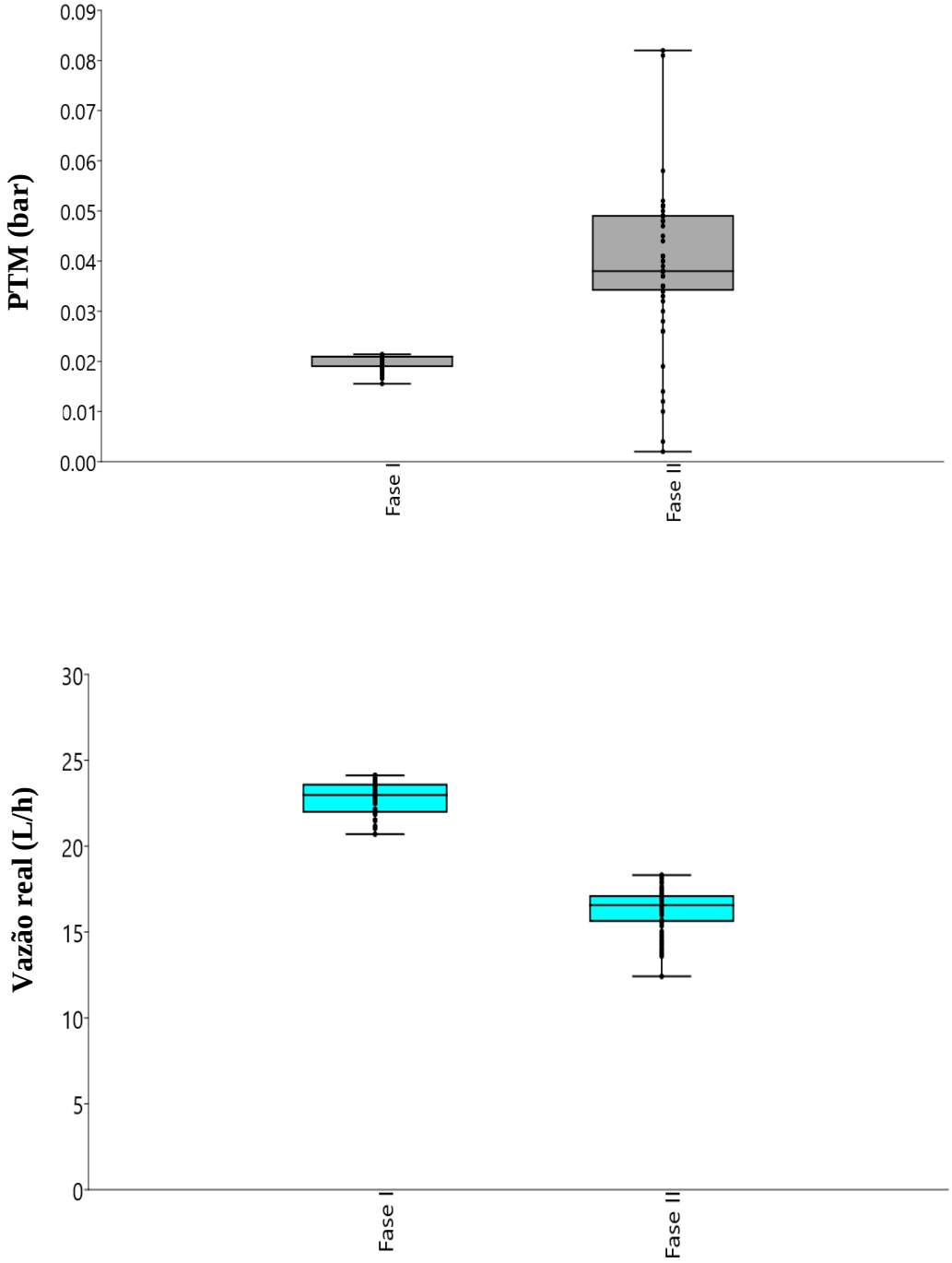
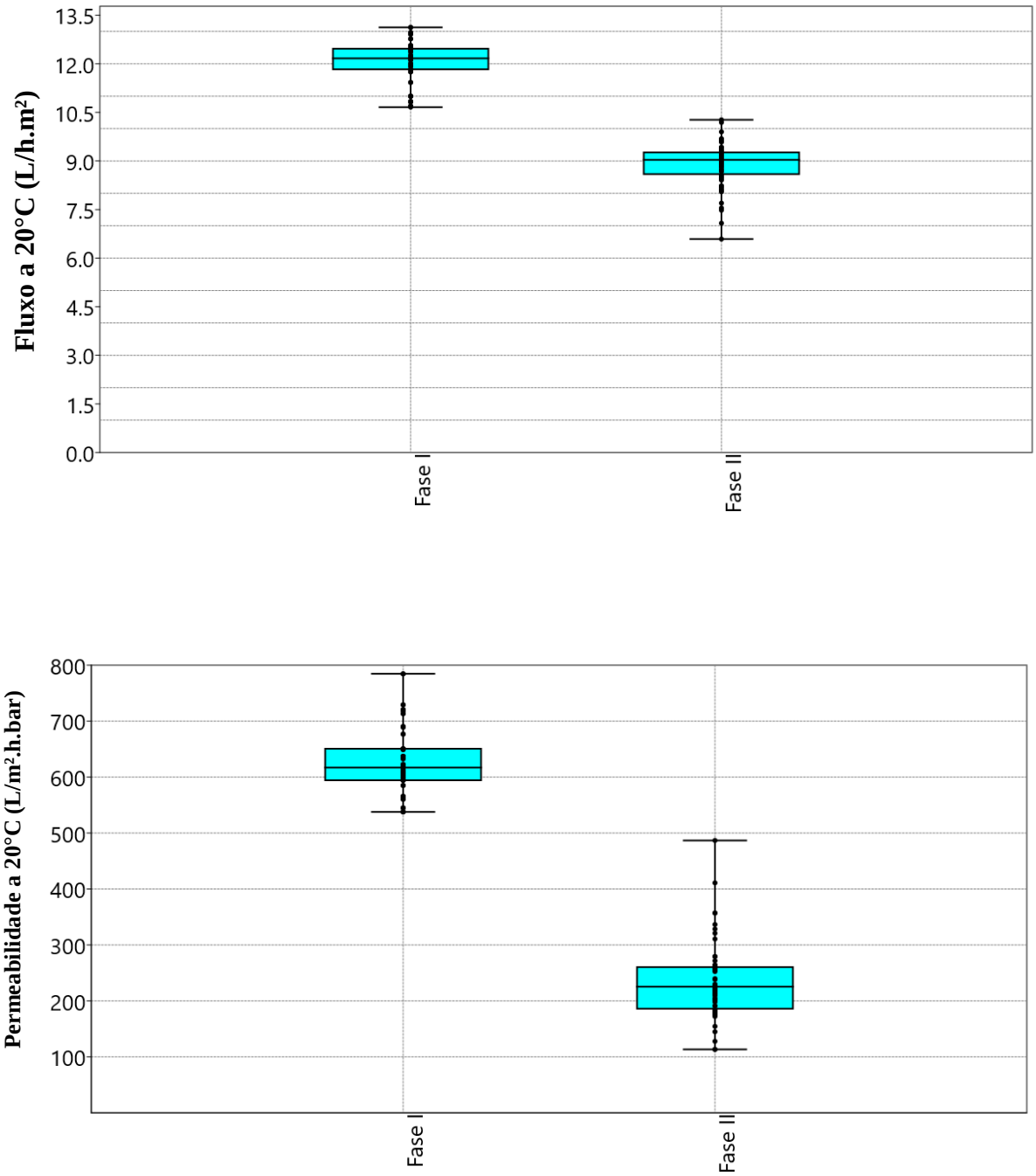
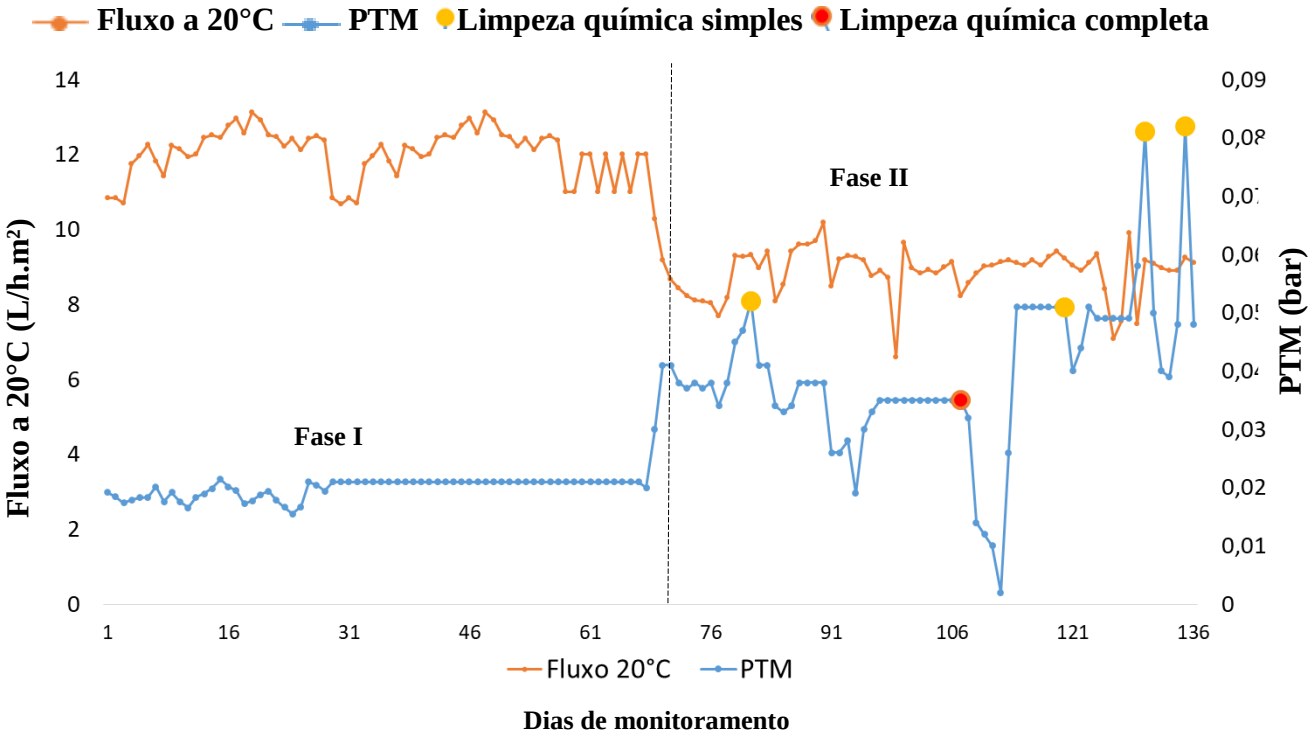


Figura 31. Série temporal das médias diárias de Fluxo a 20°C (L/h.m²) e Permeabilidade a 20°C (L/m².h.bar) para a Fase I no sistema BRMS-BF.



A figura 32 apresenta a relação entre a PTM e o fluxo a 20 °C, assim como as limpezas físicas e química realizadas na fase II. Na Fase I a PTM foi mais estável e não houve necessidade de fazer limpeza química, no entanto, sendo maior a alimentação do sistema, a carga orgânica no afluente (Tabela 4) para essa Fase foi mais baixa comparada com a Fase II. Foi possível recuperar as condições de fluxo, porém, a mesma para a Fase II foi mais baixa e apresentou maio variabilidade.

Figura 32. Série temporal das médias diárias de PTM e Fluxo a 20°C nas Fases I e II.



