Ajadir Fazolo

**DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS E DE
TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM REATOR RADIAL AERÓBIO-
ANÓXICO ALIMENTADO COM ESGOTO SANITÁRIO
TRATADO EM REATOR ANAERÓBIO**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 08 / 04 / 03

Ass.:

Tese apresentada à Escola de
Engenharia de São Carlos,
Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para a obtenção
do título de Doutor em Hidráulica e
Saneamento

DEDALUS - Acervo - EESC

31100043529

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Zaiat

São Carlos

2003

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **AJADIR FAZOLO**

Tese defendida e julgada em 27-06-2003 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Dr. **MARCELO ZAIAT** (Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. Tit. **EUGÊNIO FORESTI**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. Dr. **CARLOS OSAMU HOKKA**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Prof. Dr. **MARCOS VON SPERLING**
(Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG)

Aprovado

Profa. Dra. **SANDRA MÁRCIA CESÁRIO PEREIRA DA SILVA**
(Universidade Estadual de Londrina/UEL)

aprovado

Profa. Associada **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Para Kátia e Leozinho

Aos meus pais, Arcângelo e Rosa

Agradecimentos

Ao Professor Marcelo Zaiat, pela orientação, amizade, dedicação e incentivo dispensados durante a realização deste trabalho.

Aos amigos Rogers Ribeiro e Samantha Pinho, pela amizade e intensa colaboração durante a fase experimental, especialmente nas discussões e deduções matemáticas sobre transferência de massa.

A todos os colegas do grupo de pesquisa em processos anaeróbios, pela conversas sempre produtivas.

À Giovana Tommaso (Gica) e Alexandre Silveira, amigos inesquecíveis, pelo convívio nesses anos em São Carlos.

Ao Sr. Herderson Prates e Cindi Prates, pela amizade e apoio dado em todos os momentos.

Aos colegas Moacir Messias de Araújo, Luís Hamilton Garbossa, Sérgio Brasil, Ronan Contreras e André Oliveira, pela cooperação nos trabalhos em laboratório.

Ao Prof. Carlos Osamu Hoka, pelos ensinamentos e as valiosas sugestões dadas para a análise dos fenômenos de transferência de massa.

Ao amigo Marlei Barbosa e ao Prof. Wu Hong Kwong, pelo auxílio na estimativas de parâmetros por meio de métodos numéricos.

À Eloisa Pozzi Gianotti, Mércia Domingues, Maria Bernardete Varesche, pelo auxílio na execução e interpretação dos exames microbiológicos.

Aos funcionários do Laboratório de Saneamento, Maria Aparecida Viúdes (Cidinha) Paulo Fragiácomo e Júlio Trofino, pela ajuda nas análises físico-químicas.

À Ana Paula Pain, pelo auxílio nas análises realizadas no LATAR.

Ao Roberto C. Bérghamo, pelos serviços de montagem e manutenção da instalação-piloto.

À Beth Moraes e Maria Ângela Talarico Adorno, pela amizade, sugestões e auxílio dados durante a fase experimental.

À Pavi, Sá, Flávia, Rose, André e demais funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento, pela colaboração e atenção.

Aos colegas da FUNASA-São Paulo, pelo apoio e incentivo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de doutorado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xv
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xvi
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xx
1- INTRODUÇÃO.....	1
2- OBJETIVOS.....	3
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1- Pós-tratamento dos efluentes de reatores anaeróbios.....	4
3.2- Remoção biológica de nitrogênio - Aspectos fundamentais.....	9
3.2.1- Processo de amonificação.....	9
3.2.2- Processo de nitrificação.....	10
3.2.3- Processo de desnitrificação.....	14
3.2.4- Sistemas de remoção de nitrogênio com biomassa imobilizada.....	16
3.2.5- Nitrificação e desnitrificação em um único reator.....	20
3.3- Transferência de massa em reatores aeróbios heterogêneos - Fundamentos.....	23
3.3.1- Agitação e aeração.....	23
3.3.2- Principais etapas de transferência de massa em reatores de leito fixo.....	24
3.3.2.1- Transferência de oxigênio gás-líquido.....	27
3.3.2.2- Transferência de oxigênio líquido-sólido.....	31
3.3.2.3- Transferência de oxigênio intraparticular.....	33
3.3.2.4- Consumo de oxigênio pelos microrganismos.....	37
3.3.3- Estimativa do fator de efetividade (η) e do perfil de concentração no interior das biopartículas considerando-se a resistência interna.....	39
3.3.4- Estimativa do fator de efetividade (η) e do perfil de concentração no interior das biopartículas considerando-se as resistências externa e interna.....	46
3.4- Modelo matemático para resolução no estado transiente.....	51
4- MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
4.1- Descrição das unidades.....	53
4.1.1- Reator anaeróbio horizontal de leito fixo.....	54
4.1.2- Reator aeróbio de escoamento radial aeróbio-anóxico e leito fixo.....	55
4.1.3- Reator aeróbio radial compartimentado.....	58

4.1.4- Reator aeróbio agitado de leito fixo.....	58
4.2- Funcionamento das unidades.....	60
4.3- Procedimento experimental	61
4.3.1- Etapa 1- Estudos fundamentais.....	61
4.3.1.1- Estudos hidrodinâmicos.....	62
4.3.1.2- Estimativa do coeficiente volumétrico global de transferência de massa (K_{La}) e da velocidade de respiração dos microrganismos aeróbios (Robs)	64
4.3.1.3- Transferência de massa líquido-sólido.....	67
4.3.1.4- Estimativa dos parâmetros cinéticos intrínsecos de consumo de oxigênio.....	68
4.3.1.5- Estimativa da difusividade efetiva.....	70
4.3.1.6- Cinética de remoção de DQO e conversão de nitrogênio.....	72
4.3.2- Etapa 2: Operação do sistema combinado.....	73
4.4- Parâmetros analisados.....	74
4.4.1- Análises físico-químicas.....	74
4.4.2- Caracterização microbiológica.....	75
4.4.2.1- Estimativa da quantidade de bactérias nitrificantes.....	76
4.4.2.2- Estimativa da quantidade de bactérias heterotróficas.....	78
4.4.2.3- Exames microbiológicos.....	79
4.5- Ajuste das curvas experimentais.....	79
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
5.1- Transferência de massa gás-líquido e velocidade de consumo de oxigênio.....	81
5.1.1- Transferência de massa gás-líquido sem a presença de biomassa imobilizada.....	81
5.1.1.1- Transferência de massa em água do sistema público de abastecimento.....	81
5.1.1.2- Transferência de massa em esgoto pré-tratado anaerobiamente.....	86
5.1.2- Transferência de massa gás-líquido na presença de biomassa aeróbia.....	93
5.1.2.1- Ensaio de consumo de oxigênio e reoxigenação realizados no 112º dia de operação do sistema	94
5.1.2.2- Ensaio de consumo de oxigênio e reoxigenação realizados no 124º dia de operação do sistema.....	98
5.1.2.3- Ensaio de consumo de oxigênio e reoxigenação realizados no 150º dia de operação do sistema	104
5.2- Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido (k_s)	111
5.3- Velocidade intrínseca de consumo de oxigênio	112
5.4- Estimativa da difusividade efetiva (D_e)	116
5.5- Cinética de remoção de DQO e conversão de nitrogênio.....	119
5.6- Estudos hidrodinâmicos.....	126

5.7- Determinação dos parâmetros operacionais do sistema.....	132
5.7.1- Vazão de ar constante e tempo de detenção hidráulica variável.....	132
5.7.2- Tempo de detenção hidráulica constante e vazão de ar variável.....	133
5.7.3- Adição de fonte externa de carbono (etanol).....	142
5.8- Caracterização da biomassa.....	146
6- CONCLUSÕES.....	151
7- BIBLIOGRAFIA.....	155
APÊNDICE.....	164

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1-** Diagrama esquemático das etapas envolvidas no transporte de oxigênio desde a bolha de ar até o interior da célula. Fonte: adaptado de Bailey e Ollis (1986) e Hunik et al. (1984).....26
- Figura 3.2-** Esquema da estrutura de biofilme, baseada em observações com CSLM. O biofilme consiste em uma base e agregados de células de várias formas, separados por vazios. Fonte: de Beer e Kühl (2001).35
- Figura 3.3-** Medidas de microp perfis de oxigênio em biofilme heterogêneo, desenvolvido em sistema com líquido escoando. Os perfis foram medidos nos vazios (■) e acima das células (●). As setas indicam a superfície do agregado (1) e a base do biofilme (2) Fonte: de Beer e Kühl (2001).36
- Figura 4.1-** Esquema do reator anaeróbico horizontal de leito fixo (RAHLF).....54
- Figura 4.2-** Fotografia do reator anaeróbico horizontal de leito fixo (RAHLF).....55
- Figura 4.3-** Detalhes do reator aeróbico-anóxico radial de leito fixo (a) vista superior e b) vista lateral dos anéis concêntricos, sistema de aeração, e entrada e saída do esgoto doméstico.....56
- Figura 4.4-** Esquema do reator aeróbico radial de leito fixo na primeira fase do experimento: (a)- (1) compressor de ar, (2) medidor de vazão de ar, (3) pedras porosas difusoras de ar, (4) sensor de oxigênio dissolvido, (5) medidor de oxigênio dissolvido (6) computador para recebimento dos dados, (7) banho-maria termostatizado. (b)- (8) anéis contendo espuma confinada, (9) zona aerada (anel externo).....57
- Figura 4.5-** Foto do reator aeróbico radial de leito fixo submerso em tanque para controle da temperatura.....57
- Figura 4.6-** Foto do reator aeróbico radial compartimentado (a) lateral, (b) superior.....58
- Figura 4.7-** Esquema do reator aeróbico agitado de leito fixo: (a)- (1) compressor de ar, (2) medidor de vazão de ar, (3) pedra porosa difusora de ar, (4) sensor de oxigênio dissolvido, (5) medidor de oxigênio dissolvido (6) computador para recebimento dos dados, (7) banho-maria termostatizado, (8) agitador mecânico.....59
- Figura 4.8-** Foto do reator aeróbico agitado de leito fixo, medidor de oxigênio dissolvido, computador para recebimento dos dados e agitador mecânico.....59
- Figura 4.9-** Determinação da velocidade de consumo de oxigênio (Robs) e do coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio (K_{La}) pelo método dinâmico.....67
- Figura 5.1-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) em água do sistema público de abastecimento e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo

- apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 2 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.....82
- Figura 5.2-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em água do sistema público de abastecimento e curva de ajuste dos pontos experimentais ($-$) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 4 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.....82
- Figura 5.3-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em água do sistema público de abastecimento e curva de ajuste dos pontos experimentais ($-$) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 6 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.....83
- Figura 5.4-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em água do sistema público de abastecimento e curva de ajuste dos pontos experimentais ($-$) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 8 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.....83
-
- Figura 5.5-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em água do sistema público de abastecimento e curva de ajuste dos pontos experimentais ($-$) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 10 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.....84
- Figura 5.6-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em água do sistema público de abastecimento e curva de ajuste dos pontos experimentais ($-$) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 12 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.....84
- Figura 5.7-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em água do sistema público de abastecimento e curva de ajuste dos pontos experimentais ($-$) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 14 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.....85
- Figura 5.8-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em esgoto pré-tratado anacrobicamente e curva de ajuste dos pontos experimentais ($-$) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 2 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da

curva ajustada.....	86
Figura 5.9- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em esgoto pré-tratado anaerobiamente e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 4 l.min ⁻¹ . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.....	87
Figura 5.10- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em esgoto pré-tratado anaerobiamente e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 6 l.min ⁻¹ . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.....	87
Figura 5.11- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em esgoto pré-tratado anaerobiamente e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 8 l.min ⁻¹ . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.....	88
Figura 5.12- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em esgoto pré-tratado anaerobiamente e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 10 l.min ⁻¹ . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.....	88
Figura 5.13- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em esgoto pré-tratado anaerobiamente e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 12 l.min ⁻¹ . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.....	89
Figura 5.14- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em esgoto pré-tratado anaerobiamente e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 14 l.min ⁻¹ . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.	89
Figura 5.15- (a) Variação do fator β' ($C_{OD\ esgoto}/C_{OD\ água\ limpa}$) em função da vazão de ar; (b) Estimativa do fator α ($K_{La\ esgoto}/K_{La\ água}$).	90
Figura 5.16- Dados experimentais dos valores de K_{La} em função da potência aplicada para água do sistema público de abastecimento (Δ) e esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio ($\square$) e as respectivas curvas de ajuste.	92

- Figura 5.17-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 2 l.min^{-1} e temperatura de $25,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.94
- Figura 5.18-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 4 l.min^{-1} e temperatura de $25,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.95
- Figura 5.19-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 6 l.min^{-1} e temperatura de $25,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.95
- Figura 5.20-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 8 l.min^{-1} e temperatura de $25,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.96
- Figura 5.21-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 10 l.min^{-1} e temperatura de $25,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.....96
- Figura 5.22-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 12 l.min^{-1} e temperatura de $25,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.....97
- Figura 5.23-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de

consumo (reta) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 14 l.min^{-1} e temperatura de $25,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.....97

Figura 5.24- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 2 l.min^{-1} e temperatura de $21,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.99

Figura 5.25- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 4 l.min^{-1} e temperatura de $21,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.....99

Figura 5.26- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 6 l.min^{-1} e temperatura de $21,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.....100

Figura 5.27- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 8 l.min^{-1} e temperatura de $21,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.....100

Figura 5.28- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 10 l.min^{-1} e temperatura de $21,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.....101

Figura 5.29- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos

experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 12 l.min⁻¹ e temperatura de 21,4±0,7°C. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.....101

Figura 5.30- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 14 l.min⁻¹ e temperatura de 21,4±0,7°C. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.....102

Figura 5.31- (a) Variação da concentração de oxigênio dissolvido com a vazão de ar para (○) água do sistema público de abastecimento, (Δ) esgoto pré-tratado anaerobiamente sem a presença de microrganismos imobilizados e (□) esgoto pré-tratado anaerobiamente com a presença de biomassa aeróbia (b) Decaimento da concentração de OD (—) causado pelo consumo dos microrganismos.....103