6.6.2. Propensão ao Fouling

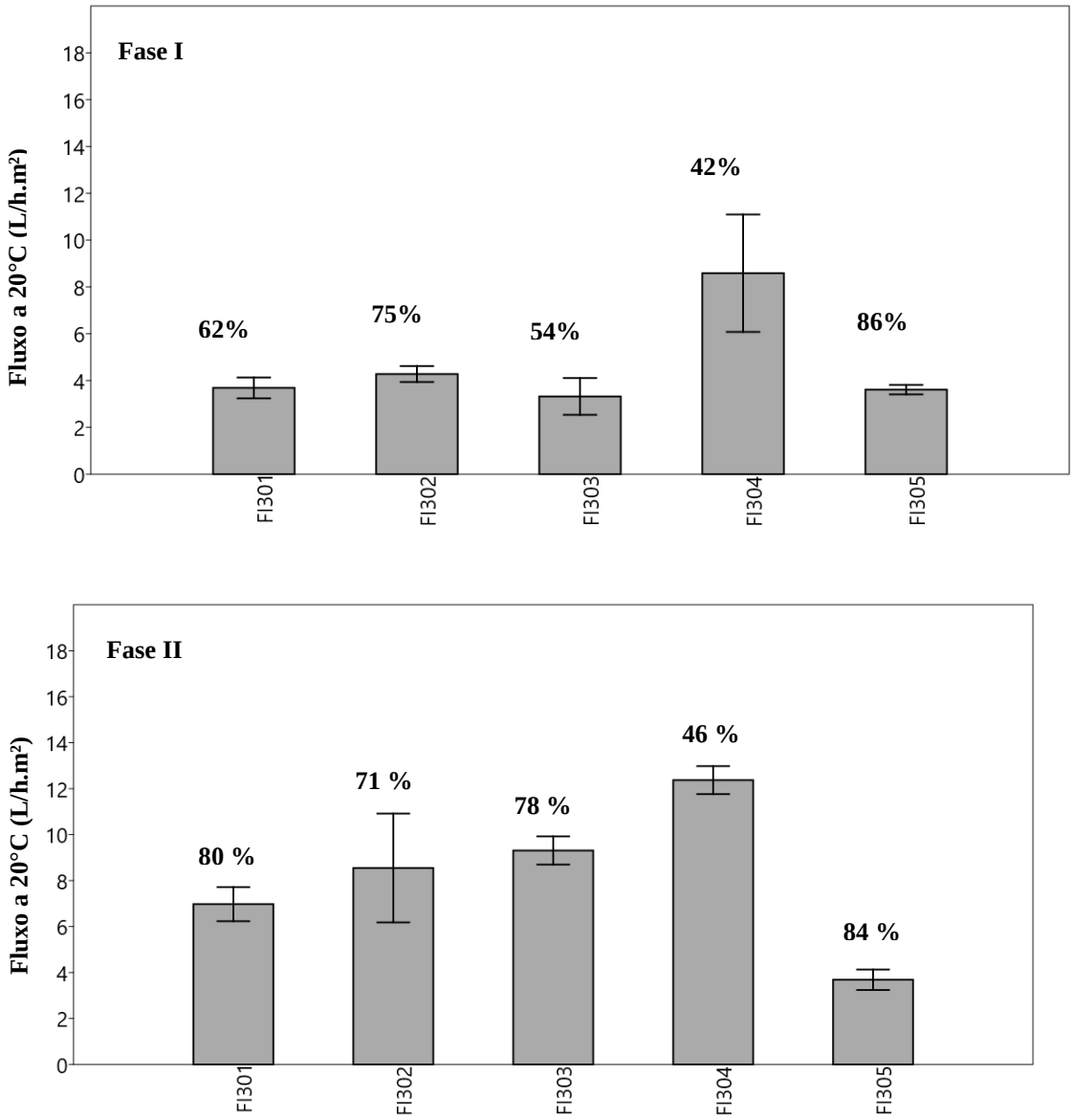
Neste item são apresentados os resultados obtidos à partir dos testes de propensão ao *fouling*. Tempo de filtração FI30, resistência em série em filtração '*dead-end*', SPE solúvel e SPE ligado e suas respectivas frações em termos de carboidratos, proteínas e carbono orgânico total (COT).

6.6.2.1. Índice de filtração (FI_{30})

Na Figura 33 são apresentados os valores obtidos do teste de índice de filtração FI_{30}. A média para o fluxo de água inicial e após de 30 minutos dos testes desenvolvidos foi de 7 e 11 L/h.m^2 e 4,3 e 6,5 L/h.m^2 para as Fases I e II, respetivamente. A porcentagem de média de FI_{30} foi de 63 e 71% para a Fase I e II, sendo maior na fase II, o que mostra que houve uma maior propensão ao *fouling* em essa fase. No entanto, o teste estatístico não apresentou diferença

significativa (ANOVA p= 0,602) entre fases, assim, poda-se concluir que para a propensão ao *fouling* calculada pelo método FI_{30}, a diminuição da concentração de OD (de 2,3 a 0,9 mg/L) não impactou de maneira importante as características do lodo e a permeabilidade do sistema BRMS-BF.

Figura 33. Índice de *fouling* (FI_{30}) para a Fase I e II no sistema BRMS-BF



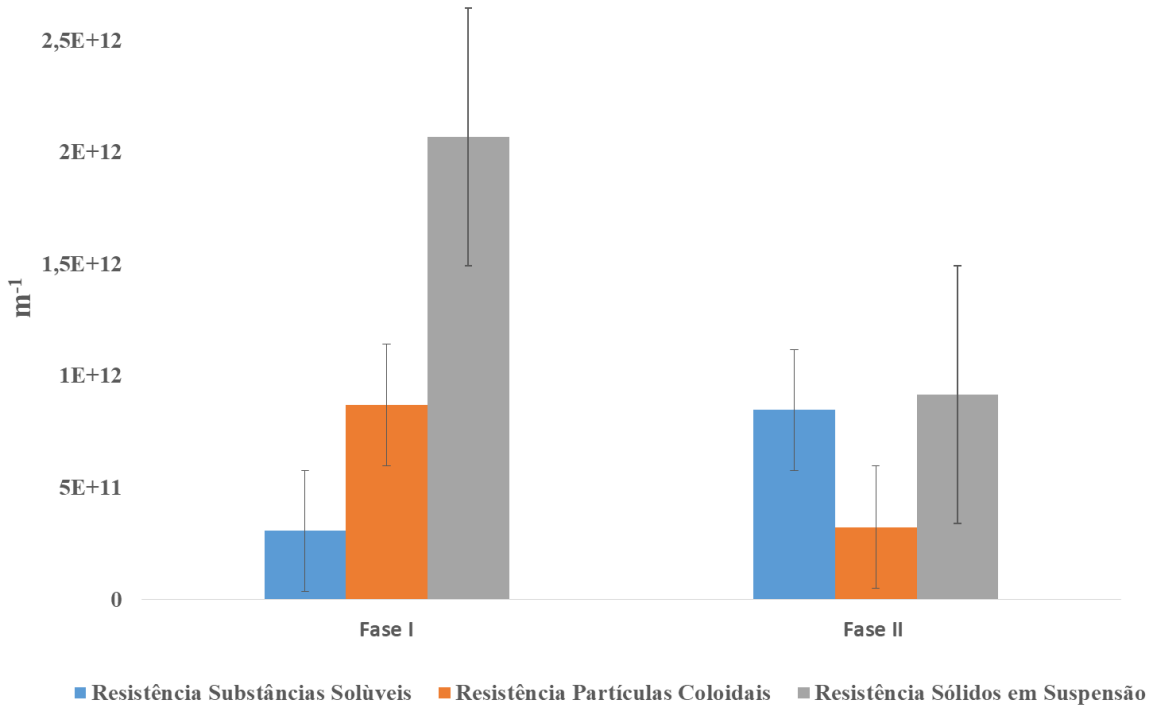
O FI_{30}, que foi similar em ambas as fases de operação, teve pequenas variações nos diferentes testes feitos em função da concentração de SST no licor misto, no entanto, a qualidade do mesmo também pode influenciar o tempo de filtração e a propensão ao *fouling*. Os testes 4 (FI304) da Fase I e II apresentaram os maiores fluxos e a menor concentração de SST (3,6 e 3,8 g/L), com um FI_{30} de 42 e 46%, respetivamente. Por sua parte, os testes 5 ($FI_{30}5$)

da Fase I e II mostraram concentrações de sólidos mais elevadas de 7,2 g/L e 6,5 g/L, e os menores fluxos. Neste último caso o FI_{30} foi de 86 e 84%, pelo que se pode concluir que existiu menor fluxo e maior propensão ao fouling com concentrações de SST maiores, reduzindo a permeabilidade da membrana.

Resistência à filtração em série

Na Figura 34 são apresentados os valores de resistência à filtração atribuídos ao licor misto e suas frações para a Fase I e II. Os valores estão normalizados em função da média de concentração de sólidos em suspensão do licor misto e descontado o valor atribuído à resistência intrínseca da membrana, que foi em média de $5{,}3 \times 10^{-11}$ e $6{,}1 \times 10^{-11}$ m^{-1} para a Fase I e II. Não foram realizados testes estatísticos nesse caso, por não haver número amostral suficiente.

Figura 34.Valores médios de resistência atribuída ao licor misto e suas frações.



Ao analisar a Figura 29, nota-se que a resistência atribuída aos sólidos em suspensão obteve o maior valor em ambas as fases de operação. Contrerasa *et al.*, (2009) e Jermann *et al.*, (2008) reportaram que os sólidos em suspensão são constituídos de mistura de partículas líquidas e sólidas, e substâncias orgânicas e inorgânicas (material particulado), que têm sido apontados por alguns como uma substância relevante para o *fouling*.

No caso da resistência atribuída as partículas colidais, houve diminuição de 62% da Fase I para a Fase II, esse processo pode ser devido á elevada capacidade de aderência dessas

partículas, entre elas e, a superfícies, pelo que o material suporte poderia ter contribuído no seu controle e redução (LOHAUS *et al*., 2018). Embora essas partículas sozinhas não sejam responsáveis por contribuir severamente para o *fouling*, elas interagem com outras substâncias orgânicas, como os biopolímeros e as substâncias húmicas, causando um efeito sinérgico bastante significativo (SILVA, 2015). Por sua parte a substâncias solúveis, aumentaram de maneira importante da Fase I para a II (60%).

A resistência total à filtração foi de 3,2 $x10^{12}$ e 2,1 $x10^{12}$ m^{-1}, para as fases I e II, sendo baixa em ambas as fases de operação, o que mostra que os problemas relacionados ao *fouling* poderiam não impactar negativamente o funcionamento do biorreator. Drews *et al*., 2006A apresentou resistência à filtração entre 3 e 20 $x10^{12}$ m^{-1}. Concluindo que com cada limpeza química da membrana (nas resistências mais elevadas 20 $x10^{12}$ m^{-1}) a resistência caiu para aproximadamente 4 $x10^{12}$ m^{-1}, destacando a eficiência desse processo. Porém, essa resistência total pode ser baixa segundo os valores reportados por Giorgio *et al*., (2017) que indicaram que uma deterioração da membrana pode ocorrer com valores de resistência total em torno de $38.10^{12}m^{-1}$ para um sistema BRMS-BF. Os resultados encontrados mostram que houve diferencias no comportamento da resistência atribuída as partículas coloidais e substâncias solúveis, assim, como redução da resistência dos sólidos em suspensão, na fase II, mas sem aumentar a resistência total, pelo que se pode concluir que a mudança na concentração de OD não impacto severamente o sistema, e provavelmente, o biofilme contribuiu no controle efetivo do *fouling*.

6.6.3. Substâncias Poliméricas Extracelulares (SPE)

Neste tópico são apresentados os resultados referentes à caracterização dos principais compostos associados ao *fouling* do sistema de membranas para a fase I e II de operação, sendo as Substâncias Poliméricas Extracelulares solúveis no licor misto e ligadas às células da biomassa, e suas respectivas frações de carboidratos, proteínas e carbono orgânico total (COT). Vários fatores, como as características do afluente, a vazão, a idade do lodo, a concentração de SST e o estresse mecânico são conhecidos por influenciar a concentração de EPS (DREWS *et al*., 2006).

6.6.3.1. Carboidratos, Proteínas e COT em SPE solúvel e ligado

Os resultados da fração de carboidratos em SPE solúvel e ligado são apresentados na Tabela 15. Observa-se que o resultado mais importante foi o aumento dos valores médios de proteína da Fase I para a II em SPE solúvel e ligado, sendo 67 e 49% mais elevados, respetivamente. Para o caso dos carboidratos e COT as medias estivaram mais próximas em SPE solúvel e ligado para as duas fases de operação. As figuras 35, 36 e 37 mostram os box-plot dos valores médios para carboidratos, proteínas e COT em SPE solúvel e ligado.

Tabela 18. Valores obtidos de Carboidrato e proteína solúvel e ligado em SPE para a fase I.

Variável/Fase de operação		SPE Solúvel (mg/L)			SPE Ligado (mg/L)		
		Carboidratos	Proteínas	COT	Carboidratos	Proteínas	COT
Média	I	25 ± 14	79 ± 58	20 ±15	16 ± 11	58 ± 27	9 ± 4
	II	20 ± 11	181 ± 62	22 ± 5	10 ± 4	113 ± 39	10 ± 3
CV (%)	I	56	73	77	70	47	51
	II	55	34	22	40	34	30
Max	I	49	238	60	40	111	20
	II	47	241	26	17	170	14
Min	I	5	31	2	2	20	1
	II	5	73	13	5	45	7

O teste estatístico ANOVA não mostrou diferença significativa para a concentração de carboidratos em SPE solúvel (p=0,532) e ligado (p=0,216) para as Fases I e II. No caso dos níveis de proteína o mesmo teste apresentou diferença significativa para SPE solúvel (p=0,000002) e ligado (0,0018), obtendo um aumento elevado da Fase I para a II. Finalmente, para o COT o ANOVA não indicou diferença significativa entre fases para o SPE solúvel (p=0,701) e ligado (p=0,505).

Figura 35. Valores médios de Carboidratos em SPE solúvel e ligado para as Fases I e II.

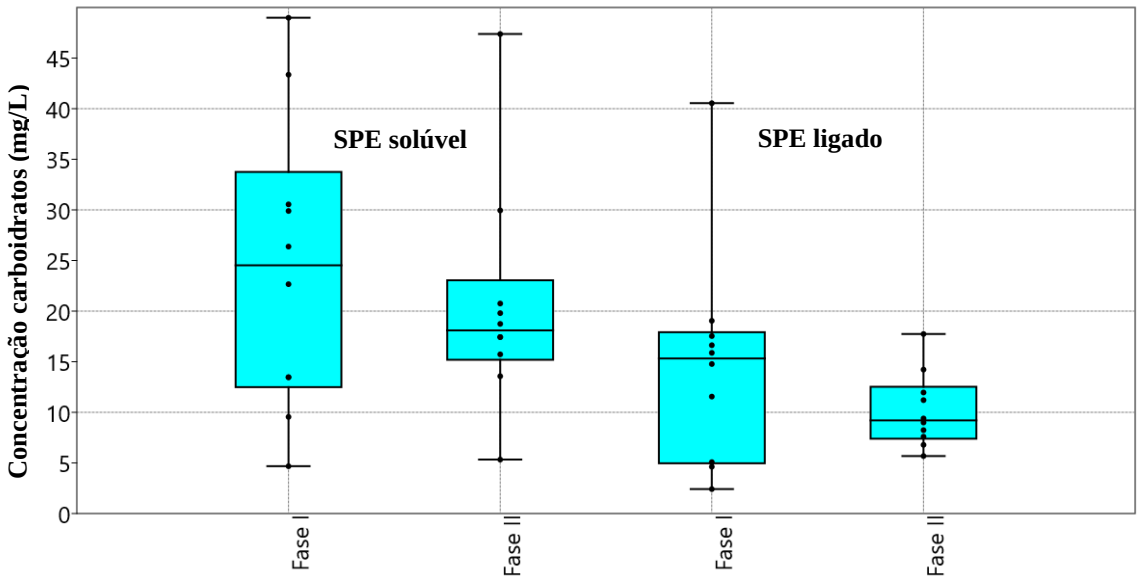


Figura 36. Valores médios de proteínas em SPE solúvel e ligado para as Fases I e II.

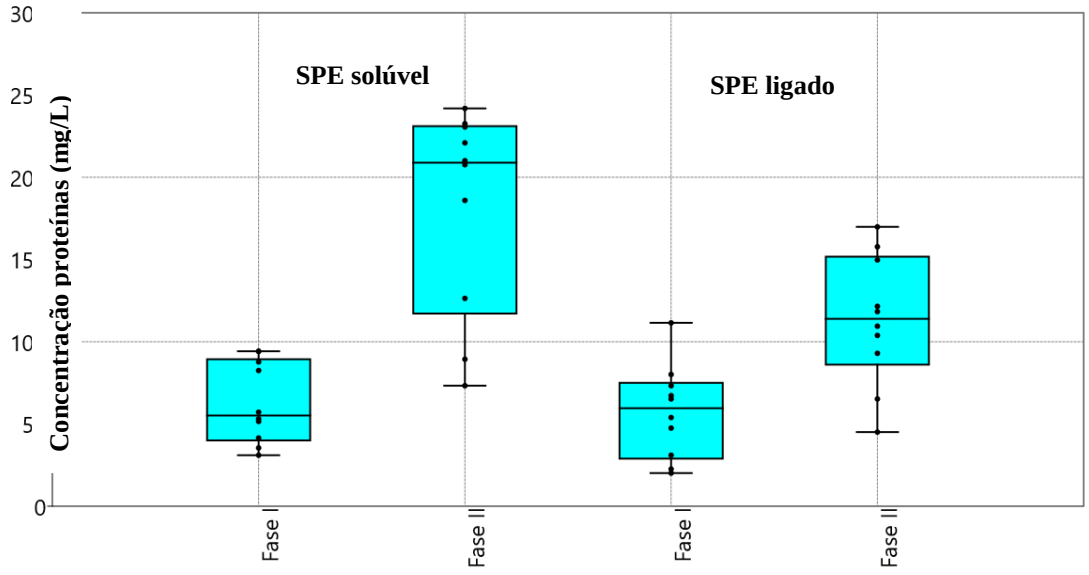
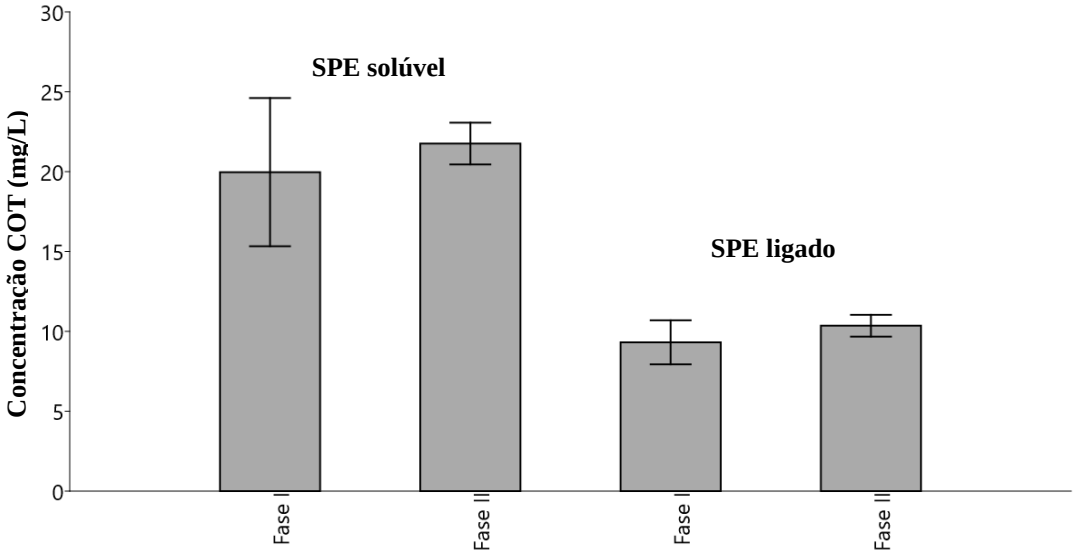


Figura 37. Valores médios de COT em SPE solúvel e ligado para as Fases I e II.



Okamura *et al*. (2009) reportaram correlação linear da concentração de carboidratos em SPE ligado com a resistência à filtração, onde maiores valores de resistência estiveram associados às maiores concentrações de carboidratos em SPE ligado, por sua parte, para a concentração de proteínas não foi encontrada correlação com a resistência de filtração. No entanto, para ambas as fases de operação os valores de carboidratos obtidos para SPE ligados foram menores que para SPE solúvel. Outros estudos reportaram comportamentos similares para as frações de carboidratos e proteínas em SPE solúvel e ligado. Lesjean *et al.* (2005) relataram relação direta entre a concentração de carboidrato solúvel e a taxa de *fouling*, apontando que essa fração seria o maior indicador de *fouling* das membranas. Os valores encontrados para carboidratos ligados para as duas fases foram semelhantes aos encontrados por Brookes *et al*., (2006) de 15 mg/L. No caso da concentração de COT, houve uma diminuição da Fase I para a Fase II, mostrando que a baixos níveis de OD o COT foi menor no sistema BRMS-BF.

Drews *et al.* (2006) concluiu que as EPS aumentam proporcionalmente com a concentração de SST o impactou o aumento da resistência de filtração e, portanto, da propensão ao *fouling.* A concentração de carboidratos apresentada por esses autores foi de 20 a 64 mg/L, e de proteínas de 90 a 200 mg/L, sendo semelhantes aos reportados no presente estudo. Também, reportaram correlação direta (90%) entre a concentração de carboidratos e a formação

de *fouling* das membranas, no caso das proteínas, essa correlação foi de 20% em elevadas concentrações de OD.

No entanto, quando as concentrações de OD (< 1 mg/L) e nitrato (< 5 mg/L) diminuíram, a concentração de proteínas aumentou significativamente, aumentando também sua correlação com a formação de fouling (de 20% para 70%). No caso dos carboidratos, não foi indicada mudança a baixos níveis de OD (LU *et al*., 2001; DREWS *et al.* 2006). Esses resultados estão de acordo aos encontrados no presente estudo e poderiam explicar o aumento da concentração de proteínas da fase I para a II, quando foi menor o nível médio de OD (0,9 mg/L) e nitrato (3 mg/L).

Porém, foi reportado no balanço de massa para carboidratos e proteínas, que a eliminação de proteínas pode ser de até 80% quando há descarte de lodo e é modificado o TDS, no caso dos carboidratos, essa eliminação não depende do TDS, mas sim da vazão do afluente que pode modificar sua concentração (DREWS *et al.* 2006). Assim, os problemas relacionados com as elevadas concentrações de proteínas poderiam ter uma solução mais eficiente, no caso dos carboidratos, essa possível eliminação ou controle vai depender da vazão e das condições de operação, sendo provável que as características da água urbana servida e variabilidade nas condições de operação ajudem na formação de carboidratos de variadas composições. Possivelmente, certas frações dos carboidratos causam incrustações mais rápidas do que outras frações.

A relação A/M também pode ter efeito na concentração de carboidratos e proteínas, Drews *et al.* 2006 reportou que a elevada relação de A/M as SPE aumentaram significativamente, já que além da concentração de SST, uma DQO maior (de 1,5 a 4 g/L) pode aumentar a concentração de sólidos orgânicos no licor misto. O presente estudo teve relação A/M, contração de SST e DQO baixas (Tabela 6), em ambas as fases de operação, respeito dos valores que poderiam impactar o *fouling* do sistema de membranas.

Finalmente, existe ainda uma enorme dificuldade na comparação de resultados de Substâncias Poliméricas Extracelulares e suas frações de carboidratos e proteínas, já que muitos grupos de pesquisa têm investigado esse assunto e, como não foram estabelecidos métodos padronizados de extração e análise desses compostos, os resultados muitas vezes são contraditórios, até mesmo dentro de um mesmo trabalho (JUDD, 2011; LE-CLECH *et al*., 2006; FAISAL *et al.*, 2013).

7. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no sistema BRMS-BF operado em diferentes concentrações de OD e configuração NDS para remoção de material orgânico e nitrogenado pode-se concluir que:

Foi possível operar o biorreator em condições adequadas para o processo de lodos ativados, evidenciado pela concentração de SST, o TDS, a relação A/M e o controle rígido da aeração. A relação C:N:P foi moderadamente baixa nas duas fases de operação (16 e 12% aquém do valor reportado na literatura), o que poderia ser o principal motivo de ineficiências na remoção de matéria orgânica e nitrogênio;

O sistema de membranas esteve íntegro e efetivo durante todo o período de estudo demostrado a partir dos valores obtidos de turbidez no efluente com eficiências de 99% em ambas as fases de operação;

A remoção de material orgânico não foi afetada negativamente pelas condições operacionais estabelecidas e a diminuição da concentração de OD no licor misto, o BRMS-BF apresentou desempenho satisfatório com remoção média de 97% para DBO_5 e 96% para DQO;

Foi possível criar condições operacionais, a partir do rígido controle de OD no licor misto, para a ocorrência do processo NDS, sendo esse processo o principal responsável pela remoção de nitrogênio no sistema BRMS.BF;

O processo de remoção de nitrogênio amoniacal apresentou comportamento estável durante todo o período de operação, isto é, a ocorrência do processo não foi limitada mesmo em baixas concentrações de OD no licor misto;

A Fases II apresentou a maior remoção de nitrogênio total (74%), mas houve acúmulo de nitrito devido a desnitrificação parcial, porém, essa fase mostrou maior estabilidade no processo de NDS. Na Fase I, foi favorecida a nitrificação e baixa a desnitrificação, sendo a remoção de nitrogênio total de 33%.

A remoção de nitrogênio via NDS foi aumentada em menores concentrações de OD;

A Fase II teve maior valor médio de remoção de nitrogênio total e amoniacal;

O processo de NDS não se estabeleceu por completo, possivelmente por não haver material orgânico disponível em quantidade suficiente nas zonas anóxicas;

As comindades de microrganismos observadas perteneceram principalmente ao filo Petrobacteria (abundância relativa > 70% na biomassa suspensa e o biofilme para a Fase I e II). O gênero *Nitrospira* foi o principal gênero identificado que influenciou o processo de BON;

Não foi encontrada diferença significativa entre os microrganismos presentes segundo o tipo de biomassa e a concentração de OD;

A diminuição na concentração de OD não impactou negativamente na filtrabilidade do lodo, sendo esta variável em função da concentração de SST;

A resistência à filtração atribuída aos sólidos em suspensão, obteve os maiores valores em ambas as fases de operação, no entanto, essa resistência diminuiu na Fase II, onde aumentou a resistência atribuída as substâncias solúveis.

Não houve uma redução significativa na permeabilidade da membrana quando a concentração de OD no licor misto foi reduzida para 0,9 mg/L, processo que possivelmente foi controlado pelo biofilme do sistema. Porém, aumentou significativamente a concentração de proteínas em SPE solúvel e ligado.

O aumento de proteínas no sistema BRMS-BF não impactou severamente o *fouling* das membranas, e, esteve relacionado com as condições anóxicas e as baixas concentrações de nitrato.

A concentração de carboidratos e COT diminuíram da Fase I para a Fase II, sem apresentar variações significativas a menores concentrações de OD.

Os resultados indicam que com a operação do sistema em concentração de OD de 0,9 mg/L (Fase II) foi possível alcançar valores de remoção de nitrogênio total satisfatórios sem apresentar um impacto negativo no desempenho das membranas, sendo esta concentração apontada como a mais adequada para a ocorrência do processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas em biorreatores de membranas submersas.

8. RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES À FUTUROS TRABALHOS

Para futuros trabalhos operando sistemas BRMS-BF poda-se recomendar:

Operar o BRMS-BF sob concentração de OD de 0,9 mg/L por maior período que o desse trabalho, visando caracterizar com mais detalhe os processos relacionados ao *fouling* e o material suporte utilizado.

Monitorar e controlar a relação C/N, procurando manter a quantidade e qualidade adequadas.

Varias a relação A/M para testar a eficiência do sistema com relações mais elevadas.

Medir o consumo de energia para avaliar os impactos econômicos de manter a aeração para a limpeza das membranas e a concentração de OD no licor misto do sistema BRMS-BF.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

AHMED, Z. Microbial communities in nutrient-removing membrane bioreactors: A review. Journal of environmental Science and Technology, 5(1), 16-28. 2012.

ALEM SOBRINHO, P. Estudo dos fatores que influem no desempenho do processo de lodos ativados-determinação de parâmetros de projeto para esgotos predominantemente domésticos. Revista DAE, n 132.p, 49-70,1983.

ANDERSON, J. R., HARDY, E. E., ROACH, J. T., AND WHITMER, R. E. A land use and land cover classification system for use with remote sensor data. Geological Survey Professional Paper 964. (Washington, DC: US Geological Survey). 1976.

ANDRADE, L. H. et al. Nano filtration as a post treatment to membrane bioreactor effluent for dairy waste water reuse. Procedia Engineering, v. 44, p. 1956-1960, 2012.

ARÉVALO, J., GARRALÓN, G., PLAZA, F., MORENO, B., PÉREZ, J. AND GOMÉZ, M. A Wastewater reuse after treatment by tertiary ultrafiltration and a membrane bioreactor (MBR): A comparative study. Desalination, 243, p. 32-41 (2009).

BAIRD, M.E. AND MIDDLETON, J.H. On relating physical limits to the carbon: nitrogen ratio of unicellular algae and benthic plants. J Mar Syst 49, 169–175. 2004.

BANU J. RAJESH BANU, DO KHAC UAN, ICK-TAE YEOM Nutrient removal in an A2O-MBR reactor with sludge reduction. Bioresource Technology. Department of Civil and Environmental Engineering, SungKyunKwan University, 300, Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon-Si 440-746, Republic of Korea. 2009.

BEZERRA LUIZ FERNANDO. Avaliação da remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada de águas residuárias em biorreator de membranas. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil pela Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (FEIS/Unesp). Consultor Técnico da Nalco Brasil Ltda. 2010.

BOUILLOT. A. CANALES, A. PAREILLEUX, A. HUYARD, G.R. GOMA. Membrane bioreactors for the evaluation of maintenance phenomena in wastewater treatment. Journal of Fermentation and Bioengineering. Vol. 69, No. 3, 178-183. 1998.

BRENNER DJ; KREIG NR; STALEY JG. Bergey`s manual of systematic bacteriolocy. (The protobacteria). 2. ed, New York, Springer V3. 2005.

BRINDLE K., STEPHENSON T. Mini review: The application of membrane biological reactors for the treatment of wastewaters, Biotechnology and Bioengineering, 1996.

BUENO, R. F. Nitrificação e desnitrificação simultânea em reator com biomassa em suspensão e fluxo contínuo de esgoto. 115p. Dissertação [Mestrado] – Faculdade de. Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

BUER T. AND CUMIN J. MBR module design and operation. Desalination 250, 1073–1077. 2010.

BUISSON H., COTE P., PRADERIE M., AND PAILLARD H. The use of immersed membranes for upgrading wastewater treatment plants, Water Science and Technology, 1998.

BUISSON, H., COTE, P., PRADERIE, M., AND PAILLARD, H. The use of membranes for upgrading wastewater treatment plants, IAWQ Conference on Upgrading of Water and Wastewater System, Kalmar, 1998.

BUNTNER D., SÁNCHEZ A. S., GARRIDO J. M. Three stages MBR (methanogenic, aerobic biofilme and membrane filtration) for the treatment of low-strength wastewaters, Water Science and Technology, 2011.

CALDERON KEDYA, A, ALEJANDRO GONZALEZ-MARTINEZ B, CAMINO MONTERO-PUENTE A, PATRICIA REBOLEIRO-RIVAS A, JOSE M. POYATOS B, BELEN JUAREZ-JIMENEZ A, MARIA VICTORIA MARTINEZ-TOLEDO Bacterial community structure and enzyme activities in a membrane bioreactor (MBR) using pure oxygen as an aeration source a, Belen Rodelas a, Department of Microbiology, University of Granada, Spain, b Department of Civil Engineering, University of Granada, Spain. 2011.

CARO R.E. Estudio de aplicación de Biorreactores de Membrana (MBR) en la depuración de las aguas residuales. Departamento Tecnologías del Medio Ambiente Universidad de Cádiz. 2014.

CHAIZE, S. AND HUYARD, A. Membrane bioreactor on domestic wastewater treatment sludge production and modeling approach. Water Sci. Technol. 23, 1591–1600, 1991.

CHAIZE, S. E HUYARD, A. Membrane bioreactor on domestic wastewater treatment: sludge production and modeling approach. Water sciences technology, 23:1591-1600. 1991.

CHANG I.S., LE CLECH P., JEFFERSON B., JUDD S., Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment, Journal of environmental engineering, 2002.

CHANG, I. S., LE-CLECH, P., JEFFERSON, B., JUDD, S. Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment. *Environmental Engineering Science*, 128 (11), 1018-1029, 2002.

CHANG, I.S., FIELD, R., CUI, Z. Limitations of resistance-in-model for fouling analysis in membrane bioreactors: A cautionary note. *Desalination*. 8 (1-3), 31-36, 2009.

CHANG, I.S., LEE, C.H. Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system – the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling. *Desalination*, 120, 221-233, 1998.

CHAVALIT RATANATAMSKUL, JUTHAMAS KATASOMBOON. Effect of sludge recirculation pattern on biological nutrient removal by a prototype IT/BF-MBR (inclined tube/biofilm-membrane bioreactor) and microbial population characteristics, International Biodeterioration & Biodegradation, Volume 124, Pages 26-35, ISSN 0964-8305, 2017. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.07.010.

CHEN, F.Y., LIU, Y.Q., TAY, J.H., NING, P. Operational strategies for nitrogen removal in granular sequencing batch reactor. J. Hazard. Mater. 189 (1–2), 342–348. 2011.

CHEN, Q e NI, J. Heterotrophic nitrification-aerobic denitrification by novel isolated bacteria. Journal of industrial microbiology and biotechnology. V 38, n 9, 1305 – 1310. 2011.

CHENG CHENG, ZHEN ZHOU, TIANHAO NIU, YING AN, XUELIAN SHEN, WEI PAN, ZHIHUI CHEN, JIN LIU, Effects of side-stream ratio on sludge reduction and microbial structures of anaerobic side-stream reactor coupled membrane bioreactors, Bioresource Technology, Volume 234, Pages 380-388, ISSN 0960-8524, 2017.

CHENG SUN, TOROVE LEIKNES, JAN WEITZENBÖCK, BERNT THORSTENSEN, Development of an integrated shipboard wastewater treatment system using biofilm-MBR, Separation and Purification Technology, Volume 75, Issue 1, Pages 22-31, ISSN 1383-5866, 2010. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.07.005

CHIEMCHAISRI C., WONG Y.K., URASE T., YAMAMOTO K. Organic stabilisation and nitrogen removal in a membrane separation bioreactor for domestic wastewater treatment. Filtration & Separation, Volume 30, Issue 3, , Pages 247-252, 240. 1993.

CHIEMCHAISRI, C., WONG, Y. K., URASE, T., AND YAMAMOTO, K. Organic stabilization and nitrogen removal in membrane separation bioreactor for domestic wastewater treatment. Water Sci. Technol. 25(10), 231–240, 1992.

CHO J., SONG K.G., YUN H., AHN K.H. KIM J.Y., CHUNG T.H. Quantitative analysis of biological effect on membrane fouling in submerged membrane bioreactor. Water Science and Technology, 51: 9-18. 2007.

CHOATE, E.T. HOULDSWORTH, D. AND BUTLER, G.A. Membrane enhanced anaerobic digestor. Proc. 37th Industrial Waste Conf., Purdue University, Ann Arbor Science, Ann Arbor, USA, 661-665. 1983.

CHUNKAI HUANG, YIJING SHI, JINKAI XUE, YANYAN ZHANG, MOHAMED GAMAL EL-DIN, YANG LIU. Comparison of biomass from integrated fixed-film activated sludge (IFAS), moving bed biofilm reactor (MBBR) and membrane bioreactor (MBR) treating recalcitrant organics: Importance of attached biomass. Department of Civil and Environmental Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta, T6G 1H9, Canada. Journal of Hazardous Materials. 2017.