Figura 5.32- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 2 l.min⁻¹ e temperatura de 31,0±0,4°C. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.....105

Figura 5.33- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 4 l.min⁻¹ e temperatura de 31,0±0,4°C. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.....105

Figura 5.34- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 6 l.min⁻¹ e temperatura de 31,0±0,4°C. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.....106

Figura 5.35- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 8 l.min⁻¹ e temperatura de 31,0±0,4°C. O gráfico menor apresenta os

- resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.....106
- Figura 5.36-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 10 l.min^{-1} e temperatura de $31,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.....107
- Figura 5.37-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 12 l.min^{-1} e temperatura de $31,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.....107
- Figura 5.38-** Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial), e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 14 l.min^{-1} e temperatura de $31,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.....108
- Figura 5.39-** Variação do $K_L a$ com a potência aplicada e curvas ajustadas à equação de potência para as temperaturas médias de $21,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$ ($\square$), $25,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ($\circ$) e $31,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$ (Δ)109
- Figura 5.40-** Variação da velocidade de consumo de oxigênio em função da velocidade de rotação do agitador, para espuma com 3,0 cm de lado ($R_p = 1,86 \text{ cm}$).....113
- Figura 5.41-** Curvas ajustadas para a velocidade observada de consumo de oxigênio (R_{obs}) em função da concentração de oxigênio dissolvido, para raios equivalentes de partículas de (a) 0,31 cm, (b) 0,62 cm, (c) 0,93 cm, (d) 1,24 cm, (e) 1,55 cm e (f) 1,86 cm.....114
- Figura 5.42 -** Curva de ajuste das velocidades específicas máximas observadas de consumo de oxigênio em função do raio equivalente da partícula116
- Figura 5.43-** Variação temporal da concentração de oxigênio normalizada para tamanhos de partícula de 0,5cm, 1,0cm, 1,5cm, 2,0 cm e curva de ajuste ao modelo (—).....118
- Figura 5.44-** Variação temporal da concentração de oxigênio normalizada para tamanhos de partícula de 2,5cm, 3,0 cm e curva de ajuste ao modelo (—).....119
- Figura 5.45-** Comparação das razões entre o módulo de Thiele esperado (menor valor de difusividade efetiva) e o estimado com base nos valores de difusividade ajustados

.....	119
Figura 5.46- Variação temporal da concentração de DQOfiltrada ($\square$) e curvas de ajuste ao modelo cinético de primeira ordem com resíduos (—), para vazões de ar entre 2 e 7 l.min^{-1}	120
Figura 5.47- Variação temporal da concentração de DQOfiltrada ($\square$) e curvas de ajuste ao modelo cinético de primeira ordem com resíduos (—), para vazões de ar entre 8 e 15 l.min^{-1}	121
Figura 5.48- Variação da constante cinética de primeira ordem k_1^{ap} de remoção de DQO em função da vazão de ar.....	123
Figura 5.49- Dados experimentais da variação da concentração de N-Amóniacal ($\circ$), N-Nitrito ($\square$) e N-Nitrato (Δ), e curvas de ajuste considerando-se o modelo cinético de reações em série de primeira ordem (—).....	124
Figura 5.50- Dados experimentais da variação da concentração de N-Amóniacal ($\circ$), N-Nitrito ($\square$) e N-Nitrato (Δ), e curvas de ajuste considerando-se o modelo cinético de reações em série de primeira ordem (—).....	125
Figura 5.51- Dados experimentais da variação da concentração de N-Amóniacal ($\circ$), N-Nitrito ($\square$) e N-Nitrato (Δ), e curvas de ajuste considerando-se o modelo cinético de reações em série de primeira ordem (—).....	126
Figura 5.52- Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de 1,62 l.h^{-1} (TDH = 6,47 h) e vazão de ar de 15 l.min^{-1} , e curva ajustada para o modelo de 3 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.....	127
Figura 5.53- Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de 1,61 l.h^{-1} (TDH = 6,53 h) e vazão de ar de 06 l.min^{-1} , e curva ajustada para o modelo de 4 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.....	127
Figura 5.54- Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de 1,55 l.h^{-1} (TDH = 6,77 h) e vazão de ar de 02 l.min^{-1} , e curva ajustada para o modelo de 3 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.....	128
Figura 5.55- Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de 0,86 l.h^{-1} (TDH = 12,25 h) e vazão de ar de 15 l.min^{-1} , e curva ajustada para o modelo de 3 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.....	128
Figura 5.56- Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de 0,91 l.h^{-1} (TDH = 11,48 h) e vazão de ar de 02 l.min^{-1} , e curva ajustada para o modelo de 4 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela	

- diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.....129
- Figura 5.57-** Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de 0,63 l.h⁻¹ (TDH = 16,55 h) e vazão de ar de 15 l.min⁻¹, e curva ajustada para o modelo de 3 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.....129
- Figura 5.58-** Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de 0,61 l.h⁻¹ (TDH = 17,10 h) e vazão de ar de 02 l.min⁻¹, e curva ajustada para o modelo de 4 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.....130
- Figura 5.59-** Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de 0,63 l.h⁻¹ (TDH = 16,60 h) e vazão de ar de 06 l.min⁻¹, e curva ajustada para o modelo de 4 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.....130
- Figura 5.60-** Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de 0,52 l.h⁻¹ (TDH* = 13,38 h) e vazão de ar de 15 l.min⁻¹, e curva ajustada para o modelo de 2 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.....131
- Figura 5.61-** Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de 1,37 l.h⁻¹ (TDH = 5,13 h) e vazão de ar de 15 l.min⁻¹, e curva ajustada para o modelo de 2 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.....131
- Figura 5.62-** Valores médios para DQOfiltrada no afluente ao reator radial de leito fixo ($\square$) e intermediário ($\circ$) e efluente do sistema (Δ), considerando-se: (a) tempo de detenção hidráulica de 6 horas e vazões de ar de 8 l.min⁻¹, 10 l.min⁻¹ e 12 l.min⁻¹; (b) vazão de ar de 12 l.min⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 5 h, 6 h e 7 h134
- Figura 5.63-** Eficiências observadas de conversão do N-amoniaco, para as diferentes etapas operacionais.....136
- Figura 5.64-** Valores médios para N-amoniaco no afluente ao reator radial de leito fixo ($\square$), no intermediário ($\circ$) e efluente do sistema (Δ), e para N-nitrato no intermediário (∇) e efluente do sistema ($\diamond$), considerando-se: (a) tempo de detenção hidráulica de 6 horas e vazões de ar de 8 l.min⁻¹, 10 l.min⁻¹ e 12 l.min⁻¹; (b) vazão de ar de 12 l.min⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 5 h, 6 h e 7 h137
- Figura 5.65-** (a) Variação da relação k_2/k_1 com a vazão de ar; (b) variação da relação k_2/k_1 com o tempo de detenção hidráulica na zona aerada.....138
- Figura 5.66-** Balanço do nitrogênio (N-org+N-amon+N-nitrato+N-nitrito) no afluente e efluente do reator radial de leito fixo, para as etapas operacionais139
- Figura 5.67-** Velocidades de conversão do N-amoniaco, para as diferentes etapas operacionais,

- considerando-se a concentração média de SVT no sistema igual a 8 g e volume na seção aerada de 5,8 litros.....140
- Figura 5.68-** Correlação entre o consumo de alcalinidade e a conversão de N-amoniacal, considerando-se as concentrações afluentes ao reator radial e no anel intermediário.....141
- Figura 5.69-** Perfis estimados de oxigênio no interior das espumas de poliuretano ($R_p = 0,62$ cm), para o reator agitado e sem resistência externa (---), eq. (3.51), e para reator radial de leito fixo, considerando-se as resistências interna e externa (---), eq.(3.85)142
- Figura 5.70-** Valores da DQOnf médios no esgoto bruto ($\square$), afluente ao reator radial de leito fixo ($\circ$), no anel intermediário (Δ) e efluente (∇), para tempos de detenção hidráulica de 5 h, 6 h e 7 h e vazões de ar de 8 l.min^{-1} , 10 l.min^{-1} e 12 l.min^{-1} 143
- Figura 5.71-** Valores da DQOf médios no esgoto bruto ($\square$), afluente ao reator radial de leito fixo ($\circ$), no anel intermediário (Δ) e efluente (∇), para tempos de detenção hidráulica de 5 h, 6 h e 7 h e vazões de ar de 8 l.min^{-1} , 10 l.min^{-1} e 12 l.min^{-1} 144
- Figura 5.72-** Valores da alcalinidade a bicarbonato medidos no esgoto bruto ($\square$), afluente ao reator radial de leito fixo ($\circ$), no anel intermediário (Δ), e efluente (∇), para tempos de detenção hidráulica de 5 h, 6 h e 7 h e vazões de ar de 8 l.min^{-1} , 10 l.min^{-1} e 12 l.min^{-1} 144
- Figura 5.73 -** Variação temporal da concentração de N-amoniacal no afluente ao reator radial ($\square$), e nitrogênio amoniacal ($\circ$), N-nitrito (Δ) e nitrato ($\diamond$) no efluente do sistema, para tempos de detenção hidráulica de 5 h, 6 h e 7 h e vazões de ar de 8 l.min^{-1} , 10 l.min^{-1} e 12 l.min^{-1} 145
- Figura 5.74-** Morfologias observadas em microscopia eletrônica de varredura no centro de espumas de poliuretano (após seccionamento), provenientes da zona aerada do reator radial de leito fixo.(a) cocos e bacilos aderidos à espuma (5000x); (b) carapaça semelhante ao rizópodo *Tecameba* sp. -vista inferior (500x); (c) cocos e bacilos (5000x); (d) carapaça semelhante ao rizópodo *Tecameba* sp. -vista superior (500x)147
- Figura 5.75-** Aspectos morfológicos de células observadas em microscopia eletrônica de varredura na superfície externa das espumas provenientes da zona aerada (nitrificante) do reator radial de leito fixo.(a) e (b) cocos e bacilos aderidos à espuma (5000x); (c) estrutura semelhante ao rizópodo *Euglypha* sp. aderidos à superfície da espuma (3000x); (d) cocos e bacilos (5000x)148
- Figura 5.76-** Morfologias observadas em microscopia eletrônica de varredura na superfície externa das espumas provenientes da zona não aerada (desnitrificante) do reator

radial de leite fixo.(a) células aderidas à superfície da espuma com predominância de cocos (10000x); (b) agrupamento de cocos (10000x); (c) e (d) cocos e bacilos (5000x)149

Figura 5.77- Morfologias observadas durante exame de microscopia ótica, (a) semelhantes a bacilos e vibrios, (b) estrutura semelhante a *Beggiatoa* sp. e vibrios; (c) semelhante a bacilos, (d) vibrio150

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Padrões de qualidade para corpos receptores (Água doce, classes 1, 2 e 3)	6
Tabela 3.2- Parâmetros cinéticos para Nitrosomonas, Nitrobacter e heterótrofos, à temperatura de 20°C	12
Tabela 3.3- Resultados globais obtidos em sistema misto (anaeróbio-aeróbio-anaeróbio) no tratamento de esgoto sanitário.....	19
Tabela 3.4- Coeficientes de difusividade efetiva.....	34
Tabela 3.5- Variação das velocidades de respiração para organismos heterótrofos e autótrofos com o aumento da taxa volumétrica de N-amoniacal	38
Tabela 4.1- Quadro resumo das principais etapas experimentais.....	62
Tabela 4.2- Parâmetros analisados, método utilizado.....	74
Tabela 4.3- Soluções-estoque para o preparo do meio de cultura para bactérias nitrificantes oxidadoras de amônia	76
Tabela 4.4- Soluções-estoque para o preparo do meio de cultura para bactérias nitrificantes oxidadoras de nitrito	78
Tabela 5.1- Valores dos parâmetros ajustados para os ensaios de reoxigenação em água do sistema público de abastecimento para vazões de ar variando de 2 l.min ⁻¹ a 14 l.min ⁻¹	85
Tabela 5.2- Valores dos parâmetros ajustados para os ensaios de reoxigenação em esgoto pré-tratado anaerobiamente para vazões de ar variando de 2 l.min ⁻¹ a 14 l.min ⁻¹	90
Tabela 5.3- Variação dos coeficientes volumétricos de transferência de oxigênio, para água e esgoto pré-tratado, com a vazão e velocidade superficial de ar e potência aplicada por volume	91
Tabela 5.4- Valores dos parâmetros ajustados para os ensaios de consumo de oxigênio pelos microrganismos aeróbios no 112º dia de operação, com vazões de ar variando na faixa de 2 l.min ⁻¹ a 14 l.min ⁻¹ e temperatura de 25,2±0,2 °C	98
Tabela 5.5- Valores dos parâmetros ajustados para os ensaios de reoxigenação na presença de microrganismos aeróbios no 112º dia de operação, com vazões de ar variando na faixa de 2 l.min ⁻¹ a 14 l.min ⁻¹ e temperatura de 25,2±0,2 °C	98
Tabela 5.6- Valores dos parâmetros ajustados para os ensaios de consumo de oxigênio pelos microrganismos aeróbios no 124º dia de operação, com vazões de ar variando na faixa de 2 l.min ⁻¹ a 14 l.min ⁻¹ e temperatura de 21,4±0,7 °C	102
Tabela 5.7- Valores dos parâmetros ajustados para os ensaios de reoxigenação na presença de microrganismos aeróbios no 124º dia de operação, com vazões de ar variando na	