CHURCHOUSE, S. AND WILDGOOSE, D. Membrane biorreactor hit the big time-from lab to full-scale application. MBR2-Proc. 2nd Intl. Mtg. Membrane biorreactor for wastewater treatment, Cranfield University, Cranfield, UK, 14pp. 1999.

CICEK N., MACOMBER J., DAVEL J., SUIDAN M.T., AUDIC J., GENESTET P. Effect of solids retention time on the performance and biological characteristics of a membrane bioreactor. Water Science and Technology, 43 (11): 43-50. 2003.

CICEK, N., H. WINNEN, M.T. SUIDAN, B.E. WRENN, V. URBAIN AND J. MANEM. Effectiveness of the membrane bioreactor in the biodegradation of high molecular weight compounds. *Water Research* 32(5): 1553 1563, 1998.

CICEK, N.; WINNEN, H.; SUIDAN, M.T.; WRENN, B.E.; URBAIN, V. AND MANEM, J. Effectiveness of the membrane bioreactor in the biodegradation of high molecular weight compounds, Wat. Res., 32 1553-1563. 1998.

CLAROS B. J. Estudio del proceso de nitrificación y desnitrificación vía nitrito para el tratamiento biológico de corrientes de agua residual con alta carga de nitrógeno amoniacal. Universidad politécnica de Valencia. Tese de doctorado em ingeniería hidráulica y de medio ambiente. 2012.

CONTRERASA, A. E., KIMB, A., LI, Q.L., Combined fouling of nanofiltration membranes: mechanisms and effect of organic matter. Journal of Membrane Science 327 (1-2), 87-95, 2009.

CÔTÉ P., BELLI L., RONDI S., MERAVIGLIA I. Brescia large-scale membrane bioreactor: case study. Paper Presented at UK MAIN, May, Cranfield University, UK. 2004.

CÔTÉ P., BUISSON H., POUND C., ARAKAKI G. Immersed membrane activated sludge for the reuse of municipal wastewater. Desalination, Volume 113, Issues 2-3, 30. Pages 189-196. Novembro 1997.

CUEVAS-RODRÍGUEZ GERMÁN e IÑAKI TEJERO MONZÓN. Nitrificación y desnitrificación en un reactor biopelícula de lecho sumergido fijo y membranas de

microfiltración. División de Ciencia e Ingeniería Ambiental. Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV). Mexico. 2010.

CYDZIK-KWIATKOWSKA A1, ZIELIŃSKA M2.Bacterial communities in full-scale wastewater treatment systems. World J Microbiol Biotechnol. Department of Environmental Biotechnology, University of Warmia and Mazury in Olsztyn, Słoneczna 45G, 10-709, Olsztyn, Poland. 2 Department of Environmental Biotechnology, University of Warmia and Mazury in Olsztyn, Słoneczna 45G, 10-709, Olsztyn, Poland. 2016.

DAIMS H, NIELSEN JL, NIELSEN PH, SCHLEIFER KH, WAGNER M. In situ characterization of Nitrospira-like nitrite oxidizing bacteria active in wastewater treatment plants. Appl Environ Microbiol. 2001;67:5273–5284. doi: 10.1128/AEM.67.11.5273-5284.2001.

DING, A.; QU, F.; LIANG, H.; MA, J.; HAN, Z.; YU, H.; GUO, S.; LI, G. A novel integrated vertical membrane bioreactor (IVMBR) for removal of nitrogen from synthetic wastewater/domestic sewage. Chemical Engineering Journal, v. 223, p. 908–914, 2013. http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.cej.2013.01.096

DREWS A., MARTIN VOCKSA, VERA IVERSENA, BORIS LESJEANB, MATTHIAS KRAUMEA. Influence of unsteady mmembrane bioreactor operation on EPS formation and filtration resistance. Institut für Verfahrenstechnik, Sekr. MA 5-7, Straße des Desalination 192 (2006) 1–9 17. Juni 136, D-10623 Berlin, Germany. 2006.

DROSTE R L. Theory and Practice of Water and Wastewater treatment, John Wiley and Sons, Inc.1997.

FANE A.G., Membrane Bioreactors: Design and Operational Options. UNESCO Centre for Membrane Science and Technology, MBR3 Conference, Cranfield University, Bedfordshire, United Kingdom, 2001.

FAQIAN SUN, BIN SUN, JIAN HU, YANGYANG HE, WEIXIANG WU. Organics and nitrogen removal from textile auxiliaries wastewater with A2O-MBR in a pilot-scale, Journal of Hazardous Materials, Volume 286, Pages 416-424, ISSN 0304-3894, 2015.

FEI-YUN SUN, XIAO-MAO WANG, XIAO-YAN LI. An innovative membrane bioreactor (MBR) system for simultaneous nitrogen and phosphorus removal, Process Biochemistry, Volume 48, Issue 11, 2013.

FIELD, R.W., WU, D., HOWELL, J.A., GUPTA, B.B. Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, 1995. 100. P 259-272.

FRAGA FLORENCIA, HECTOR A. GARCÍA, CHRISTINE M. HOOIJMANS A, DIANA MÍGUEZ, DAMIR BRDJANOVIC. Evaluation of a membrane bioreactor on dairy wastewater treatment and reuse in Uruguay. Department of Environmental Engineering and Water Technology, UNESCO-IHE Institute for Water Education, Westvest 7, 2611AX, Delft, The Netherlands International Biodeterioration & Biodegradation 119. 2017.

GANDER M. A., JEFFERSON B., JUDD S., J. Membrane bioreactors for use in small wastewater treatment plants: membrane materials and effluent quality, water Science and Technology, 2000.

GANDER M., JEFFERSON B., JUDD S. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations. *Separation and Purification Technology*, 18: 119-130. 2000.

GAO DA-WEN, YUAN FU, YU TAO, XIN-XIN LI A, MIN XING, XIU-HONG GAO, Nan-qi Ren. Linking microbial community structure to membrane biofouling associated with

varying dissolved oxygen concentrations. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, 5626–5633.2011.

GARRIDO, J., MÉNDEZ, R. Y OYANEDEL, V. Reactor biológico híbrido de membranas para tratamiento de aguas residuales industriales y urbanas. Patente: 200200244 de 01.02.02. ES 2 190 895 B2. EP 1 484 287 B1 de 2006. 2002.

GERMAIN, E., STEPHENSON, T., 2007. Biomass characteristics, aeration and oxygen transfer in membrane bioreactors: their interrelations explained by a review of aerobic biological processes. Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 4, 223‑233.

GHYOOT AND VERSTRAETE W. Reduced sludge production in a two-stage membrane-assisted bioreactor. Wat. Res. Vol. 34, No. 1, pp. 205-215. 1999.

GIORGIO MANNINA, GEORGE A. EKAMA, MARCO CAPODICI, ALIDA COSENZA, DANIELE DI TRAPANI, HALLVARD ØDEGAARD. Moving bed membrane bioreactors for carbon and nutrient removal: The effect of C/N variation, Biochemical Engineering Journal,Volume 125, Pages 31-40, ISSN 1369-703X, 2017.

GONÇALVES V.R. Biorreactor híbrido de membrana de três etapas, para o tratamento de águas residuais. Mestrado Integrado em Engenharia Química. Tese de Mestrado. Escola Técnica Superior de Enxeñaria - Universidade de Santiago de Compostela. 2012.

GWP. Global Water Partnership. Integrated Water Resources Management‖, Global Water Partnership Technical Advisory Committee, *Background Paper* no.4. Consultado en: http://www.gwp.org/Global/GWP-CACENA_Files/en/pdf/tec04.pdf. 2000a.

HARDT F.W., CLESCERI L.S., NEMEROW N.L. AND WASHINGTON, D.R. Solids separation by ultrafiltration for concentrate activated sludge. Journal of. Water. Pollut. Control Fed. 42, 2135-2148. 1970.

HARTSMANS, S; DE BONT J,A; STACKEDBRAND. The prokaryothes (Archea Bacteria , Firmicutes actinomycetes). 3 ed, New York, Springer V3. 2006.

HENRIET, OLIVIER ET AL. "Filamentous Bulking Caused by *Thiothrix* Species Is Efficiently Controlled in Full-Scale Wastewater Treatment Plants by Implementing a Sludge Densification Strategy." *Scientific Reports* 7 (2017): 1430. *PMC*. Web. 23 May 2018.

HERNÁNDEZ BIBIANA KARINA IZQUIERDO. Estudo do comportamento de um sistema de lodos ativados com reator de leito móvel (MBBR). Dissertação programas de pós-graduação de engenharia da universidade federal do rio de janeiro, Brasil. 2006.

HOCAOGLU, M.S.; INSEL, G.; COKGOR, E.U.; ORHON, D. Effect of low dissolved oxygen on simultaneous nitrification and denitrification in a membrane bioreactor treating black water. *Bioresource Technology*, 102, p. 4333–4340, 2011.

HOEKSTRA, A.Y. Human appropriation of natural capital: Comparing Ecological Footprint and Water Footprint analysis. Value of Water Research Report Series No.23. UNESCO-IHE, Delft, the Netherlands. 2007.

https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.077.(http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417303498)

https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.158.(http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241730826X)

https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.01.003.(https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589014X18300033)

https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.136.(http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714010511)

https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.141.(http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715006312)

https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.052.(http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135417305298)

HU, L., WANG, J., WEN, X., QIAN, Y. Study on performance characteristics of SBR under limited dissolved oxygen. Process Biochem. 40, 293–296. 2005.

ISHIDA K., RIDGWAY H RODRIGUEZ G., SAFARIK J., KNOELL T., BOLD R (1999). Biofouling of membranes: Membrane preparation, characterization, and analysis of bacterial adhesion. Methods in Enzymology, Volume 310, Pages 463-494.

ISHIDA, H., YAMADA, Y., TSUBOI, M., AND MATSUMURA, S. Submerged membrane activated sludge process (KSMASP) — its application into activated sludge process with high concentration of MLSS. Proceedings of the second International Conference on Advances in Water and Effluent Treatment, 1993.

ISHIDIA, H., Y. YAMADA, M. TSUBOI, AND S. MATSUMURA. Submerged membrane activated sludge process (KSMASP)- Its application into ativated sludge process with higth concentration of MLSS. Proceedings of 2nd international confercence on advances in water and effluent treatment, pp. 321-330. 1991.

IVANOVIC IGOR, TOROVE LEIKNES. Impact of aeration rates on particle colloidal fraction in the biofilm membrane bioreactor (BF-MBR) NTNU - Norwegian University of Science and Technology, Department of Hydraulic and Environmental Engineering. Desalination 182–190. 2007.

IVANOVIC, I and T.O. LEIKNES. Impact of denitrification on the performance of a biofilm-MBR (BF-MBR), Desalination, Volume 283, Pages 100-105, ISSN 0011-9164, 2011. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.026.

J.C. LEYVA-DÍAZ, A. GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, J. GONZÁLEZ-LÓPEZ, M.M. MUÑÍO, J.M. POYATOS, Kinetic modeling and microbiological study of two-step nitrification in a membrane bioreactor and hybrid moving bed biofilm reactor–membrane bioreactor for wastewater treatment, Chemical Engineering Journal, Volume 259, Pages 692-702, ISSN 1385-8947, 2015.

JAMAL, K. S., ILYAS, S., JAVID, S., VISVANATHAN, C. & JEGATHEESAN, V. Performance of suspended and attached growth MBR systems in treating high strength synthetic wastewater. Bioresour. Technol. 102, 5331–5336. 2011.

JASMINA KERČMAR, ALBIN PINTAR. Support material dictates the attached biomass characteristics during the immobilization process in anaerobic continuous-flow packed-bed bioreactor, Anaerobe, Volume 48, Pages 194-202. 2017,

JERMANN, D., PRONK, W., MEYLAN, S., BOLLER, M. Interplay of different on fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production. Water Research, 41 (8), 1713-1722, 2007.

JERMANN, D., PRONK, WM, BOLLER, M., Mutual influences between natural organic matter and inorganic particles and their combined effect on ultrafiltration membrane fouling. Environmental Science and Technology, 42 (24), 9129-9136, 2008.

JI, L., ZHOW, J. Influence of aeration on microbial polymers and membrane fouling in submerged membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, 276, 168-177, 2006.

JOERGENSEN, R.G. AND SCHEU, S. Response of soil microorganisms to the addition of carbon, nitrogen and phosphorus in a forest Rendzina. Soil Biol Biochem 31, 859–866. 1999.

JUDD, S. A review of fouling of membrane bioreactors in sewage treatment. Water Science and Technology, 49(2), 229-235, 2002.

JUDD, S. The MBR book: Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment. Edit. Elsevier. 2006.

JUNGMIN, L., Won-Young, A. H. N. & Lee, C.-H. Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged membrane bioreactor. Water Res. 35, 2435–2445. 2001.

KATIE A.T., B. NATALIE, C.R. RALF. Simultaneous nitrification and denitrification using stored substrate (PHB) as the electron donor in an SBR, Biotechnol. Bioeng. 83 706–720. 2003.

Keywords: Coal gasification wastewater; Reverse osmosis concentrate; Ions removal; High-throughput sequencing; Bacterial community succession

KHAN, S. J.; PARVEEN, F.; AHMAD, A.; HASHMI, I.; HANKINS, N. Performance evaluation and bacterial characterization of membrane bioreactors. Bioresource Technology, v. 141, p. 2–7, 2013. http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.biortech.2013.01.140

KRAUTH AND STAAB. Substitution of the final clarifier by membrane filtration within the activated sludge process with increased pressure; initial findings. Desalination, 68. 179-189. 1994.

KRAUTH, K. AND STAB, K. F. Pressurised bioreactor with membrane filteration for wastewater treatment. Water Res. 27, 405–411, 1994.

LE-CLECH P., CHEN V., FANE A.G. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. Journal of Membrane Science, 284: 17–53. 2006.

LEE W.N., KANG I.J., LEE C.H. Factor's affecting filtration characteristics in membrane coupled moving bed biofilm reactor. Water Research, 40: 1827-1835. 2006.

LEE, W.-N., KANG, I.-J. & LEE, C.-H. Factors affecting filtration characteristics in membrane coupled moving bed biofilm reactor. Water Res. 40, 1827–1835. 2001.

LEIKNES, T. & ØDEGAARD, H. The development of a biofilm membrane bioreactor. Desalination 202, 135–143. 2001.

LI, D.H. Y GANCZARCZYK, J.J. Factors affecting dispersion of activated sludge flocs. Water Environmental Research 65, 258–263. 1993.

LI, D.H. Y GANCZARCZYK, J.J. Structure of activated sludge flocs. Biotechnology and Bioengineering 11, 127–138. 1990.

LI, X. Y. AND YANG S. F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge. Water Research, 41, p. 1022-1030, 2007.

LIANG S., SONG L. Characteristics and fouling behaviors of dissolved organic matter in submerged membrane bioreactor systems. Environmental Engineering Science. 24 (5):652-662. 2007.

LIAO B. Q., ALLEN D. G., DROPPO I. G., LEPPARD G. G., LISS S. N. Surface properties of sludge and their role on bioflocculation and settlability, Water Research, 2001.

LIN, J.; GUO, H.; CHEN, J.; LI, Y. Removal characteristics of pollutants in airlift intermittent circulation membrane bioreactor. Procedia Environmental Sciences, v. 18, p. 592 – 596, 2013. http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.proenv.2013.04.080

LOCHMATTER, S., GONZALEZ-GIL, G., HOLLIGER, C. Optimized aeration strategies for nitrogen and phosphorus removal with aerobic granular sludge. Water Res. 47 (16), 6187–6197. 2013.

LOHAUS J., Y.M. PEREZ, M. WESSLING. What are the microscopic events of colloidal membrane fouling?, Journal of Membrane Science, Pages 90-98, ISSN 0376-7388, Volume 553, 2018.

LU S.G., T. IMAI, M. UKITA, M. SEKINE, T. HIGUCHI AND M. FUKAGAWA. A model for membrane bioreactor process based on the concept of formation and degradation of soluble microbial products, Wat. Res., 2038–2048. 2001.

MA, C. LEVARD, F.M. MICHEL, G.E. BROWN, G.V. LOWRY. Sulfidation mechanism for zinc oxide nanoparticles and the effect of sulfidation on their Solubility Environ. *Sci. Technol*., 47, pp. 2527–2534, 2013.

MA, J., WANG, Z., YANG, Y., MEI, X., WU, Z., Correlating microbial community structure and composition with aeration intensity in submerged membrane bioreactors by 454 high-throughput pyrosequencing. Water Res. 47 (2), 859–869. 2013.

MACOMBER1 JEFF; NAZIM CICEK2; MAKRAM T. SUIDAN3, JAN DAVEL4 ; PHILIPPE GINESTET5 ; AND JEAN M. AUDIC6. Biological Kinetic Data Evaluation of an Activated Sludge System Coupled with an Ultrafiltration Membrane. 2005.

MANNINAA GIORGIO, GEORGE A. EKAMAB, MARCO CAPODICIA, ALIDA COSENZAA, DANIELE DI TRAPANIA, HALLVARD ØDEGAARDC. Moving bed membrane bioreactors for carbon and nutrient removal: The effect of C/N variation a Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali, Università di Palermo, Viale delle Scienze, Ed. 8, 90128 Palermo, Italy b Water Research Group, Department of Civil Engineering, University of Cape Town, Rondebosch, 7701 Cape Town, South Africa c NTNU—Norwegian University of Science and Technology, Department of Hydraulic and Environmental Engineering, 7491 Trondheim, Norway 2017.

MASSE A, SPERANDIO M, CABASSUD C. Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time. Water Res 40(12):2405–2415. 2006.

MATAR GERALD K., SAMIK BAGCHI, KAI ZHANG, DANIEL B. OERTHER, PASCAL E. SAIKALY, Membrane biofilm communities in full-scale membrane bioreactors are not randomly assembled and consist of a core microbiome, Water Research, Volume 123, Pages 124-133, ISSN 0043-1354, 2017.

MCCARTY P.L., BAO J. AND KIM J. Domestic wastewater treatment as a net energy producer-can this be achieved? Environmental Sci. *And Technol*. 45.7100-7106, 2011.

MELIN T., JEFFERSON B., BIXIO D., THOEYE C., DE WILDE W., DE KONING J., VAN DER GRAAF, WINTGENS T. Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse, Desalination, 187: 271–282. 2006.

MELINA, T.; JEFFERSONB, B.; BIXIOC, D.; THOEYEC, C.; DE WILDEC, W.; DE KONINGD, J.; VAN DER GRAAF, J. AND WINTGENSA, T. Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination*, 187, p. 271–282, 2006.

MENG F., CHAE S.-R., DREWS A., KRAUME M., SHIN H.-S., YANG F. Recent advances in membrane bioreactos (MBRs): Membrane fouling and membrane material. Water Research 43:1489-1512. 2009.

MENG PENG, ANQI YANG, YANG CHEN, GUANGMING ZHANG, FAN MENG, XU MA, YUANYUAN LI. Microbiology community changes during the start-up and operation

of a photosynthetic bacteria-membrane bioreactor for wastewater treatment, Bioresource Technology Reports, Volume 1, Pages 1-8, ISSN 2589-014X, March 2018.

MERGAERT, J.; CNOCKAERT, M. C.; SWINGS, J. *Thermomonas fusca* sp. nov. and *Thermomonas brevis* sp. nov., two mesophilic species isolated from a denitrification reactor with poly(ε-caprolactone) plastic granules as fixed bed, and emended description of the genus *Thermomonas*. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, v. 53, p. 1961-1966, 2003.

METCALF & EDDY, Inc. Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos. McGraw-Hill International Education, 5ª ed., Porto Alegre, 2008p., 2016.

METCALF, E.; EDDY, M. Wastewater engineering: treatment and Resource recovery. 5. ed. New York: McGraw Hill, 2014.

MISRA, C. AND GUPTA, S.K. Hybrid reactor for priority pollutant-trichloroethylene removal. Water Res 35, 160–166. 2001.

MOSQUERA-CORRAL, A., DE KREUK, M.K., HEIJNEN, J.J., VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Effects of oxygen concentration on N-removal in an aerobic granular sludge reactor. Water Res. 39 (12), 2676–2686. 2005.

MOURA RAFAEL. Remoção de matéria orgânica e nitrogênio de esgoto sanitário em reator de leito estruturado submetido a areação intermitente e recirculação do efluente. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2014.

Mueller, J., Boyle, W., Papel, H., 2002. Aeration: Principles and Practice. CRC Press, Florida, USA.

MÜNCH, E.V., LANT, P,A., KEILER, J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. Water Res. 30, 277–284. 1996.

NAVARRO P * Y C. VARGAS*. Efecto de las propiedades físicas del carbón activado en la adsorción de oro desde medio cianuro(•) REVISTA DE METALURGIA, 46 (3) MAYO-JUNIO, 227-239, ISSN: 0034-8570 eISSN: 1988-4222 doi: 10.3989/revmetalm.0929. 2010.

Nguyen HTT, Le VQ, Hansen AA et al. High diversity and abundance of putative polyphosphate-accumulating Tetrasphaera-related bacteria in activated sludge systems. FEMS Microbiol Ecol 76:256–267. 2011.

Nielsen PH, Mielczarek AT, Kragelund C et al. A conceptual ecosystem model of microbial communities in enhanced biological phosphorus removal plants. Water Res 44:5070–5088. 2010.

OKAMURA, D.; MORI, Y.; HASHIMOTO, T.; HORI, K. Identification of biofoulant of membrane bioreactors in soluble microbial products. ***Water Research***, v. 43, p. 4356-4362, 2009.

PAPAI RODRIGO, LUCIA HELENA G. COELHO1 (PQ), JULIANA NAOZUKA2 (PQ), THIAGO R.L.C. DA PAIXÃO3 (PQ) E IVANISE GAUBEUR1 (PQ). Determinação da Composição Química Inorgânica de Amostras de Água de Chuva da Região do ABC Paulista (Santo André). 35a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, CEP 09210-170, Santo André, SP. 2011.

POCHANA, K. Y KELLER, J. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND). Wat. Sci. Tech. 39(6), 61–68. 1999.

RADJENOVIC J. Membrane bioreactor (MBR) as na advanced wastewater treatment technology, Handbook Environmental Chemistry, Springer-Verlag Berlim Heidelberg, v.5, 2008.

REN XIANGHAO A, H.K. SHON B, NAMJUNG JANG C, YOUNG GEUN LEE A, MINSU BAE D, JONGHO LEE E, KWANGMYEUNG CHO E, IN S. KIM A. Novel membrane bioreactor (MBR) coupled with a nonwoven fabric filter for household wastewater treatment. a Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Gwangju 500-712, Republic of Korea. 2007.

RENZ IGOR CADORE. Efeito das condições hidrodinâmicas no desempenho de um biorreator com membranas submersas em pressão constante. Dissertação de mestrado em engenharia química. Universidade Federal de Rio Grande do Sul. 2015.

RIVAS P. REBOLEIRO, J. MARTÍN-PASCUAL, B. JUÁREZ-JIMÉNEZ, J.M. POYATOS, R. VÍLCHEZ-VARGAS, S.E. VLAEMINCK, B. RODELAS, J. GONZÁLEZ-LÓPEZ, Nitrogen removal in a moving bed membrane bioreactor for municipal sewage treatment: Community differentiation in attached biofilm and suspended biomass, Chemical Engineering Journal, Volume 277, Pages 209-218, ISSN 1385-8947, 2015.

RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, L., ESTEBAN-GARCÍA, A. L. & TEJERO, I. Comparison between a fixed bed hybrid membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor for municipal wastewater treatment: a pilot-scale study. Bioresour. Technol. 152, 212–219. 2014.