faixa de 2 l.min ⁻¹ a 14 l.min ⁻¹ e temperatura de 21,4±0,7 °C	103
Tabela 5.8- Valores dos parâmetros ajustados para os ensaios de consumo de oxigênio pelos microrganismos aeróbios no 150º dia de operação, com vazões de ar variando na faixa de 2 l.min ⁻¹ a 14 l.min ⁻¹ e temperatura de 31,0±0,4 °C	108
Tabela 5.9- Valores dos parâmetros ajustados para os ensaios de reoxigenação na presença de microrganismos aeróbios no 150º dia de operação, com vazões de ar variando na faixa de 2 l.min ⁻¹ a 14 l.min ⁻¹ e temperatura de 31,0±0,4 °C	109
Tabela 5.10- Valores dos parâmetros ajustados b e m , para a correlação do tipo potência [$K_L a = b(P/V)^m$], obtidos em diferentes temperaturas médias	110
Tabela 5.11- Valores dos coeficientes de transferência de massa líquido-sólido, para diversos tempos de detenção hidráulica e velocidades intersticiais do líquido	111
Tabela 5.12- Valores das concentrações iniciais e velocidades observadas de consumo de oxigênio (Robs) para frequências de rotação variando entre 100 e 1100 rpm, nas partículas com tamanho igual a 3 cm de aresta (raio equivalente = 1,86 cm)	112
Tabela 5.13- Valores da velocidade específica máxima observada de consumo de oxigênio e da constante de saturação para vários tamanhos de espuma	115
Tabela 5.14- Estimativa do fator de efetividade e módulo de Thiele para cada tamanho de partícula	116
Tabela 5.15- Valores de D_e , k_s , ϵ_r e ϵ_r obtidos por ajuste do modelo aos dados experimentais, $k_o = 5,54 \cdot 10^{-3} \text{ mgO}_2 \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	117
Tabela 5.16- Parâmetros cinéticos para degradação da DQOfiltrada, considerando-se o modelo de decaimento de primeira ordem com resíduo, para vazões de ar variando de 2 a 15 l.min ⁻¹	122
Tabela 5.17- Dados gerais dos ensaios hidrodinâmicos	126
Tabela 5.18- Estatística descritiva para a DQOnão filtrada (mg O ₂ .l ⁻¹), considerando-se diferentes condições operacionais no reator radial de leito fixo	133
Tabela 5.19 - Estatística descritiva para a DQO filtrada (mg O ₂ .l ⁻¹), considerando-se diferentes condições operacionais no reator radial de leito fixo	134
Tabela 5.20 - Estatística descritiva para o N-amoniaco, considerando-se diferentes condições operacionais no reator radial de leito fixo	135
Tabela 5.21- Estatística descritiva para o N-nitrato (mg N.l ⁻¹), considerando-se diferentes condições operacionais no reator radial de leito fixo.(nd—não detectado)	135
Tabela 5.22- Estatística descritiva para o N-nitrito, considerando-se diferentes condições operacionais no reator radial de leito fixo	136

Tabela 5.23- Estimativa dos valores de k_1 e k_2 para as diferentes vazões de ar e tempos de detenção hidráulica na zona aerada	138
Tabela 5.24- Estatística descritiva para o pH, considerando-se diferentes condições operacionais no reator radial de leito fixo	140
Tabela 5.25- Estatística descritiva para a alcalinidade ($\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{l}^{-1}$), considerando-se diferentes condições operacionais no reator radial de leito fixo	141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB	alcalinidade a bicarbonato
AVT	ácidos voláteis totais
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
DBO ₅	demanda bioquímica de oxigênio de 5 dias
DQO	demanda química de oxigênio
MEV	microscopia eletrônica de varredura
NTK	nitrogênio total Kjeldahl
N-org	nitrogênio na forma orgânica
N – NH ₃	nitrogênio na forma de gás amoníaco
N – NH ₄ ⁺	nitrogênio na forma de íon amônio
N – NO ₂ ⁻	nitrogênio na forma de nitrito
N – NO ₃ ⁻	nitrogênio na forma de nitrato
N ₂	nitrogênio molecular
N ₂ O	óxido nitroso
NO	óxido nítrico
OD	oxigênio dissolvido
RAHLF	reator anaeróbio horizontal de leito fixo
RAHLFa	reator anóxico horizontal de leito fixo
senh	seno hiperbólico
SSV	sólidos em suspensão voláteis
TDH	tempo de detenção hidráulica
tgh	tangente hiperbólica
UASB	reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

a	área interfacial gás-líquido por unidade de volume, $[L]^{-1}$
A	área interfacial gás-líquido para transferência de massa, $[L]^2$
A_p	área da biopartícula considerada esfera equivalente, $[L]^2$
Bi	número de Biot, adimensional
c	concentração de oxigênio medida, $[M].[L]^{-3}$
C_o	concentração de oxigênio quando se reinicia a aeração, $[M].[L]^{-3}$
C^o	concentração de oxigênio quando se interrompe a aeração, $[M].[L]^{-3}$
C_{eo}	concentração real de oxigênio quando $t=t_o$, $[M].[L]^{-3}$
C	concentração de oxigênio no interior da biopartícula, $[M].[L]^{-3}$
C_{cr}	concentração de oxigênio crítica, $[M].[L]^{-3}$
C_e	concentração de oxigênio na interface membrana-líquido, $[M].[L]^{-3}$
C_l	concentração de oxigênio na interface ar-líquido, $[M].[L]^{-3}$
C_L	concentração de oxigênio no seio do líquido, $[M].[L]^{-3}$
C_r	concentração de oxigênio quando se reinicia a aeração (eq. 4.5 e 4.6), $[M].[L]^{-3}$
C_s	concentração de oxigênio no lado líquido da interface líquido-sólido, $[M].[L]^{-3}$
C_{si}	concentração de oxigênio no lado sólido da interface líquido-sólido, $[M].[L]^{-3}$
C	concentração de saturação do líquido com o oxigênio, $[M].[L]^{-3}$
d_p	diâmetro da biopartícula, $[L]$
D	difusividade, $[L]^2.[T]^{-1}$
D_e	difusividade efetiva, $[L]^2.[T]^{-1}$
D_L	difusividade molecular, $[L]^2.[T]^{-1}$
g	constante de aceleração gravitacional, $[L].[T]^{-2}$
H	constante de Henry, $[atm].[M]^{-1}.[L]^{-3}$
J	fluxo de massa por unidade de área, $[M].[L]^{-2}.[T]^{-1}$
J_D	fator de Colburn para transferência de massa, adimensional
k_e	constante de resposta do eletrodo, $[T]^{-1}$
k_o	constante cinética intrínseca de ordem zero, $[T]^{-1}$
k_1	constante cinética intrínseca de primeira ordem, $[T]^{-1}$
k_{sa}	coeficiente volumétrico de transferência de massa líquido-sólido, $[T]^{-1}$

k_s	coeficiente de transferência de massa na fase líquida, $[L].[T]^{-1}$
k_L	coeficiente de transferência de massa do filme líquido, $[L].[T]^{-1}$
k_G	coeficiente de transferência de massa do filme gasoso, $[L].[T]^{-1}$
K	constante da eq.(3.13), adimensional
K_a	constante de ionização, adimensional
K_L	coeficiente global de transferência de massa para o filme líquido $[L].[T]^{-1}$
K_G	coeficiente global de transferência de massa para o filme gasoso $[L].[T]^{-1}$
K_{La}	coeficiente volumétrico global de transferência de massa, $[L].[T]^{-1}$
K_p	coeficiente de partição, adimensional
K_s	constante de saturação do oxigênio (modelo de Monod), $[M].[L]^{-3}$
m	massa de gás dissolvida, $[M]$
N	velocidade rotacional do agitador, $[T]^{-1}$
N_s	velocidade de transferência de massa na fase líquida, $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$
N_i	velocidade de transferência de massa intrapartícula, $[M].[L]^{-2}.[T]^{-1}$
P_o	número de potência, adimensional
P	potência aplicada na massa líquida, $[M].[L]^{-2}.[T]^{-3}$
P_b	pressão no fundo do reator, $[M].[L].[T]^{-2}$
P_t	pressão no topo do reator, $[M].[L].[T]^{-2}$
P_G	pressão parcial do oxigênio no meio gasoso, $[M].[L].[T]^{-2}$
P_I	pressão parcial do oxigênio na interface gás-líquido, $[M].[L].[T]^{-2}$
P^*	pressão parcial do oxigênio em equilíbrio com C_L , $[M].[L].[T]^{-2}$
Q_a	vazão de ar introduzida, $[L]^3.[T]^{-1}$
Q_m	vazão molar do oxigênio, $[mol].[T]^{-1}$
Q_{O_2}	velocidade específica de respiração, $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$
r	elemento de variação do raio de uma biopartícula, $[L]$
r_{cr}	raio crítico, $[L]$
$\bar{r}$	coordenada espacial do raio adimensional
$r_{máx.}$	Velocidade máxima específica de utilização de substrato, $[T]^{-1}$
R	Constante dos gases ($=8314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
Re_p	número de Reynolds de partícula definido pela eq.(3.38), adimensional
Re_p^{**}	número de Reynolds de partícula definido pela eq.(3.34), adimensional
R	Raio da biopartícula, $[L]$
R_s	Velocidade de utilização de substrato, $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$

R_{obs}	velocidade de utilização de substrato observada, $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$
R_p	raio da esfera equivalente, [L]
Sc	número de Schmidt
Sh	número de Sherwood
T	temperatura, $[^{\circ}K]$
t	tempo, [T]
t_1	tempo quando se reinicia a aeração (eq. 4.3), [T]
t_r	tempo quando se reinicia a aeração (eq. 4.4 e 4.5), [T]
t_o	tempo quando muda a concavidade da curva ascendente (eq. 4.6), [T]
V	volume de gás, $[L]^3$
V_p	volume da partícula considerada esfera equivalente, $[L]^3$
V_b	volume inicial da bolha, $[L]^3$
V_l	volume final da bolha, $[L]^3$
v_s	velocidade superficial do líquido, $[L].[T]^{-1}$
V_s	velocidade superficial do gás, $[L].[T]^{-1}$
$\bar{x}$	concentração adimensional de substrato ,adimensional
X	concentração de biomassa, $[M].[L]^{-3}$
Y	coeficiente de rendimento celular, $[Mcélulas].[Msubstrato]^{-1}$
W	trabalho realizado para expandir isotermicamente a bolha de ar, [J]
β	parâmetro de saturação, adimensional
ε	porosidade do leito, adimensional
μ_L	viscosidade do líquido, $[M].[L]^{-1}.[T]^{-1}$
ρ_L	densidade do líquido, $[M].[L]^{-3}$
ϕ	módulo de Thiele, adimensional
ϕ_{obs}	módulo de Thiele observável, adimensional
ϕ_o	módulo de Thiele de ordem zero, adimensional
ϕ_1	módulo de Thiele de primeira ordem, adimensional.
ϕ_m	módulo de Thiele do modelo cinético tipo Monod, adimensional.
η	fator de efetividade
τ	tempo de resposta do eletrodo, [T]

RESUMO

FAZOLO, A. (2003). *Determinação de parâmetros cinéticos e de transferência de massa em reator radial aeróbio-anóxico alimentado com esgoto sanitário tratado em reator anaeróbio*. São Carlos, 2003. 198p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Este trabalho apresenta uma avaliação dos parâmetros cinéticos, hidrodinâmicos e de transferência de massa de um reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo, em escala piloto, com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano e alimentado com efluente de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo que tratava esgoto sanitário. Os parâmetros estimados demonstraram que as resistências líquido-sólido e intraparticular afetam significativamente a velocidade global de consumo de oxigênio no sistema de leito fixo e que a agitação mecânica pode minimizar essas resistências. Os valores de (K_{LA}), para velocidades superficiais de ar entre 0,14 e 0,95 cm.s⁻¹, variaram na faixa de 20,8 e 58,8 h⁻¹ para água do sistema de abastecimento público, e 16,8 a 53,0 h⁻¹ para esgoto pré-tratado anaerobiamente. A velocidade intrínseca de consumo de oxigênio foi estimada em 19,9 mgO₂.g SSV⁻¹.h⁻¹. A velocidade de remoção de DQO pôde ser representada pelo modelo cinético de primeira ordem com residual e a conversão de nitrogênio seguiu modelo de reações em série, de pseudo-primeira ordem, com valores das constantes cinéticas k_1 e k_2 iguais a 0,251 h⁻¹ e 6,624 h⁻¹, respectivamente. O comportamento hidrodinâmico pôde ser representado pelo modelo de 3 e 4 tanques de mistura completa em série. Foi possível promover a nitrificação e desnitrificação no reator radial aeróbio-anóxico mantido parcialmente aerado, com tempos de detenção hidráulica de 3,3 horas na zona aeróbia e 2,7 horas na zona anóxica, e com adição de etanol como fonte externa de carbono. O efluente apresentou valor médio da DQOf de 52 mgO₂.l⁻¹, e concentrações de 2 mgN.l⁻¹, 1,24 mgN.l⁻¹ e 3,46 mgN.l⁻¹, respectivamente, para nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato.

Palavras-chave: pós-tratamento, transferência de massa, nitrificação, desnitrificação, reator de leito fixo

ABSTRACT

FAZOLO, A. (2003). *Kinetics and mass transfer in a packed-bed aerobic anoxic reactor fed with anaerobically treated domestic sewage*. São Carlos, 2003. 198p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

The assessment of hydrodynamics, mass transfer and kinetic parameters of a pilot fixed bed reactor containing immobilized biomass in polyurethane matrices and fed with the effluent of a horizontal-flow fixed bed anaerobic reactor that treated domestic sewage is presented. For oxygen, the estimated parameters showed that the liquid-solid and intra-particles resistances significantly affected the global substrate consumption velocity. It was also found that mechanical agitation can minimize such resistances. The K_La values for superficial velocities between 0.14 and 0.95 cm.s⁻¹ varied from 20.8 to 58.8 h⁻¹ for tap water, and 16.8 to 53.0 h⁻¹ for the anaerobic pre-treated effluent. The oxygen consumption intrinsic velocity was estimated in 19.9 mgO₂.gSSV⁻¹.h⁻¹. The COD removal velocity could be represented by a first order kinetic model with residual, while nitrogen conversion followed an also a first order reactions in series model, with kinetic constants k_1 and k_2 of 0.25 h⁻¹ and 6.62 h⁻¹, respectively. The hydrodynamics behavior could be represented by the model of three to four completely mixed reactors in series. It was possible to promote nitrification and the denitrification in the radial reactor kept partially aerated and operated at hydraulics detention times of 3.3 hours and 2.7 hours in the aerobic and anoxic zones, respectively. The radial reactor effluent presented COD of 52 mg.l⁻¹, based on filtered samples, and concentrations of 2 mgN.l⁻¹, 1.24 mgN.l⁻¹, and 3,46 mgN.l⁻¹ for ammonia nitrogen, nitrite and nitrate, respectively.