ROMERO, VERÓNICA & ZORNOZA, ANDRÉS & ALONSO-MOLINA, J. Identification and abundance of Thiothrix in wastewater treatment plants treating domestic wastewater using FISH. 2013

ROSENBERGER S. AND KRAUME M. Filterability of activated sludge in membrane bioreactors. Desalination 151. 195-200. 2002.

SAINI, V.K., BHANDARI, S.C. AND TARAFDAR, J.C. Comparison of crop yield, soil microbial C, N and P, N-fixation, nodulation and mycorrhizal infection in inoculated and non-inoculated sorghum and chickpea crops. Field Crops Res 89, 39–47. 2004.

SANTOS, A.; MA, W.; JUDD, S. J. Membrane bioreactors: Two decades of research and implementation. *Desalination*, v. 273, p. 148-154, 2011.

SARIOGLU, M., INSEL, G., ARTAN, N., & ORHON, D. Model evaluation of simultaneous nitrification and denitrification in a membrane bioreactor operated without an anoxic reactor. *Journal of Membrane Science*, 337(1-2), 17-27, 2009.

SEONG-HOON YOONA,*, HYUNG-SOO KIMB , IK-TAE YEOMB. The optimum operational condition of membrane bioreactor (MBR): cost estimation of aeration and sludge treatment. a Global Research Center, Nalco Company, Naperville, IL 60563-1198, USA bDepartment of Civil and Environmental Engineering, SungKyunKwan University, Suwon 440-746, South Korea Received 14 October 2002; received in revised form 26 May 2003; accepted 4 September 2003

SHENGYONG JIA & HAN, YUXING & ZHUANG, HAIFENG & HAN, HONGJUN & LI, KUN. Simultaneous removal of organic matter and salt ions from coal gasification wastewater RO concentrate and microorganisms succession in a MBR. Bioresource Technology. 241. 10.1016/j.biortech.2017.05.158. 2017.

SHENGYONG JIA, YUXING HAN, HAIFENG ZHUANG, HONGJUN HAN, KUN LI. Simultaneous removal of organic matter and salt ions from coal gasification wastewater RO

concentrate and microorganisms succession in a MBR, Bioresource Technology, Volume 241, Pages 517-524, ISSN 0960-8524. 2017.

SIAVASH ISAZADEH1,2, SHAMEEM JAUFFUR1, DOMINIC FRIGON. Bacterial Community assembly in activated sludge: mapping beta diversity across environmental variables. Original research, 1 Department of Civil Engineering and Applied Mechanics, McGill University, Montreal, Quebec, Canada 2 Current address: Life Sciences Group, Air Liquide Delaware Research & Technology Center, Newark, USA. 2016.

STEPHENSON, T. JEFFERSON *, A. LAINE, S. PARSONS, S. JUDD. Technologies for domestic wastewater recycling. Urban Water 1, 285-292. 1999.

STEPHENSON, T.; JUDD, S. AND JEFFERSON B, BRINDLE K. Membrane bioreactor for wastewater treatment, edit. IWAI Publishing, Cornwall, U.K. 2002.

STRICKER A.E. a. M. MIETTON-PEUCHOT b, Y. RACAULT a, Relationships between mixed liquor properties, operating conditions and fouling on two full-scale MBR plants F. Delrue a,b. ∗ a Cemagref, UR REBX, 50 avenue de Verdun, F-33612 Cestas Cedex, France b Université Bordeaux 2, ISVV, UMR 1210 Œnologie, chemin de Leyotte, F-33882 Villenave d'Ornon Cedex, France.2010.

SUBTIL, E.L. Projeto de Pesquisa: Remoção simultânea de nitrogênio e matéria orgânica em Biorreatores com Membranas Submersas (BRMs) de único estágio: aplicação do processo de Nitrificação e Desnitrificação Simultânea (NDS) no tratamento de esgotos sanitários. São Paulo, 2014. 24p. Trabalho não publicado.

SUBTIL, E.L.; HESPANHOL, I.; MIERZWA, J.C. Biorreatores com membranas submersas (BRMs): alternativa promissora para o tratamento de esgotos sanitários para reúso. *Rev. Ambient. Água*, v. 8, n. 3, p. 129 – 142, 2013.

SUBTIL, E.L.; MIERZWA, J.C.; SILVA, M.C.C.; HESPANHOL I. Assessment Performance of Conventional Membrane Bioreactor (C-MBR) and Biofilm Membrane Bioreactor (BF-MBR) Fed With Domestic Wastewater. In: *IWA 3rd Regional Conference on Membrane Technology*, Argentina, 2012.

SUN F. Y., WANG X. M., LI X. Y. Change in the fouling propensity of sludge in membrane bioreactors (MBR) in relation to the accumulation on biopolymer clusters, Bioresource Technology, 2011.

SUN, F.Y. P. LI, J. LI, H.J. LI, Q.M. OU, T.T. SUN, Z.J. DONG. Hybrid biofilm-membrane bioreactor (Bf-MBR) for minimization of bulk liquid-phase organic substances and its positive effect on membrane permeability, Bioresource Technology, Volume 198, Pages 772-780, ISSN 0960-8524, 2015. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.089.

SUNG-SOO HAN A,B, TAE-HYUN BAE A, GYUNG-GUG JANG A, TAE-MOON TAK a. Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system. a School of Biological Resources and Materials Engineering, Seoul National University, San 56-1, Shinlim-dong, Kwanak-ku, Seoul 151-744, South Korea b School of Civil and Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, GA 30332, USA- 2004

TAKEUCHI, M; HAMANA, K; HIRAISHI, A. Proposal of the genus sphingomonas sensu stricto and three new genera, sphingobium, novosphingobium and sphigopyxis, on the basis of phylogenetic and chemotaxonomic analyses. International journal of systematic and evolutionary microbiology. V 51, Jul,p.1405-1417, 2001.

TAM, N.F.Y., WONG, Y.S., LEUNG, G. Effect of exogenous carbon sources on removal of inorganic nutrients by the nitrification denitrification process. Water Res. 26, 1229-1236. 1992.

TCHOBANOGLOUS, G., BURTON, F.L., DAVID STENSEL, H. Wastewater Engineering Treatment and Reuse, fourth ed. Mc Graw Hill publication, New York, USA. 2003.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F.; STENSEL, H. *Wastewater engineering: treatment, and reuse*. New York: McGraw-Hill, 4th. Edition, 1819 p., 2003.

TECK, H. C., LOONG, K. S., SUN, D. D., & LECKIE, J. O. Influence of a prolonged solid retention time environment on nitrification/denitrification and sludge production in a submerged membrane bioreactor. *Desalination*, 245(1-3), 28-43, 2009.
TECK, H. C., LOONG, K. S., SUN, D. D., & LECKIE, J. O. Influence of a prolonged solid retention time environment on nitrification/denitrification and sludge production in a submerged membrane bioreactor. *Desalination*, 245(1-3), 28-43, 2009.

TEJERO, I. Y CUEVAS, G. Sistema mixto para la depuración biológica de aguas residuales combinando biopelículas y membranas de filtración. Patente de invención ES 2213461B2. 2002.

TEN, L. N.; JUNG, H. M.; IM, W. T.; OH, H. W.; YANG, D. C.; YOO, S. A.; LEE, S. T. *Dokdonella ginsengisoli* sp. nov., isolated from soil from a ginseng field, and emended description of the genus *Dokdonella*. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, n. 59, p. 1947-1952, 2009.

THOMPSON L.J., V. GRAY, D. LINDSAY AND A. VON HOLY. Carbon : nitrogen : phosphorus ratios influence biofilm formation by Enterobacter cloacae and Citrobacter freundii. School of Molecular and Cell Biology, University of the Witwatersrand, Gauteng, South Africa. Journal of Applied Microbiology ISSN 1364-5072. 2005.

THOMPSON, L, J, V. GRAY, D. LINDSAY AND A. VON HOLY. Carbón: nitrogen:phosphorus ratios influence biofilm formation by Enterobacter cloacae and Citrobacter freundii .School of Molecular and Cell Biology, University of the Witwatersrand, Gauteng, South Africa Journal of Applied Microbiology ISSN 1364-5072. 2005.

TIAN, W.; LI, W.; ZHANG, H.; KANG, X.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Limited filamentous bulking in order to enhance integrated nutrient removal and effluent quality. *Water Research*, 45 , p. 4877 – 4884, 2011.

TÓTH, E. M.; BORSODI, A. K.; EUZÉBY, J. P.; TINDALL, B. J.; MÁRIALIGET, K. Proposal to replace the illegitimate genus name *Schineria* Tóth *et al.* 2001 with the genus name *Ignatzschineria* gen. nov. and to replace the illegitimate combination Schineria larvae Tóth et al. 2001 with *Ignatzschineria larvae* comb. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, n. 57, p. 179-180, 2007.

TRUBITSYN IV1, BELOUSOVA EV, TUTUKINA MN, MERKEL AY, DUBININA GA, GRABOVICH MY. Expansion of ability of denitrification within the filamentous colorless sulfur bacteria of the genus Thiothrix. FEMS Microbiol Lett. 2014 Sep;358(1):72-80. doi: 10.1111/1574-6968.12548. Epub 2014.

TURK AND D. S. MAVINIC. Preliminary assessment of a shortcut in nitrogen removal from wastewater. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 13(6): 600-605, 1986. Consultado em: https://doi.org/10.1139/l86-094.

URBAIN V., CICEK N., FRANCO J.P., SUIDAN M.T., MANEM J. Characterization and Comparison of a Membrane Bioreactor and a Conventional Activated Sludge System in the

Treatment of Wastewater Containing High-Molecular-Weight Compounds. Water Environmental Research, 71:64-70. 1998.

VAN HAANDEL, A., KATO, M., VON SPERLING, M., Remoção Biológica de Nitrogênio: Aplicações para o Sistema de Lodo Ativado. In: MOTA, F. S. B., VON SPERLING, M. Nutrientes de esgoto sanitário: utilização **e remoção**. PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – Edital 5 – Livro 2, Rio de Janeiro. Editora: ABES, 428p., 2009.

VARILA JULIÁN ANDRÉS. Tratamiento de aguas residuales mediante lodos activados a escala laboratorio Sewage treatment by activated sludge at laboratory scale. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). 2011.

VICTORETTI S.M. Remoção de nitrogênio via nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS) em biorreatores com membranas submersas (BRMS). Tese de metrado em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Federal do ABC. 2016.

VIERO A F. Avaliação de desempenho de um biorreator com membrana submersa para o tratamento de efluente. Teste de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil. 2006.

VISVANATHAN C., AIM R.B., PARAMESHWARAN K. Membrane separation bioreactors for wastewater treatment. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 30: 1-48. 2000.

VON SPERLING, M. Princípios da remoção biológica de nutrientes. In Lodos Ativados. 2ª edição, v4. Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2002.

VON SPERLING, M. Princípios da remoção biológica de nutrientes. In Lodos Ativados. 2ª edição, v4. Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2002.

VON SPERLING, Marcos. Princípios básicos do tratamento de esgotos. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

VON SPERLING, Marcos. Princípios básicos do tratamento de esgotos. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

WAN CY, DE WEVER H, DIELS L ET AL. Biodiversity and population dynamics of microorganisms in a full-scale membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. Water Res 45:1129–1138. 2011.

WANG X, HU M, XIA Y ET AL. Pyrosequencing analysis of bacterial diversity in 14 wastewater treatment systems in China. Bioresour Technol 78(19):7042–7047. 2012.

WANG X-M., LI X-Y., HUANG X. *Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (SMBR): Characterisation of the sludge cake and its high filtration resistance*. Separation and Purfication Technology, Volume 52, Issue 3, January, Pages 439-445, 2007.

WEF (Water environment federation) Nutrient removal. WEF manual of practice no. 34. Mc Graw Hill USA, 2010.

WEI, CHUN-HAI; HUANG XIA; AIM BEN ROGER; YAMAMOTO KAZUAO e AMY GARY. Critical flux and chemical cleaning-in-place during the long-term operation of a pilot-scale submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China. Water Research Volume 45, Issue 2, 2011.

XIAOYAN SONG1, RUI LIU, LUJUN CHEN, TOMOKI KAWAGISHI. Comparative experiment on treating digested piggery wastewater with a biofilm MBR and conventional MBR: simultaneous removal of nitrogen and antibiotics. Front. Environ. Sci. Eng. 2017.

YAMAMOTO, K., HIASA, M., MAHMOOD T., MATSUO T. Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in na activated sludge aeration tank. *Water Science and Technology*, 12, 43-54, 1989.

YANG S., YANG F., FU Z., LEI R. Comparison between a moving bed membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor on organic carbon and nitrogen removal. Bioresource Technology. Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, MOE, School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, PR China b State Key Laboratory of Coastal and Offshore Engineering, School of Civil and Hydraulic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, PR China, pag 2369–2374, 2009.

YANG, W; CICEK, N. ILG, J. State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial application in North America. *Journal of Membrane Science*, v. 270, p. 201-211, 2006.

YAO, QIAN, AND DANG-CONG PENG. “Nitrite Oxidizing Bacteria (NOB) Dominating in Nitrifying Community in Full-Scale Biological Nutrient Removal Wastewater Treatment Plants.” AMB Express 7 (2017): 25. PMC. Web. 23 May 2018.

YAO, Y. C.; ZHANG, Q. L.; LIU, Z. P. Simultaneous removal of organic matter and nitrogen by a heterotrophic nitrifying–aerobic denitrifying bacterial strain in a membrane bioreactor. Bioresource Technology, v. 143, p. 83–87, 2013. http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.biortech.2013.05.120

YI ZHENG, WENXIANG ZHANG, BING TANG, JIE DING, YI ZHENG, ZHIEN ZHANG. Membrane fouling mechanism of biofilm-membrane bioreactor (BF-MBR): Pore blocking model and membrane cleaning, Bioresource Technology, Volume 250, Pages 398-405, ISSN 0960-8524, 2018. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.036.

YOON, S.H. *Membrane Bioreactor Processes: principles and applications*. Taylor & Francis Group, New York, .413 p., 2016.

ZHANG, Y.P., FANE, A.G., LAW, A.W.K. Critical flux and particle deposition of bidisperse suspensions during crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 282 (1-2), 189-197, 2006.

ZHU, G., PENG, Y. Biological Nitrogen Removal with Nitrification and Denitrification via Nitrite Pathway. *Applied Microbiology Biotechnology*, 73 (1), 15-26, 2008.https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.

10. ANEXOS

Neste item são apresentados os testes estatísticos desenvolvidos dos resultados encontrados no sistema BRMS-BF:

Tabela 1. Teste estatístico ANOVA para a concentração de SSV nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	3,85854E06	1	3,85854E06	5,802	0,02284
Withing groups	1,86223E07	28	665082		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	2,24808E07	29			0,02434
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): 212897	**Var (error):** 665082		**ICC:** 0,242485		
Omega²: 0,138					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means			***p* (same):** 0,1588		
Levene`s test, from medians			***p* (same):** 0,2111		
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=5,802, df=27,46, *p*=0,02298					

Tabela 2. Teste estatístico ANOVA para a concentração de SST nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	6,28164E06	1	6,28164E06	9,694	0,003614
Withing groups	2,33274E07	36	647985		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	2,96091E07	37			0,00367
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): 269508	**Var (error):** 647985		**ICC:** 0,313934		
Omega²: 0,1862					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means			***p* (same):** 0,6152		
Levene`s test, from medians			***p* (same):** 0,6112		
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=9,694 , df=35,96 , *p*=0,003616					

Tabela 3. Teste estatístico de igualdade LEVENE para DQO nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	45642,1	1	45642,1	1,926	0,1761
Withing groups	663382	28	23692,2		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	709024	29			0,1769
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): 1463,33	**Var (error):** 23692,2			**ICC:** 0,0581711	
Omega²: 0,02996					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means				***p* (same):** 4,729E-09	
Levene`s test, from medians				***p* (same):** 0,0005544	
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=1,926 , df=17,79 , *p*=0,1823					

Tabela 4. Teste estatístico KRUSKAL-WALLIS para a eficiência de remoção de DQO **nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.**					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	15,2845	1	15,2845	0,3398	0,78
Withing groups	1259,43	28	44,9796		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	1274,71	29			0,5621
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): -1,97967	**Var (error):** 44,9796			**ICC:** -0,046039	
Omega²: 0					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means				***p* (same):** 0,0145	
Levene`s test, from medians				***p* (same):** 0,01762	
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=0,3398 , df=22,08 , *p*=0,78					

Tabela 5. Teste estatístico ANOVA para a eficiência de remoção DBO_5 nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	18	1	18	4,519	0,04187
Withing groups	119,5	30	3,98333		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	137,5	31			0,180279
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): 0,876042	**Var (error):** 3,98333			**ICC:** 0,180279	
Omega²: 0,09907					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means				***p* (same):** 0,4215	
Levene`s test, from medians				***p* (same):** 0,5842	
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=4,519 , df=30 , *p*=0,04187					

Tabela 5. Teste estatístico ANOVA para a eficiência de remoção DBO_5 em diferente concentração de OD nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	18	1	18	4,519	0,04187
Withing groups	119,5	30	3,98333		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	137,5	31			0,180279
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): 0,876042	**Var (error):** 3,98333			**ICC:** 0,180279	
Omega²: 0,09907					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means				***p* (same):** 0,4215	
Levene`s test, from medians				***p* (same):** 0,5842	
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=4,519 , df=30 , *p*=0,04187					

Tabela 6. Teste estatístico ANOVA para a eficiência de remoção de fósforo nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means, adjustes for covariate					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p (same)***
Adj. Mean	1,12657	1	1,12657	20,4	0,001453
Adj. Error	0,496923	9	0,0552137		
Adj. Total	1,62349	10			
Homogeneity (equality) of slopes					
F	0,1325				
p (same)	0,7253				

Tabela 7. Teste estatístico ANOVA para a eficiência de remoção NTK efluente nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	48,621	1	48,621	17,4	0,0002654
Withing groups	78,2612	28	2,79504		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	126,882	29			0,00049
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): 3,05506	**Var (error):** 2,76504			**ICC:** 0,522223	
Omega²: 0,3534					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means				***p* (same):** 0,09	
Levene`s test, from medians				***p* (same):** 0,9479	
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=17,4 , df=27,39 , *p*=0,0002748					

Tabela 8. Teste estatístico ANOVA para a eficiência de remoção de nitrogênio orgânico efluente nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	48,621	1	48,621	11,4	0,043
Withing groups	77,009	18	2,79504		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	122,4	19			0,00049
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): 2,05506	**Var (error):** 1,504			**ICC:** 0,52222	
Omega²: 0,12					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means				***p* (same):** 0,987	
Levene`s test, from medians				***p* (same):** 0,105	
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=11,4 , df=7,39 , *p*=0,043					

Tabela 9. Teste estatístico TUKEY para a eficiência de remoção nitrogênio amoniacal nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	84,672	1	84,672	39,08	7,337E-07
Withing groups	60,6711	28	2,16683		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	145,343	29			1E-05
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): 5,50034	**Var (error):** 2,16683			**ICC:** 0,717389	
Omega²: 0,5593					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means				***p* (same):** 0,07155	
Levene`s test, from medians				***p* (same):** 0,1522	
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=39,08 , df=22,65 , *p*=2,388E-06					

Tabela 10. Teste estatístico ANOVA para a eficiência de remoção nitrogênio total nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	301,012	1	301,9	22,85	5,05E-07
Withing groups	369,59	28	13,2		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	671	29			1E-05
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): 19,500	**Var (error):** 13,16683			**ICC:** 0,59	
Omega²: 0,405					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means				***p* (same):** 0,21	
Levene`s test, from medians				***p* (same):** 0,25	
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=22,08 , df=25,5 , *p*=6,1E-06					

Tabela 11. Teste estatístico ANOVA para o comportamento da vazão nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	1443,28	1	1443,28	1176	3,308E-68
Withing groups	164,455	134	1,22728		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	1607,63	135			1E-05
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): 21,2066	**Var (error):** 1,22728			**ICC:** 0,945294	
Omega²: 0,8963					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means				***p* (same):** 0,0661	
Levene`s test, from medians				***p* (same):** 0,1456	
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=1176 , df=121,5 , *p*=2,573E-64					

Tabella 12. Teste estatístico ANOVA para o comportamento do fluxo nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	337,863	1	337,863	793,4	3,806E-58
Withing groups	57,0638	134	0,425849		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	394,927	135			1E-05
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): 4,96231	**Var (error):** 0,425849			**ICC:** 0,920966	
Omega²: 0,8535					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means				***p* (same):** 0,6592	
Levene`s test, from medians				***p* (same):** 0,5962	
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=793,4 , df=134 , *p*=3,813E-58					

Tabela 13. Teste estatístico ANOVA para a concentração de carboidratos em SPE ligado nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	107,05	1	107,05	1,637	0,2169
Withing groups	1176,81	18	65,3782		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	1283,86	19			0,227
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): 4,16722	**Var (error):** 65,3782			**ICC:** 0,0599209	
Omega²: 0,03089					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means				***p* (same):** 0,1143	
Levene`s test, from medians				***p* (same):** 0,1081	
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=1,637 , df=11,05 , *p*=0,2269					

Tabela 14. Teste estatístico ANOVA para a concentração de carboidratos em SPE solúvel nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	67,9926	1	67,9926	0,4049	0,5326
Withing groups	3022,55	18	167,92		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	3090,55	19			0,5297
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): -9,99271	**Var (error):** 167,92			**ICC:** -0,0632743	
Omega²: 0					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means				***p* (same):** 0,2493	
Levene`s test, from medians				***p* (same):** 0,2215	
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=0,4049 , df=16,95 , *p*=0,5331					

Tabela 15. Teste estatístico ANOVA para a concentração de proteína em SPE solúvel nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	70826,5	1	70826,5	31,54	2,499E-05
Withing groups	40426,4	18	2245,91		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	111253	19			0,00023
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): 6858,06	**Var (error):** 2245,91			**ICC:** 0,753304	
Omega²: 0,6042					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means				***p* (same):** 0,009376	
Levene`s test, from medians				***p* (same):** 0,1397	
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=31,54 , df=11,54 , *p*=0,0001231					

Tabela 16. Teste estatístico ANOVA para a concentração de proteína em SPE ligado nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	40826,5	1	40826,5	31,54	1,82E-02
Withing groups	50426,4	18	545,91		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	91253	19			0,00023
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): 4858,06	**Var (error):** 1245,91			**ICC:** 0,553304	
Omega²: 0,5042					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means				***p* (same):** 0,009376	
Levene`s test, from medians				***p* (same):** 0,1397	
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=21,54 , df=9,54 , *p*=0,0018					

Tabela 17. Teste estatístico ANOVA para a concentração de COT em SPE solúvel nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	17,6226	1	17,6226	0,1378	0,7144
Withing groups	2558,29	20	127,915		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	2575,92	21			0,7652
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): -10,0266	**Var (error):** 127,915			**ICC:** -0,0850515	
Omega²: 0					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means				***p* (same):** 0,05204	
Levene`s test, from medians				***p* (same):** 0,09761	
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=0,1378 , df=11,58 , *p*=0,7172					

Tabela 18. Teste estatístico ANOVA para a concentração de COT em SPE ligado nas Fase I e II no sistema BRMS-BF.					
Test for equal means					
	Sum of sqrs	**df**	**Mean square**	***F***	***p* (same)**
Between groups	5,96962	1	5,96962	0,4599	0,5054
Withing groups	259,609	20	12,9804		**Permutation *p* (n=99999)**
Total	265,578	21			0,5208
Components of variance (only for random effects)					
Var (gorup): -0,637347	**Var (error):** 12,9804			**ICC:** -0,0516359	
Omega²: 0					
Levene`s test for homogeneity of variance, from means				***p* (same):** 0,2691	
Levene`s test, from medians				***p* (same):** 0,3055	
Welch *F* test in the case of unequal variances: *F*=0,4599 , df=14,6 , *p*=0,5083					