Key words: post-treatment, mass transfer, nitrification, denitrification, fixed bed reactor

1- INTRODUÇÃO

A situação sanitária brasileira revela um enorme déficit quanto ao tratamento dos esgotos sanitários, principalmente os gerados nas áreas urbanas. Do ponto de vista tecnológico, a busca de soluções sustentáveis, sob o aspecto social, ambiental e econômico, deve ser a premissa básica para atendimento dessas necessidades.

O crescente desenvolvimento do processo anaeróbio, nas últimas décadas, vem provocando mudanças profundas na concepção dos sistemas de tratamento de águas residuárias, principalmente em regiões em que há predomínio de elevadas temperaturas.

Recentemente, vários pesquisadores têm proposto sistemas biológicos combinando os reatores anaeróbios, numa primeira etapa, seguidos de unidades de pós-tratamento, com bons resultados no polimento de efluentes e remoção de nutrientes. No âmbito do Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB), várias alternativas de pós-tratamento foram desenvolvidas, entre elas, reatores aeróbios, disposição no solo, tratamento físico-químico e lagoas de estabilização. Quando se deseja a remoção de nutrientes, especialmente o nitrogênio, os sistemas combinados anaeróbio-aeróbios têm sido os mais empregados.

A remoção de nitrogênio em sistemas biológicos ditos convencionais pode ser alcançada pela combinação de diferentes concentrações de oxigênio dissolvido, levando à formação de ambientes aeróbio e anóxico. No ambiente aeróbio, processa-se a nitrificação enquanto que, no anóxico, a desnitrificação. Entretanto, a otimização em processos contínuos pode requerer elevado tempo de detenção hidráulica, sistemas de recirculação, decantadores secundários, além de grande consumo de energia.

Recentemente, Vieira (2000) desenvolveu um reator aeróbio radial com biomassa imobilizada (RAIB) para pós-tratamento dos efluentes do reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF). O sistema apresentou bom desempenho no tratamento de esgoto sanitário com eficiências globais de remoção de matéria orgânica (como DQO), SSV e N-amoniaco de 90%, 94% e 90 %, respectivamente.

A aplicação dos sistemas aeróbios com biomassa imobilizada é promissora para a maior retenção de organismos com crescimento lento, tais como os nitrificantes. Entretanto, as limitações à transferência de massa e a possibilidade de obstrução do meio suporte devem ser consideradas. Em alguns casos, as velocidades de transferência do oxigênio desde a bolha de gás até as células consumidoras podem limitar a velocidade de conversão biológica.

A avaliação dos coeficientes de transferência de massa gás-líquido (K_La), líquido-sólido (k_s), da difusividade efetiva do oxigênio no biofilme (D_e) e da velocidade específica de consumo de oxigênio pelos microrganismos (k_o) permite avaliar a relevância das resistências no processo de transferência e consumo do oxigênio em reatores aeróbios.

Além disso, embora haja o entendimento de que os sistemas que combinam unidades anaeróbias com aeróbias são vantajosos quanto aos custos de manutenção e operação, poucos trabalhos têm investigado a eficiência energética dos reatores aeróbios para águas residuárias, em termos de potência aplicada por unidade de volume, por exemplo.

Neste trabalho, foram estimados os parâmetros cinéticos, hidrodinâmicos e de transferência de massa do oxigênio em um reator radial com biomassa imobilizada (RAIB), desenvolvido por Vieira (2000), que recebia efluentes de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), concebido por Zaiat et al. (2000), que tratava esgoto sanitário, ambos contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano. Em seguida, procurou-se avaliar a melhor condição operacional que proporcionasse conversão aceitável do nitrogênio amoniacal a nitrato e, por meio da introdução de uma fonte externa de carbono, promover a nitrificação e desnitrificação em um mesmo reator.

2- OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de um reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo, parcialmente aerado, como única unidade para a remoção de nitrogênio, e que recebia efluente pré-tratado em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF).

Objetivos específicos

- estudar as características hidrodinâmicas do reator radial de leito fixo;
- avaliar as velocidades de transferência de oxigênio desde a fase gasosa até as células consumidoras;
- determinar os parâmetros cinéticos de remoção da matéria orgânica e da conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato e nitrito, em reator batelada;
- determinar as velocidades de conversão do nitrogênio, para diferentes tempos de detenção hidráulica e vazões de ar em reator operado continuamente;
- estimar as velocidades específicas de nitrificação e desnitrificação em um único reator.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na primeira parte deste capítulo, serão apresentadas as principais alternativas de pós-tratamento dos efluentes de reatores anaeróbios, os aspectos fundamentais dos processos de nitrificação e desnitrificação, bem como uma breve revisão sobre a remoção de nitrogênio em um único reator e por meio da utilização de biomassa imobilizada.

Em seguida, serão discutidos os fenômenos envolvidos na transferência de massa, particularmente do oxigênio, desde a fase gasosa até às células imobilizadas consumidoras, além das interações entre as velocidades de transferência e as velocidades de consumo de oxigênio pelas reações bioquímicas.

3.1- Pós-tratamento dos efluentes de reatores anaeróbios

O Brasil apresenta elevado déficit no que diz respeito ao tratamento de seus esgotos domésticos, e o atendimento dessa demanda, sob o ponto de vista tecnológico, traduz-se na busca de alternativas sustentáveis para a realidade socioambiental brasileira e que contemplem baixos custos de implantação, operação e manutenção.

O desenvolvimento de reatores fundamentados no processo anaeróbio, ocorrido nas últimas décadas, vem provocando mudanças profundas na concepção dos sistemas de tratamento de águas residuárias.[...] A tendência de uso do reator anaeróbio como principal unidade de tratamento biológico de esgoto deve-se, principalmente, à constatação de que fração considerável do material orgânico (em geral próxima de 70%) pode ser removida, nesse estágio, sem o dispêndio de energia ou adição de substâncias químicas auxiliares (FORESTI et al. 1999).

Além disso, no entender de Chernicharo et al. (2001a), diversas características favoráveis desses sistemas, como o baixo custo, simplicidade operacional e reduzida produção de sólidos, aliadas às condições ambientais propícias verificadas em grande parte do Brasil, onde há predominância de elevadas temperaturas, têm contribuído para a colocação dos sistemas anaeróbios em posição de destaque. Atualmente, entre os diversos processos de tratamento dos esgotos sanitários, pode-se afirmar que a tecnologia anaeróbia encontra-se consolidada em nosso país, sendo que praticamente todas as análises de alternativas incluem os reatores anaeróbios como uma das principais opções.

Em que pese a suas grandes vantagens, os reatores anaeróbios dificilmente produzem efluente que atenda aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental brasileira, devendo-se adotar unidades de pós-tratamento de modo a adequar as características do efluente tratado aos requisitos legais e propiciar a proteção dos corpos d'água receptores. Assim, a combinação de unidades anaeróbias, seguidas de pós-tratamento, vem se constituindo na principal alternativa de tratamento de esgotos, inclusive já com a implantação de inúmeros sistemas em escala real.

De acordo com van Haandel e Lettinga (1994), o tratamento anaeróbio tem pouco efeito sobre os macronutrientes (nitrogênio e fósforo), enquanto que os organismos patogênicos são apenas parcialmente removidos. Dependendo da disposição final dos efluentes, a remoção de DQO e sólidos em suspensão totais também pode ser necessária.

Em nível nacional, os padrões de qualidade a serem mantidos no corpo receptor e o padrão de lançamento são estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 20/86, (Brasil, 1986), complementados pelas legislações estaduais. Para von Sperling (1996), o inter-relacionamento entre os dois padrões se dá no sentido de que um efluente, além de satisfazer os padrões de lançamento, deve proporcionar condições no corpo receptor para que os padrões de qualidade sejam respeitados.

A legislação brasileira classifica as águas em doces, salobras e salinas, com base nos seus usos preponderantes. Além disso, dependendo do nível de qualidade a ser alcançado e/ou mantido no corpo receptor, elas são enquadradas em classes: águas doces (classe especial, 1, 2, 3 e 4); águas salinas (classe 5 e 6) e águas salobras (classe 7 e 8). Na Tabela 3.1 são apresentados alguns dos padrões de qualidade previstos na Resolução CONAMA nº 20/86 relacionados com as águas doces. Atualmente, grande parcela dos cursos d'água existentes no território nacional é enquadrada como classe 2.

Tabela 3.1- Padrões de qualidade para corpos receptores (Água doce, classes 1, 2 e 3).

Parâmetro	Unidade	Classe		
		1	2	3
pH	-	6 a 9	6 a 9	6 a 9
DBO ₅	mg.l ⁻¹	≤ 3	≤ 5	≤ 10
OD	mg.l ⁻¹	≥ 6	≥ 5	≥ 4
Coliformes fecais	org. 100 ml ⁻¹	200	1.000	4.000
Amônia não ionizável	mg NH ₃ .l ⁻¹	≤ 0,02	≤ 0,02	-
Amônia total	mg N.l ⁻¹	-	-	≤ 1,0
Fosfato total	mg P.l ⁻¹	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,025
Nitrato	mg N.l ⁻¹	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Nitrito	mg N.l ⁻¹	≤ 1	≤ 1	≤ 1
Sulfeto H ₂ S não dissociado	mg S.l ⁻¹	≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,3

Fonte: Resolução CONAMA nº 20 / 86

Com relação aos padrões de emissão fixados pela Resolução do CONAMA, destaca-se o valor máximo de 5 mgN.l⁻¹ para amônia, de até 1 ml.l⁻¹ para materiais sedimentáveis e de 1,0 mgS.l⁻¹ para sulfetos, entre outros.

Para a matéria orgânica, vários Estados brasileiros, por meio de legislação própria, têm imposto um limite de DBO do efluente de 60 mg.l⁻¹; em outras unidades da federação tem-se utilizado o conceito de eficiência de remoção mínima, além de outros critérios.

Adicionalmente, a Portaria nº 1469/2000, Brasil (2001), que estabelece os padrões de potabilidade para consumo humano, determina os valores máximos permitidos de 10,0 mg N.l⁻¹ e 1,0 mg N.l⁻¹ para nitrato e nitrito, respectivamente.

Portanto, para a adequação aos padrões ambientais, o principal papel do pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios pode ser o de complementar a remoção da matéria orgânica e sólidos em suspensão, bem como o de proporcionar a remoção de constituintes pouco afetados no tratamento anaeróbio, como os nutrientes (nitrogênio e fósforo) e os organismos patogênicos (vírus, bactérias, protozoários e helmintos).

No Brasil, avanços significativos na investigação, concepção e difusão de alternativas tecnológicas envolvendo os processos combinados (anaeróbios / pós-tratamento), foram alcançados no âmbito do PROSAB (Programa de Pesquisas em Saneamento Básico), o qual contou com a participação de várias instituições em nível nacional e um grande número de pesquisadores. As principais realizações desse

programa, relacionadas com o tratamento de águas residuárias, estão relatadas em Campos (1999); Chernicharo (2000); Chernicharo (2001b) e Chernicharo (2001c), não sendo o objetivo deste trabalho detalhar as opções propostas, mas apenas fornecer uma visão geral e superficial sobre o assunto. Entre as possíveis alternativas de pós-tratamento abordadas, em escala laboratorial, piloto e real, destacam-se os:

- i) sistemas de aplicação no solo (irrigação, escoamento superficial e infiltração rápida);
- ii) sistemas de lagoas de polimento;
- iii) reatores com biofilme (filtros biológicos percoladores, biodiscos, biofiltro aerado submerso, reatores de leito fluidizado ou expandido, filtros anaeróbios, reator radial de leito fixo);
- iv) sistemas de lodos ativados (contínuos e em batelada);
- v) sistemas de flotação (convencional e microaerófilo); e
- vi) sistemas de desinfecção (cloro, radiação ultravioleta e ozônio).

Das opções de tratamento de efluentes líquidos, os sistemas combinados anaeróbio-aeróbios mostram-se promissores, principalmente quando, além da redução da matéria orgânica carbonácea, deseja-se a remoção de nutrientes, em particular o nitrogênio amoniacal.

Pesquisas em laboratório e instalações-piloto tem sido desenvolvidas na EESC-USP há mais de uma década. Entre elas pode-se citar os trabalhos de Campos (1989), que estudou a remoção de DQO e de nitrogênio em três reatores biológicos de filme fixo em série; Sousa (1996), que pesquisou a remoção de matéria orgânica, N e P de esgoto sintético utilizando um reator UASB, seguido por reator sequencial em batelada e coluna para a desnitrificação; Lopes (2000), que empregou reatores compartimentados anaeróbio-aeróbio em série no de tratamento de esgotos sanitário; Torres (2000) que pesquisou o sistema combinado UASB seguido por reator sequencial em batelada para a remoção de DQO, nitrogênio e fósforo de esgoto sanitário; Vieira (2000), que desenvolveu um sistema misto aeróbio-anaeróbio de leito fixo, visando à remoção de nitrogênio de esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio horizontal de leito fixo e, Callado (2001) que estudou sistema de reatores sequenciais em batelada anaeróbios seguido de aeróbio com esgoto sintético e várias fontes externas de carbono, visando a remoção da DQO e nutrientes (N e P).

Para van Haandel e Marais (1999), a combinação de reator anaeróbio (UASB) com unidade aeróbia (lodos ativados) apresenta vantagens em relação à aplicação de reator aeróbio sem pré-tratamento, como a redução do volume total à metade. Além disso, devido à remoção de grande parte do material orgânico do afluente na unidade anaeróbia, a capacidade de oxigenação para a remoção dos compostos residuais no sistema de lodo ativado é muito menor que aquela necessária para o tratamento do esgoto sem a etapa prévia. Isso implica em menores custos operacionais com redução na demanda de energia elétrica. Ao mesmo tempo, a unidade anaeróbia atuará como um tanque de equalização, o que irá diminuir as oscilações na demanda de oxigênio, resultando numa redução adicional da capacidade de aeração necessária. Outro ponto que leva à redução de custos é o fato de que a digestão do lodo de excesso pode ser realizada no próprio reator anaeróbio.

Por outro lado, a proliferação indesejável de organismos filamentosos pode ser uma preocupação quando se utilizam sistemas aerados (tais como lodos ativados) após os reatores anaeróbios, uma vez que, segundo Jenkins et al. (1993), baixas cargas orgânicas, presença de compostos reduzidos de enxofre, baixas concentrações de oxigênio dissolvido, entre outros, são fatores potencialmente ligados ao aparecimento desse fenômeno. Conforme relatos de Alem Sobrinho e Jordão (2001), experimentos realizados com reator UASB seguido por lodos ativados apresentaram problemas de crescimento excessivo de organismos filamentosos na unidade aerada, quando o sistema foi alimentado com esgoto sanitário contendo grande parte de sua matéria orgânica de origem industrial. Na operação de um sistema piloto, com esgoto predominantemente doméstico, esse problema foi contornado quando cerca de 20% do volume inicial da unidade de lodos ativados não foi aerado.

Salomão Jr.(1996)¹ apud Alem Sobrinho e Jordão (2001) operou um sistema piloto de lodos ativados em batelada, com efluente de reator UASB, sem problemas com o crescimento de organismos filamentosos e com boa nitrificação para a idade de lodo igual ou superior a dez dias.

Da mesma forma, Mendonça (2002) pesquisou um sistema combinado composto por reator anaeróbio de leito expandido seguido por lodos ativados, tendo observado diferentes morfologias de organismos filamentosos no tanque de aeração, porém em quantidade reduzida, não tendo ocorrido o *bulking* do lodo.

¹ Salomão Jr.,A.(1996). Post-treatment of UASB effluents using SBR system. Dissertação de Mestrado. IHE. Delft, Holanda.

Em outros países, poucos são os trabalhos que abordam os sistemas combinados anaeróbio-aeróbios, podendo-se citar Tawfik et al.(2002), que empregou reator UASB e dois biodiscos rotativos em série. Os resultados indicam que, para TDH de 10 horas nas unidades de pós-tratamento, a DQO residual foi removida principalmente no primeiro estágio, enquanto que a eficiência da nitrificação chegou a 92%, na segunda unidade. As temperaturas do esgoto variaram entre 12 e 15°C.

3.2- Remoção biológica de nitrogênio - Aspectos fundamentais

A literatura técnica que descreve os principais fenômenos envolvidos na remoção biológica de nitrogênio dos esgotos sanitários é bastante vasta, podendo-se citar Barnes e Bliss (1983), Sedlak (1991), USEPA (1993), Grady e Lim (1980), Grady et al. (1999), von Sperling (1997), Henze et al.(1997), van Haandel e Marais (1999), Metcalf e Eddy (1991), além de centenas de artigos publicados em periódicos e anais de congressos.

O processo básico envolvido na reciclagem do nitrogênio nas águas residuárias se dá, em geral, pelas etapas de amonificação, assimilação, nitrificação e desnitrificação.

3.2.1- Processo de amonificação

O nitrogênio no esgoto sanitário de origem predominantemente doméstica encontra-se, quase que totalmente, sob a forma orgânica e amoniacal. A fração orgânica é formada principalmente por proteínas, aminoácidos e uréia. Por meio de reações de hidrólise, a uréia proveniente da urina é transformada em N-amoniacal. A decomposição biológica do material fecal converte as proteínas, aminoácidos, entre outros, em nitrogênio amoniacal. Esses processos são denominados de amonificação.

O nitrogênio amoniacal pode se apresentar na forma de amônia ($N - NH_3$) ou íon amônio ($N - NH_4^+$), e as proporções de cada composto são dependentes do pH e da temperatura do meio líquido.

Barnes e Bliss (1983) apresentam uma expressão (eq.3.1) que fornece a porcentagem de ($N - NH_4^+$) presente no meio aquático:

$$\%NH_4^+ = \frac{100}{1 + K_a/[H^+]} \quad (3.1)$$

sendo K_a a constante de ionização ($5,68 \times 10^{-10}$ a 25°C), e $[\text{H}^+]$ a concentração de íons de hidrogênio. Como exemplo, para pH igual a 8,5, a concentração de $[\text{H}^+]$ será de $3,16228 \times 10^{-9}$ e as frações obtidas de aproximadamente 85% para NH_4^+ , e 15% para NH_3 .

Para van Haandel e Letinga (1994) e Henze et al.(1997), entre outros, nos efluentes da digestão anaeróbia com pH em torno de 7, praticamente todo o nitrogênio presente está na forma $\text{N} - \text{NH}_4^+$.

Embora uma parcela do nitrogênio amoniacal possa ser assimilada para a formação de novas células, sua importância na remoção de nitrogênio é limitada. Por isso, em processos biológicos com remoção de nitrogênio, os fenômenos da nitrificação e desnitrificação são considerados preponderantes.

3.2.2- Processo de nitrificação

Nos últimos anos, o ciclo do nitrogênio tem recebido muita atenção por causa do seu significado ambiental no efeito estufa, na chuva ácida e na eutrofização das águas (Wijffels e Tramper 1995). Dentro desse processo, a nitrificação destaca-se como o fenômeno da oxidação do nitrogênio amoniacal para nitrato ($\text{N} - \text{NO}_3^-$) com a formação intermediária de nitrito ($\text{N} - \text{NO}_2^-$). As bactérias nitrificantes, que participam da remoção biológica do nitrogênio, constituem um grupo homogêneo de microrganismos estritamente aeróbios e quimioautotróficos. Esses organismos obtêm energia a partir da oxidação do nitrogênio amoniacal e nitrito, e utilizam como fonte de carbono, quase exclusivamente, o gás carbônico.

Dois gêneros de bactérias são apontados como responsáveis pela nitrificação: a oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito é realizada pelo gênero *Nitrosomonas*, enquanto que o gênero *Nitrobacter* oxida o nitrito até nitrato. Além desses, têm sido descritos outros gêneros de bactérias oxidadoras de íon amônio em ambientes naturais, tais como *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosovibrio*, *Nitrosolobus*, *Nitrosocystis*, *Nitrosoglea* (Bothe et al., 2000) enquanto que os gêneros *Nitrobacter*, *Nitrocystis*, *Nitrospira*, e *Nitrococcus*, *Bactoderma* e *Microderma* oxidam o nitrito até nitrato. Não foi descrito, até o momento, um organismo que possa oxidar diretamente o N-amoniacal a nitrato.

Na visão de Wijffels e Tramper (1995), embora a atividade nitrificante das bactérias heterótrofas seja mais lenta que a das autotróficas, em algumas circunstâncias, tais como em solos ácidos, a nitrificação heterotrófica pode dominar o processo. No entanto, em sistemas de tratamento de despejos líquidos, a nitrificação com bactérias autotróficas tem merecido mais atenção.

A oxidação do íon amônio para nitrito se dá em várias etapas, ainda não totalmente esclarecidas, enquanto que a oxidação do nitrito a nitrato ocorre em etapa única, conforme a expressão (3.2) (Henze et al. 1997).

As equações empíricas de nitrificação, apresentadas por Henze et al. (1997), podem ser escritas de forma simplificada por:

$$\Delta G^\circ = -270 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{NH}_4^+ - \text{N}$$

Admitindo-se que a biomassa bacteriana possa ser representada pela fórmula empírica $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$, e considerando-se a síntese celular, tem-se a expressão da conversão do nitrogênio amoniacal para nitrito:

Nesta etapa são consumidos 3,22 mg $\text{O}_2 \cdot \text{mg NH}_4^+ - \text{N}^{-1}$, 6,84 mg CaCO_3 , e gerado 0,10 g SSV.g $\text{NH}_4^+ - \text{N}^{-1}$ oxidado ou removido.

Para a nitratação, as equações empíricas podem ser representadas por:

$$\Delta G^\circ = -80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{NO}_2^- - \text{N}$$

Considerando-se a síntese celular, obtêm-se:

O consumo de oxigênio e alcalinidade nesta etapa são, respectivamente, 1,11 mg $\text{O}_2 \cdot \text{mg NO}_2^- - \text{N}^{-1}$, 0,30 mg CaCO_3 , além da geração de cerca de 0,06

gSSV.gNO₂⁻ - N⁻¹ oxidado. Estudos conduzidos por DiSpirito e Hooper (1986) apontam que células de *Nitrobacter winogradski* são capazes de utilizar o oxigênio proveniente da água, na conversão de nitrito a nitrato.

A reação global, incluindo-se oxidação e síntese durante a nitrificação, assume a seguinte forma (Horan, 1990):

Assim, a equação estequiométrica global para a nitrificação indica que para cada grama de N-amoniaco removido, tem-se:

- 0,16 g de novas células formados,
- 4,57 g de oxigênio consumidos, ou 4,33 devido ao fato de o carbono inorgânico que a bactéria assimila também atuar como agente oxidante (Henze et al. 1997).
- 0,08 g de carbono inorgânico assimilados,
- 7,14 g de alcalinidade como CaCO₃ destruídos.

Embora os parâmetros cinéticos apresentados na literatura demonstrem uma certa variabilidade, valores médios para as bactérias nitrificantes e as heterótrofas são listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Parâmetros cinéticos para Nitrosomonas, Nitrobacter e heterótrofa, à temperatura de 20°C.

Parâmetro	Unidade	Nitrosomonas	Nitrobacter	Processo Global	Heterotróficas
$\mu_{\text{máx}}$	d ⁻¹	0,6 - 0,8	0,6 - 1,0	0,6 - 0,8	4 - 8
K _{S,NH₄}	g N-NH ₄ ⁺ .m ⁻³	0,3 - 0,7	0,8 - 1,2	0,3 - 0,7	0,1 - 0,5
K _{S,O₂}	g O ₂ .m ⁻³	0,5 - 1,0	0,5 - 1,5	0,5 - 1,0	0,5 - 1,0
Y _{máx}	g SSV.g ⁽¹⁾	0,10 - 0,12	0,05 - 0,07	0,15 - 0,20	0,5 - 0,7

Fonte: Henze et al. (1997)

Obs. (1) - grama de N-nitrato formado para nitrificação e g de DBO₅ removida para heterotróficas

Constata-se que a velocidade de crescimento específica máxima para o grupo heterotrófico é cerca de 10 vezes maior que para as autótrofas.

Grady et al. (1999) apresentam valores de K_S, para as heterotróficas de 0,10 mg O₂.l⁻¹, e 0,75 mg O₂.l⁻¹ para as bactérias autótrofas.

Observa-se, normalmente, que o nitrito não permanece acumulado em grandes quantidades em sistemas biológicos de tratamento. Isso porque a velocidade máxima de crescimento para o gênero *Nitrobacter* é mais alta que para o gênero *Nitrosomonas*

(USEPA,1993). Considerando o modelo de reações em série de primeira ordem para a nitrificação em reator radial de leito fixo, Vieira (2000) obteve as constantes cinéticas aparentes para as etapas de nitrificação e nitratação, com valores iguais a $1,33 \text{ h}^{-1}$ e $63,96 \text{ h}^{-1}$, respectivamente, e velocidades de formação de nitrato cerca de 50 vezes maiores que as de formação de nitrito. O reator foi operado com tempo de detenção hidráulica de 4 h, temperatura de 25°C , concentração de OD em volta de $4,2 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$ e concentração inicial de N-amoniaco igual a $29 \text{ mgN}.\text{l}^{-1}$.

A nitrificação pode ser influenciada por vários fatores ambientais, tais como pH, alcalinidade, concentrações de N-amoniaco, oxigênio e matéria orgânica, temperatura, além de compostos inibidores como o sulfeto. Esses diferentes fatores podem ter uma ação direta na atividade enzimática e na velocidade de crescimento; ou indireta, na estrutura do biofilme, velocidades de difusão e solubilidade do oxigênio (Aesoy et al.1998b). Os autores também expõem que a redução da velocidade de nitrificação, devida à presença de matéria orgânica biodegradável, é atribuída à competição entre bactérias heterotróficas e autotróficas.

Operando um sistema combinado UASB e biofiltro aerado submerso, Gonçalves et al. (1997) atribuíram a inibição da nitrificação no biofiltro, à elevação da carga orgânica e pelo acúmulo de elevados teores de nitrito ($> 5 \text{ mgN-NO}_2^-\text{l}^{-1}$) na unidade.

A temperatura ótima para o crescimento das bactérias nitrificantes, segundo Bernes e Bliss (1983), está entre 25 e 36°C , porém a nitrificação pode ocorrer em faixas bem mais amplas. Entretanto, estudos realizados por Leenen et al. (1997) sugerem que organismos imobilizados são menos sensíveis a mudanças de temperatura do que células em suspensão. A velocidade de consumo de oxigênio de células imobilizadas de *Nitrobacter agilis* a 10°C foi cerca de 70 % da velocidade a 30°C , enquanto que dos organismos em suspensão, o percentual foi de apenas 15%.

Conforme Henze et al.(1997), a faixa de pH ótima para o processo de nitrificação está entre 8 e 9, sendo 5,8 o valor mínimo. É possível que a dependência do pH esteja ligada a formação de produtos inibidores, tais como amônia livre e ácido nítrico (HNO_2). Grady et al. (1999) sugerem que as relações entre o nitrogênio amoniaco, nitrito, pH e a atividade dos grupos de bactérias nitrificantes são muito complexas, especialmente quando as concentrações de nitrogênio são altas. Conforme visto na eq.(3.1), o pH tem influência no equilíbrio do nitrogênio amoniaco, sendo que em valores mais elevados, há aumento da fração tóxica (NH_3). Entretanto, o pH pode ser reduzido no meio pelo consumo de alcalinidade que ocorre nesta fase.

As bactérias nitrificantes são mais sensíveis a baixas concentrações de oxigênio que as bactérias heterotróficas, conforme valores de K_S apresentados por Henze et al.(1997) e Grady et al.(1999). Entretanto, os teores mínimos a serem mantidos nos tanques de aeração dependem do sistema, tamanho dos flocos, entre outros, sendo geralmente considerados em torno de $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$. Em baixas concentrações de oxigênio dissolvido, pode haver o acúmulo de nitrito e a diminuição da velocidade de crescimento das *Nitrosomonas*.

3.2.3- Processo de desnitrificação

As duas vias de redução microbiológica do nitrato são a assimilatória e a dissimilatória. A primeira resulta na formação de nitrogênio amoniacal, que é utilizado na biossíntese celular e ocorre sob condições aeróbias e anaeróbias. A quantidade de nitrogênio reduzido é proporcional aos requerimentos celulares para a produção de biomassa. Já a redução dissimilatória pode ser processada de duas maneiras: a redução do nitrato para nitrogênio amoniacal e a desnitrificação (Tiedje, 1988).

A desnitrificação é a conversão biológica de nitrato para formas mais reduzidas, tais como: nitrogênio molecular (N_2), óxido nitroso (N_2O) e óxido nítrico (NO). Participam do processo uma grande variedade de organismos facultativos, entre eles bactérias dos gêneros *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Proteus* e *Pseudomonas*. O processo é análogo ao do metabolismo aeróbio-heterotrófico, com a diferença de que, na ausência de oxigênio, as bactérias usam o nitrato como receptor de elétrons (Grady et al., 1999). Entretanto, quando oxigênio e nitrato estão presentes simultaneamente, a bactéria tem preferência pelo oxigênio, pois há maior geração de energia para as células.

Em revisão realizada por van Loosdrecht e Jetten (1998), há relatos que indicam a possibilidade de bactérias nitrificantes autotróficas atuarem como desnitrificantes, produzindo N_2O , NO ou N_2 . Entretanto, as velocidades de conversão por essa via são extremamente baixas quando comparadas às vias ditas convencionais de nitrificação e desnitrificação, não tendo papel significativo nos processos de tratamento de águas residuárias.

As reações estequiométricas de redução do nitrato são apresentadas por Eliot (1996), conforme indicadas abaixo:

Considerando-se a síntese celular, a reação empírica é:

A análise estequiométrica da reação indica que, para um grama de nitrato, teremos:

- 1,8 g de etanol consumidos;
- 0,47 g de novas células são produzidos;
- 3,57 g de alcalinidade como CaCO_3 são formados.

Baumann et al. (1997) assinalam que, uma vez iniciado, o processo de desnitrificação é estável. Entretanto, fatores como pH, presença de oxigênio e a disponibilidade de compostos de carbono e nitrogênio podem interferir.

A velocidade de desnitrificação é dependente da natureza e concentração de uma fonte de carbono. Os compostos orgânicos que podem ser utilizados para o processo de desnitrificação incluem a matéria orgânica presente nos esgotos sanitários e industriais, metanol, etanol e ácido acético (USEPA, 1993).

Pesquisas realizadas por Sousa (1996) demonstraram que o lodo de excesso de um reator UASB pode ser uma fonte externa de carbono adequada para o processo de desnitrificação mantido em coluna, tendo sido obtidas eficiências médias para a remoção de nitrogênio de 70%.

Vieira (2000) utilizou um módulo de reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) preenchido com espuma de poliuretano, previamente operado no tratamento anaeróbio de esgotos domésticos, para promover a desnitrificação. A eficiência de remoção de nitrogênio foi de 96%, sendo levantadas hipóteses de que as possíveis fontes internas de carbono foram os produtos orgânicos de excreção celular e o gás metano do reator anaeróbio.

Valores citados em Rittmann e Langeland (1985) revelam que a inibição da desnitrificação se dá com diferentes concentrações de oxigênio, dependendo do tipo de unidade, variando entre 0,1 a 0,2 mg.l^{-1} em sistemas de crescimento disperso, e entre 1,0 a 2,0 mg.l^{-1} para bactérias agregadas em biofilmes ou flocos.

Segundo Henze et al.(1997), o oxigênio inibe a desnitrificação. Entretanto, ressalta que a concentração apresentada no meio líquido pode não ser a mesma no interior do floco ou biofilme. Essa situação pode ocorrer quando o meio apresenta concentração alta de nitrato e baixa concentração de oxigênio, permitindo que o nitrato penetre mais profundamente no biofilme que o oxigênio. Se houver matéria orgânica disponível, a desnitrificação pode ocorrer; contudo, em velocidades mais baixas, devido à resistência à transferência de massa. O pH recomendado está entre 7 e 9. Entretanto, valores abaixo de 7 têm grande influência no aumento da produção de intermediários, como N_2O e NO .

3.2.4- Sistemas de remoção de nitrogênio com biomassa imobilizada

A velocidade de crescimento das bactérias nitrificantes autotróficas é baixa se comparada com as bactérias heterotróficas, conforme apresentado na Tabela 3.2, com as quais elas competem por oxigênio e espaço e, por isso, necessitam de grande tempo de retenção celular (Rittmann e Langeland, 1985 e Wijffels e Tramper, 1995). A reduzida velocidade de crescimento é devida à baixa liberação de energia obtidas na oxidação do íon amônio e nitrito (Henze et al., 1997). Para Wijffels e Tramper (1995), em sistemas de lodos ativados, tanto a disponibilidade de oxigênio quanto a baixa velocidade de crescimento são razões para que a nitrificação frequentemente não ocorra.

A introdução da tecnologia de imobilização da biomassa permite que os microrganismos permaneçam aderidos a um material suporte, dificultando o arraste para o efluente. Dessa forma, o tempo de retenção celular pode ser bem maior que o de detenção hidráulica, sem a necessidade de separação e recirculação.

Entre as principais vantagens da utilização de reatores com biomassa imobilizada, segundo Bryers e Characklis (1990), estão: i) aumento da concentração de biomassa no reator; ii) aumento das velocidades globais de conversão dos substratos, devido às altas concentrações de biomassa; iii) o reator pode ser operado independentemente da velocidade de crescimento dos microrganismos; iv) redução no volume dos reatores; v) redução na susceptibilidade a choques ou transiente, e vi) a possibilidade de eliminação dos estágios de clarificação/separação. Como desvantagens, dos reatores de biofilme fixo, aplicados aos sistemas de tratamento de esgotos, está a falta de mecanismos efetivos para controle da espessura do biofilme, o que pode contribuir para limitações à transferência de massa e obstrução do leito.

Portanto, a imobilização é um método eficiente para reter organismos com velocidades de crescimento lento, em sistemas contínuos. As células podem ser aderidas naturalmente (biofilmes) ou imobilizadas artificialmente.

Sistemas com células imobilizadas artificialmente têm sido aplicados principalmente em escala de laboratório, sob condições mais controladas, visando o entendimento dos processos e a modelação dos fenômenos. Para esse fim, são utilizadas, geralmente, culturas puras com cinética conhecida e partículas que permitem a estimativa dos coeficientes de difusão efetivos (Wijffels e Tramper, 1995).

Entre esses estudos, pode-se citar o modelo desenvolvido por de Gooijer et al. (1991), que estima os perfis de concentração de substratos e biomassa no meio suporte, além da velocidade de consumo de oxigênio pelas células de *Nitrobacter agilis* imobilizadas em carragena. Esse modelo foi validado por Wijffels et al. (1991), em um reator do tipo “airlift”, para várias concentrações de oxigênio dissolvido na fase líquida.

Posteriormente, Hunik et al. (1994a) formularam e validaram um modelo que considerava a conversão de compostos nitrogenados e o crescimento da biomassa para *Nitrosomonas europaea* e *Nitrobacter agilis* co-imobilizadas em k-carragena.

Uma estratégia para o aumento de escala de reatores contendo células imobilizadas nitrificantes foi proposta por Hunik et al. (1994b). Foram utilizadas *Nitrosomonas europaea* e *Nitrobacter agilis* imobilizadas em k-carragena. Neste trabalho, os autores identificaram, inicialmente, os mecanismos de transporte e conversão envolvidos no processo e atribuíram uma característica de tempo associada a cada etapa. A comparação das características de tempo, para cada mecanismo de transporte e conversão das substâncias envolvidas, revelou a etapa que limitava o processo, nesse caso, o transporte do oxigênio.

Os trabalhos citados anteriormente demonstram que, com a imobilização dos microrganismos, a capacidade de nitrificação se mantém.

Em escala real, a preferência é dada aos sistemas naturais de imobilização dos organismos, que, além dos filtros percoladores e os biodiscos, passaram a incluir diversos tipos de reatores com leito suporte fixo ou móvel. Os processos com leitos móveis possuem meio suporte em permanente movimento, tendo força motriz de origem hidráulica ou mecânica. Utilizam, geralmente, material de altíssima superfície específica para a adesão da biomassa, podendo ser grãos de reduzido diâmetro (0,2 a 2 mm) ou material de grande porosidade (esponjas). Altas concentrações de biomassa são atingidas nestes processos ($>20 \text{ kgSST.m}^{-3}$), resultando numa elevada capacidade de

depuração. Entre algumas das principais unidades com biomassa fixa, utilizadas no pós-tratamento, estão os filtros biológicos percoladores, biodiscos, biofiltros submersos aerados e reator radial de leito fixo.

As vantagens da utilização de bactérias imobilizadas são relatadas por Takizawa et al. (1996). Segundo os autores, os processos de remoção de nitrogênio, para serem eficientes, requerem volumes maiores que os dos lodos ativados convencionais, que removem apenas material orgânico de esgotos sanitários. O tempo de detenção hidráulica pôde ser reduzido de 16 h para a faixa de 6 h a 8 h, mantendo-se a mesma eficiência de remoção de nitrogênio de aproximadamente 70%, por meio da adição de "pellets" com bactérias imobilizadas no reator aeróbio. Estudos posteriores comprovaram as vantagens da introdução de "pellets" com bactérias imobilizadas também no reator anóxico, no qual a eficiência de remoção do nitrogênio foi de 73%, contra 65% no reator sem bactérias imobilizadas. Os autores concluíram que a adição de bactérias imobilizadas acelera o tratamento, resultando em reatores mais compactos.

Campos (1989) conduziu estudos em uma instalação piloto constituída por três reatores em série, sendo um reator anaeróbio de leito fluidizado, um reator anóxico de leito fixo e um reator aeróbio de leito fluidizado, objetivando verificar a remoção de matéria orgânica e nitrogênio. O trabalho foi desenvolvido em sete fases, variando-se a constituição do substrato e as condições operacionais do sistema (vazão afluente e taxas de recirculação). A introdução de oxigênio foi realizada, inicialmente, por meio de câmara de saturação ligada ao sistema de recirculação e, em seguida, também pela injeção direta de ar em quatro pontos ao longo do reator aeróbio. As eficiências de remoção de DQO bruta no sistema variaram entre 91,7 e 98,0%, e a conversão de NTK entre 61,0 e 78,3%. A máxima remoção de nitrogênio no sistema foi de 74,6%. O autor constatou que, quando a relação DQO/N-amoniacoal cresceu de 1,82 até 12,76, houve uma intensa queda na carga volumétrica de N-amoniacoal removida.

A utilização de biofiltros aerados submersos para pós-tratamento de efluentes de reatores UASB, utilizado no tratamento de esgotos domésticos, foi estudada por Gonçalves et al. (1997), Gonçalves et al. (1998a) e Gonçalves et al. (1998b), com o objetivo principal de remoção da matéria orgânica. O meio granular era composto por esferas de poliestireno com diâmetro efetivo de 3 mm, superfície específica de $1200 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$, porosidade de 33% e peso específico de $40 \text{ kg}.\text{m}^{-3}$. O ar era injetado na base do biofiltro. As eficiências de conversão para o NTK no biofiltro foram de 26%, 17% e 15%, quando os tempos de detenção hidráulica foram de 14 min, 10 min e 6,6 min,

respectivamente, e o UASB operado a TDH variando entre 4 e 8 horas. Quando o biofiltro aerado submerso foi utilizado após um sistema de lagoas facultativas, Gonçalves e Oliveira (1996) verificaram eficiências médias de conversão do N-amoniaco da ordem de 86%, para cargas volumétricas de $0,7 \text{ kg N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}$. Segundo os autores, podem-se obter efluentes com menos de 1 mg.l^{-1} de N-NH_4^+ desde que haja alcalinidade disponível. O biofiltro foi alimentado com uma mistura de 33% de esgoto doméstico e 66% do efluente das lagoas facultativas.

Vieira (2000) desenvolveu uma configuração de sistema misto aeróbio-anóxico de leito fixo para a remoção de nitrogênio de esgoto pré-tratado em reator anaeróbio. O sistema em escala-piloto era composto por dois reatores sequencialmente dispostos, com biomassa imobilizada em suporte poroso, constituído por matrizes cúbicas de espuma de poliuretano. A nitrificação ocorria em um reator aeróbio radial de leito fixo (RAIB) e a desnitrificação em unidade anóxica horizontal de leito fixo (RAHLFa). O RAIB foi operado com tempos de detenção de 7 h, 4 h e 3 h, e o RAHLFa com valores iguais a 5,6 e 4,0 horas. Os principais resultados globais obtidos são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3- Resultados globais obtidos em sistema misto (anaeróbio-aeróbio-anóxico) no tratamento de esgoto sanitário.

Parâmetro	Afluente	Anaeróbio (RAHLF)	Nitrificação (RAIB)	Desnitrificação (RAHLFa)	Eficiência global (%)
TDH (h)	---	4,3	4	5,6	---
X (gSSV.l ⁻¹)	---	12,51	9,14	19,66	
SSV (mgSSV.l ⁻¹)	66	27	3	4	94
pH	7,32	7,21	5,58	7,10	---
DQOnf (mgO ₂ .l ⁻¹)	365	132	37	35	90
AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	124	163	Nd	57	---
AVT (mgHAc.l ⁻¹)	49	21	13	13	73
N-amon (mgN.l ⁻¹)	20	37	2	2	90
N-org (mgN.l ⁻¹)	26	4	9	11	58
N-NO ₃ ⁻ (mgN.l ⁻¹)	0,3	1,2	28,7	1,1	---
N-NO ₂ ⁻ (mgN.l ⁻¹)	Nd	0,01	0,06	0,07	---
N ₂ * (mg.l ⁻¹)	---	---	---	26	---

*Obtido pela relação estequiométrica.

Fonte: Vieira (2000).

De acordo com a pesquisadora, as eficiências médias de remoção de nitrogênio amoniacal foram de 95%, enquanto que a eficiência de nitrificação alcançou valor igual

a 96%. A espuma de poliuretano do reator aeróbio foi rapidamente colonizada (3 semanas), mesmo sem a adição de inóculo.

3.2.5- Nitrificação e desnitrificação em um único reator

Os processos biológicos convencionais para a remoção de nitrogênio incluem várias etapas, com diferentes concentrações de oxigênio, que podem ser obtidas em distintos reatores ou numa mesma unidade. Considerando-se condições ambientais favoráveis, a ocorrência da nitrificação e da desnitrificação pode ser observada em um único reator desde que se possam manter no espaço e/ou no tempo, uma fase aeróbia e uma fase anóxica.

A esse respeito, Sedlak (1991) comenta que a concentração de oxigênio na massa líquida nem sempre é a mesma no interior do floco, devido às limitações à transferência de massa. Em sistemas de leito fixo, uma zona anaeróbia pode ser formada na área central do biofilme onde acontece a desnitrificação, sendo que a camada superficial em contato com o oxigênio da massa líquida favorece a nitrificação. Utilizando material suporte SiporaxTM, com diâmetro de 15 mm e tamanhos de poros variando na faixa de 60 a 300 μm , Menoud et al. (1999) operaram um reator de leito fixo alimentado com esgoto sintético, e observaram que ocorreu nitrificação e desnitrificação simultânea mesmo quando foram medidas concentrações de OD de 2 $\text{mgO}_2.\text{l}^{-1}$ no efluente. Os resultados comprovaram que a desnitrificação ocorreu dentro dos poros do meio suporte. Da mesma forma, van Loosdrecht e Jetten (1998) destacam que, além das limitações de difusão do oxigênio dentro do floco ou biofilme, os reatores podem ser operados de forma que algumas áreas não recebam aeração suficiente. Para os autores, flocos com tamanho de 0,15 mm são suficientes para uma substancial desnitrificação em processos convencionais de lodos ativados, enquanto que, em filmes fixos, bastam espessuras de biofilme de 0,10 mm.

Entretanto, Tartakovsky et al. (1996) demonstraram que o comportamento dos processos de nitrificação e desnitrificação por meio de células imobilizadas em alginato de cálcio não apresentou diferenças significativas para os casos em que as culturas estavam distribuídas uniformemente no material suporte, ou quando os organismos nitrificantes e desnitrificantes foram segregados na parte externa e interna do "pellet", respectivamente.

Estudos em bancada e escala real confirmam a possibilidade da ocorrência de nitrificação e desnitrificação em um único reator, essencialmente por meio do controle da concentração de oxigênio dissolvido.

Valos de oxidação, operados em escala real com baixas concentrações de oxigênio dissolvido, foram pesquisados por Rittmann e Langeland (1985) tendo sido verificado que a desnitrificação foi possível em todas as regiões dos reatores. Segundo os autores, isso se deveu à formação de microzonas anaeróbias dentro dos flocos. O principal parâmetro de controle foi a velocidade de transferência de oxigênio, que possibilitava manter concentrações de oxigênio dissolvido entre 0,1 e 0,5 mg O₂.l⁻¹.

Por outro lado, Hao et al. (1996) e Hao et al. (1997) desenvolveram pesquisas em um valo de oxidação, objetivando melhorar o processo de desnitrificação por meio da formação de uma zona aerada e outra anaeróbia ao longo do reator. Entretanto, sem um controle rigoroso da concentração de oxigênio dissolvido, verificaram que a zona anaeróbia ocasionalmente deixava de existir, conferindo grande instabilidade ao processo. Além disso, a alta diluição da fonte de carbono no reator foi também apontada como um fator limitante.

Kotlar et al. (1996) fizeram a investigação em dois sistemas operados em batelada, ambos contendo culturas mistas de organismos nitrificantes e desnitrificantes imobilizadas homogeneamente em alginato. O primeiro reator foi operado sob condições nitrificantes (sem fonte de carbono) e, no segundo, foi realizada adição de etanol, para promover a desnitrificação. Os autores verificaram que a conversão do nitrogênio amoniacal no sistema que combinava nitrificação e desnitrificação foi mais alta do que no processo unicamente nitrificante e sugeriram que os resultados se devem as interações mutualísticas entre os organismos.

Roš e Vrtovsek (1998) desenvolveram um reator que combinava uma zona anaeróbia para a acidificação do efluente de uma indústria farmacêutica, seguida de uma zona anóxica e outra aeróbia, preenchidas com anéis de plástico onde ocorria a desnitrificação e nitrificação. O efluente da zona aeróbia era reciclado para o início da zona anóxica. Durante a operação, o reator apresentou baixa produção de lodo e, devido ao alto índice de vazios no meio suporte, problemas de obstrução não foram verificados. Concluíram que a nitrificação depende da concentração de oxigênio dissolvido e das condições hidrodinâmicas no reator, podendo ser expressa por uma transição entre reação de primeira ordem e ordem 0,5 para baixas concentrações de nitrogênio amoniacal, e ordem zero para concentrações mais elevadas. Por outro lado, a velocidade

de desnitrificação era uma equação de ordem 0,5 para concentrações de nitrato entre 1,5 a 50 mg.l⁻¹, quando uma fonte de carbono estava em excesso. A eficiência de remoção do nitrato foi controlada pela vazão de recirculação entre a zona aeróbia e anóxica.

A ocorrência simultânea de nitrificação e desnitrificação foi investigada por Sem e Dentel (1998) em um reator com leito fluidificado, contendo areia como meio suporte. O oxigênio era introduzido na parcela do efluente que era recirculada, de modo que se obtivesse um ambiente aerado no fundo do reator onde ocorria a nitrificação e, com o consumo do oxigênio durante o escoamento ascendente, uma zona anóxica se formava no topo, onde acontecia a desnitrificação. A dificuldade operacional de se ter um controle rigoroso da concentração de oxigênio dissolvido no topo do reator foi um dos pontos que contribuíram para a instabilidade do processo. O principal mecanismo responsável pela simultânea nitrificação e desnitrificação no reator foi a estratificação vertical das populações ativas.

No caso de as concentrações de oxigênio variarem no tempo, como ocorre nos reatores com aeração intermitente, as etapas aeróbia e anóxica acontecem de maneira sequencial. Realizando experimentos em reator sequencial em batelada, Prochana e Keller (1999) verificaram que os principais fatores que afetam a simultânea nitrificação e desnitrificação nesses sistemas foram a presença de uma fonte de carbono, a concentração de OD e o tamanho dos flocos. Cybis e Pickbrenner (2000) conduziram experimentos em sistemas de reatores sequenciais em batelada, alimentados com esgoto sintético pré-tratado anaerobiamente com ciclos de 12 horas. As eficiências para a nitrificação foram superiores a 80%, enquanto que a desnitrificação não foi satisfatória, devido aos baixos teores de DQO solúvel. Torres (2000) operou sistema de tratamento composto de reator UASB e reator sequencial em batelada aeróbio (RSB), que tratava esgoto sanitário, e verificou que a remoção de nutrientes ocorreu principalmente no RSB, com eficiências de remoção superiores a 79% para o NTK, e tempo de aeração mínimo de 4 h. A remoção de fosfato chegou a 72% e ocorreu para tempo de aeração de 2 horas, entretanto, nessa condição operacional, a remoção de nitrogênio foi reduzida para 64% e 72%, para NTK e Namoniacal, respectivamente. A autora concluiu que a concentração crítica de OD e o tempo de aeração, foram parâmetros importantes no controle do processo aeróbio.

van de Graff et al. (1995) descreveram a oxidação anaeróbia da amônia (ANAMMOX), em que as bactérias utilizam o nitrogênio amoniacal como doador de elétrons para a redução do nitrato (ou nitrito) em um mesmo reator. Jetten et al.(1999)

reportam a possibilidade de aplicação desse processo em efluentes com altas concentrações de nitrogênio amoniacal, associado a uma fonte de nitrito ou nitrato.

Tem sido apresentado na literatura (Hooijmans et al., 1990 e Gupta, 1997), a possibilidade de organismos, tais como *Thiosphaera pantotropha*, promoverem, simultaneamente, a nitrificação heterotrófica e a desnitrificação aeróbia em um mesmo ambiente. Esses organismos podem converter o nitrogênio amoniacal diretamente a N_2 , principalmente em baixa concentração de OD e alta carga orgânica.

3.3-Transferência de massa em reatores aeróbios heterogêneos - Fundamentos

Os reatores aeróbios contendo biomassa imobilizada se constituem em sistemas de grande complexidade, em que se inter-relacionam diversos fatores e condições. Wijffels e Tramper (1995) destacam que "os sistemas de biofilmes são o resultado da combinação de diversos fatores, tais como, crescimento das bactérias, consumo de substrato, adesão ao material suporte, transferência de massa interna e externa de substratos e produtos, morte das células, perda de células por erosão, estrutura do material suporte, competição entre as espécies e efeito de predadores. Todos esses fatores têm papel significativo na capacidade global do biofilme. Além disso, condições do processo, tais como, concentração de substrato, temperatura, pH, turbulência, entre outras, irão influenciar diferentemente os fatores citados".

O entendimento dos aspectos considerados relevantes pode ser realizado por meio de modelos que representem de forma simplificada os principais fenômenos envolvidos. A avaliação dos coeficientes de transferência de massa gás-líquido (K_{La}), líquido-sólido (k_s), difusividade efetiva do oxigênio no biofilme (D_e) e a velocidade cinética intrínseca de consumo de oxigênio (k_o) permitem caracterizar o sistema.

3.3.1- Agitação e aeração

As principais finalidades da aeração e agitação em sistemas biológicos aeróbios são o suprimento adequado de oxigênio para os microrganismos e a homogeneização do meio e, conseqüentemente, o aumento da velocidade de transferência de massa (Aiba, 1971).

Entende-se por transferência de massa, em um sistema que contém dois ou mais componentes cujas concentrações variam de um ponto para outro, a tendência de

transporte de substâncias das regiões de altas concentrações para as de baixa, minimizando-se as diferenças.

A transferência de oxigênio em biorreatores pode ser conseguida por meio da dispersão do gás no meio líquido. Esse processo pode ser acelerado com a aplicação de potência na massa líquida do reator, mediante recirculação do líquido, compressão do gás ou agitação interna (Atkinson e Mavituna, 1991).

Nos reatores em que não há agitação mecânica, a introdução de ar é responsável pela aeração e a mistura no sistema. Expressão apresentada em Chisti (1989), eq. (3.11), e recomendada para reatores de coluna (torre), considera que a potência introduzida no sistema origina-se de duas fontes: i) da expansão isotérmica da corrente de gás através da coluna, e ii) da energia cinética do gás injetado no reator (Anexo A.1). Segundo o autor, a contribuição da segunda fonte pode ser desconsiderada, por ser estimada em menos de 1,5% da potência introduzida.

$$P = Q_m \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_b}{p_t} \quad (3.11)$$

em que p_b e p_t representam a pressão no fundo e no topo do reator, respectivamente.

Uma forma alternativa de representar a potência introduzida por volume unitário de reator é:

$$\frac{P}{V} = \rho_L \cdot g \cdot V_s \quad (3.12)$$

sendo P/V a potência aplicada por unidade de volume ($W \cdot m^{-3}$), ρ_L a densidade do líquido, e V_s a velocidade superficial do ar ($m \cdot s^{-1}$).

A potência aplicada é, freqüentemente, usada para correlacionar parâmetros hidrodinâmicos e de transferência de massa, por exemplo, o coeficiente global de transferência de massa.

3.3.2- Principais etapas de transferência de massa em reatores de leito fixo

Em processos que utilizam células imobilizadas, é importante a quantificação das limitações à transferência de massa para que se possam projetar reatores que

apresentem melhor desempenho. Esse desempenho está diretamente relacionado com a minimização dessas limitações, pois a velocidade global de reação nesses sistemas heterogêneos pode ser reduzida devido a resistência à transferência de massa entre as fases (Zaiat, 1996).

Em muitos sistemas aeróbios, a velocidade de transferência de oxigênio para as células é um dos fatores limitantes, o qual determina a velocidade de conversão biológica. A disponibilidade de oxigênio para os microrganismos depende da solubilidade e da transferência de massa, bem como da velocidade com que o oxigênio dissolvido é utilizado (Kargi e Moo-Young, 1985).

Hunik et al. (1994a), estudando o processo de nitrificação em células imobilizadas em gel, com crescimento não homogêneo, apontam que estão envolvidos mecanismos de transporte de oxigênio e nitrogênio amoniacal (O_2 e $N-NH_4^+$), de intermediários ($N-NO_2^-$) e produto final ($N-NO_3^-$). Esses mecanismos envolvem as seguintes etapas:

- transferência do oxigênio da fase gasosa para o meio líquido;
- transferência do oxigênio, do nitrogênio amoniacal e do nitrato da fase líquida para o suporte de gel;
- transferência dentro da matriz do oxigênio, do nitrogênio amoniacal e do nitrito;
- e transferência do produto intermediário ($N-NO_2^-$) e do produto final ($N-NO_3^-$) para o meio líquido.

Os autores concluíram, nesse caso, que a nitrificação com células imobilizadas foi controlada, principalmente, pela velocidade de transferência do oxigênio.

Uma relação empírica simplificada foi proposta por Frank- Kamenetskii (1969)² apud Characklis et al.(1990) para prever quando o nitrogênio amoniacal ou o oxigênio é o elemento limitante em biofilmes (eq.3.13):

$$K = \frac{D_o \cdot v_n \cdot M_n \cdot S_o}{D_n \cdot v_o \cdot M_o \cdot S_n} \quad (3.13)$$

Na equação (3.13), K é um número adimensional, D, v, M e S correspondem, respectivamente, à difusividade, ao coeficiente estequiométrico, ao peso molecular e às concentrações de nitrogênio amoniacal (n) e de oxigênio (o). Considerando-se que

² Frank-Kamenetskii, D.A.(1969) Diffusion and heat transfer in chemical kinetics, Penum, New York

$D_o/D_n = 1,43$ e que, pela estequiometria, (v_o/v_n) igual a $4,33 \text{ g O}_2.\text{g N} - \text{NH}_4^+$, resultou que apenas para concentrações de nitrogênio amoniacal inferiores a um terço da concentração de oxigênio dissolvido ($K>1$) o processo seria limitado pela falta do íon amônio.

Segundo Chisti (1989), o oxigênio, por ser pouco solúvel em água, torna-se frequentemente o fator limitante em processos aeróbios.

As principais etapas de transporte de oxigênio são ilustradas na Figura 3.1, na qual se identificam oito possíveis estruturas resistivas à transferência de massa, conforme relatado em Bailey e Ollis (1986), Chisti (1989) e Blanch e Clark (1996).

As resistências consideradas nos sistemas trifásicos estão:

- 1 - no filme gasoso dentro da bolha, entre o seio do gás na bolha e a interface gás-líquido;
- 2 - na interface gás-líquido;
- 3 - no filme líquido próximo à interface gás-líquido, entre essa interface e o meio líquido;
- 4 - no meio líquido;
- 5 - no filme entre o meio líquido e a interface líquido-sólido (resistência externa);
- 6 - na interface líquido-sólido;
- 7 - na fase sólida (resistência interna);
- 8 - nos sítios de reação bioquímica (dentro dos microrganismos).

Figura 3.1- Diagrama esquemático das etapas de transporte de oxigênio desde a bolha de ar até o interior da célula. Fonte: adaptado de Bailey e Ollis (1986) e Hunik et al. (1984).

A magnitude relativa dessas resistências depende da hidrodinâmica da bolha de gás, da solubilidade do oxigênio, da temperatura, da atividade celular, da composição da solução e de fenômenos interfaciais, entre outros (Bailey e Ollis, 1986).

3.3.2.1- Transferência de oxigênio gás-líquido

As bases fundamentais para o entendimento dos fenômenos de transferência de gases na interface ar-água foram propostas no início do século passado, com a contribuição de vários pesquisadores, entre eles Nernst (1904)⁴ apud Gulliver (1991), que lançou a hipótese da existência de um filme estacionário na superfície do líquido quando em contato com um gás.

Posteriormente, por meio de experimentos nos quais uma bolha de ar migrava para os extremos de um tubo de vidro contendo água pré-deaerada, Adeney e Becker (1919)⁵ apud. Momesso (1996) propuseram uma forma matemática básica que descreve a velocidade com que gases pouco solúveis se dissolvem na água. Segundo esse modelo, a velocidade de transferência gasosa por unidade de área normal ao fluxo é diretamente proporcional à diferença entre a concentração de saturação e a concentração de gás dissolvido:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = K_L \cdot (C^* - C_L) \quad (3.14)$$

em que:

J = Fluxo de massa ou velocidade de transferência por unidade de área; $[M].[L]^{-2}.[T]^{-1}$

A = Área de interface gás-líquido para transferência de massa; $[L]^2$

m = Massa de gás dissolvido, $[M]$

t = Tempo, $[T]$

C^* = Concentração de saturação do líquido com o gás, $[M].[L]^{-3}$

C_L = Concentração do gás dissolvido no seio líquido, $[M].[L]^{-3}$

K_L = Coeficiente global de transferência gasosa, $[L].[T]^{-1}$

⁴ NERNST, W.(1904) *Theorie der reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen systemen. zeitschrift für physikalische chemie*, Vol. 47:52-55

⁵ ADENEY, W.E.; BECKER, H.G. (1919) The determination of the rate of solution of atmosfera nitrogen and oxigen by water. Part I. *Philosophical Magazine*. S.G., 38(225): p. 317-337, Sept.

Atualmente, várias teorias conceituais procuram descrever os fenômenos de troca entre gás e líquido junto à interface, destacando-se a Teoria dos Dois Filmes de Lewis e Whitman (Lewis e Whitman, 1924), a Teoria da Penetração (Higbie, 1935)⁶, a Teoria da Renovação Superficial (Danckwerts, 1951)⁷ apud Gulliver (1991) e a Teoria de Altas Agitações (Kishinevsky e Serebrinasky, 1955)⁸ apud Schulz (1989).

De acordo com Metcalf e Eddy (1991), "a teoria dos dois filmes é a mais simples e a mais utilizada e, em pelo menos 95% das situações encontradas, os resultados obtidos são essencialmente os mesmos que aqueles verificados por meio de teorias mais complexas", sendo por isso, apresentada com mais detalhes.

A teoria dos dois filmes, como hoje é conhecida, foi apresentada por Lewis e Whitman (1924) e constituiu-se numa síntese das descobertas realizadas por vários pesquisadores dessa época.

Nesse modelo, a interface gás-líquido é visualizada como sendo composta de dois filmes, um situado na fase gasosa e o outro na fase líquida, os quais atuam como estruturas restritivas às trocas entre gás e líquido. As massas líquida e gasosa externas aos filmes são consideradas completamente misturadas, o que torna os gradientes de concentração desprezíveis nessas fases. Por outro lado, os filmes são praticamente livres de correntes de convecção e, conseqüentemente, a transferência de soluto através deles se dá por difusão molecular (Lewis e Whitman, 1924).

Os autores consideraram que a difusão através do filme gasoso ocorre a uma velocidade proporcional à diferença entre as concentrações (ou pressões parciais) do soluto na interface e no seio da fase gasosa, e a difusão pelo filme líquido é igualmente controlada pela diferença entre a concentração do gás na interface e no meio líquido.

Como os filmes superficiais são considerados muito finos, a quantidade de soluto contida neles é desprezível se comparada com a quantidade que se difunde através deles. Assim, todo o soluto que passa através de um filme é, praticamente, o mesmo que passa pelo outro, e os dois filmes podem ser considerados como duas resistências em série.

⁶ HIGBIE R. (1935) On the adsorption of a pure gas into a still liquid during short period of exposure. *Transactions, American Institute of Chemical Engineers*, Vol. 31: 365-390.

⁷ DANCKWERTS, P.V. (1951) Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Industrial and Engineering Chemistry*, 43(6): 1460-1467; June.

⁸ KISHINEVSKY, M.K.H., SEREBRINASKY, V.T. (1955) The mechanism of mass transfer at the gas-liquid interface with vigorous stirring. *Journal Applied Chemistry, U.S.S.R.*, 29: 29-33.

Lewis e Whitman (1924) consideraram que o perfil de concentração no interior dos filmes é linear e admitiram ainda a existência de um equilíbrio instantâneo na interface gás-líquido entre a pressão parcial (P_I) e a concentração (C_I) do gás.

Para Brunello e Concone (1986), a hipótese da existência de equilíbrio na interface entre a pressão parcial e a concentração do gás é verdadeira, exceto nos casos de trocas extremamente intensas ou de acúmulo de partículas sólidas na interface.

Admitindo-se as considerações feitas por Lewis e Whitman (1924), podem-se obter relações para o fluxo de massa através da fase gasosa, eq.(3.15), e fase líquida, eq.(3.16), conforme apresentado a seguir:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k_G \cdot (P_G - P_I) \cdot H \quad (3.15)$$

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k_L \cdot (C_I - C_L) \cdot H \quad (3.16)$$

As eq.(3.15) e (3.16) não têm muita aplicação prática, uma vez que a concentração (C_I) e a pressão parcial (P_I), na interface, são de difícil mensuração. Por conveniência, então, são empregados coeficientes globais de transferência de massa, baseados na diferença entre a pressão parcial no meio gasoso (P_G) e a concentração no meio líquido (C_L). A relação entre os coeficientes globais e os coeficientes individuais em cada fase pode ser obtida quando a relação de equilíbrio é linear, isto é, quando as concentrações são baixas e seguem a lei de Henry.

Assim, as concentrações podem ser relacionadas nas fases gasosa e líquida da seguinte forma:

$$P_G = H \cdot C^* \quad (3.17)$$

$$P^* = H \cdot C_L \quad (3.18)$$

$$P_I = H \cdot C_I \quad (3.19)$$

Nessas expressões, C^* é a concentração de oxigênio dissolvido na massa líquida em equilíbrio com a pressão parcial P_G , e P^* é a pressão parcial de oxigênio numa mistura gasosa em equilíbrio com uma fase líquida que possui concentração de oxigênio igual a C_L .

Dessa forma, substituindo-se as eq.(3.17) e (3.19) na eq.(3.15) e igualando-se com a eq.(3.16), tem-se:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k_G \cdot H(C^* - C_I) = k_L(C_I - C_L) \quad (3.20)$$

de onde a concentração na interface pode ser explicitada:

$$C_I = \frac{k_G \cdot H \cdot C^* + k_L \cdot C_L}{k_L + k_G \cdot H} \quad (3.21)$$

Utilizando-se o valor de C_I da eq.(3.21) na eq.(3.20), obtém-se a equação que correlaciona os coeficientes de transferência individuais com o coeficiente de transferência global referente à fase líquida:

$$K_L = \frac{1}{\frac{1}{Hk_G} + \frac{1}{k_L}} \quad (3.22)$$

$$J = K_L(C^* - C_L) \quad (3.23)$$

Por um procedimento semelhante, chega-se à equação que expressa a relação entre a resistência global, referenciada com a fase gasosa, e as individuais de acordo com:

$$K_G = \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L}} \quad (3.24)$$

$$J = K_G(C^* - C_L) \quad (3.25)$$

Para gases que apresentam baixa solubilidade, como o oxigênio, os valores de H são relativamente grandes (aproximadamente 32). Então, da eq.(3.22) pode-se verificar

que $K_L \approx k_L$. Isso significa que praticamente toda a resistência à transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida se deve ao filme estacionário do lado líquido.

Substituindo-se dm/dt por $d(V.C_L)/dt$, sendo V o volume relativo ao líquido, a eq.(3.16) pode ser reescrita como:

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L \cdot \frac{A}{V} (C^* - C_L) = K_L a (C^* - C_L) \quad (3.26)$$

Nessa expressão, " a " é a área interfacial gás-líquido por unidade de volume líquido $[L]^{-1}$, e $K_L a$ é o coeficiente volumétrico global de transferência de massa $[T]^{-1}$.

3.3.2.2- Transferência de oxigênio líquido-sólido

Para um reator totalmente misturado, a concentração média de oxigênio na fase líquida (C_L) pode ser tomada como constante, não havendo, inicialmente, gradientes de concentração no seio da massa. Devido ao consumo contínuo de oxigênio na superfície da fase sólida, a sua concentração será menor do que na fase líquida, devendo, por isso, ser transportado para a interface líquido-sólido por processos difusivos e advectivos.

Admitindo-se que a variação na concentração de oxigênio ocorra apenas no filme líquido estagnado próximo à superfície sólida, a velocidade de transferência de massa do meio líquido para a superfície do biofilme (N_S) é definida como:

$$N_S = k_S (C_L - C_S) \quad (3.27)$$

Nessa expressão, C_L e C_S representam as concentrações da substância na fase líquida e na interface sólido-líquido, respectivamente. O coeficiente de transferência de massa na fase líquida (k_S) é uma constante de proporcionalidade que incorpora todos os efeitos de transferência de massa advectivos e difusivos. Esse coeficiente depende das propriedades do meio (tais como, viscosidade, densidade), da difusividade da substância no líquido, da natureza da turbulência que pode ser representada, em parte, pela velocidade do fluido e das características geométricas da biopartícula (Grady e Lim, 1980).

Em reatores que contêm células imobilizadas em leito fixo, o aumento da velocidade superficial do líquido pode provocar a diminuição da camada estagnada ao

redor do biocatalizador e tornar menor o gradiente de concentração entre a interface sólido-líquido e o meio líquido. Nesse caso, ocorrem uma redução da resistência externa à transferência de massa, o aumento do valor de k_s e da velocidade de transferência do oxigênio na fase líquida (Atkinson e Mavituna, 1991).

Os valores de k_s são geralmente correlacionados às propriedades físicas do meio, à velocidade superficial do líquido e às características geométricas das biopartículas. Essas correlações associam o coeficiente k_s ao número de Sherwood (Sh) em função do número de Schmit (Sc) e número de Reynolds da partícula.

A literatura apresenta inúmeras correlações que são utilizadas para estimar o valor de k_s . Nesse trabalho, será utilizada a correlação apresentada em Perry e Chilton (1985), válida tanto para sistemas gás-líquido como líquido-sólido, a qual cobre reatores de leito fixo e fluidizado, dentro de uma larga faixa de números de Schmidt (0,6 a 1.400).

Para Re_p^{**} variando de 0 a 30, a expressão é:

$$J_D = 5,7.(Re_p^{**})^{-0,78} \quad (3.28)$$

Para Re_p^{**} entre 30 e 10000, a expressão proposta é:

$$J_D = 177.(Re_p^{**})^{-0,44} \quad (3.29)$$

Nessas expressões, Re_p^{**} é o número de Reynolds modificado e J_D é o fator de Colburn para transferência de massa, definidos como:

$$Re_p^{**} = \frac{v_s \cdot \rho_L \cdot d_p}{(1 - \epsilon) \mu_L} \quad (3.30)$$

e

$$J_D = Sh.(Sc)^{-1/3} . (Re_p)^{-1} \quad (3.31)$$

sendo:

$$Sh = \frac{k_s \cdot d_p}{D_L} \quad (3.32)$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \quad (3.33)$$

$$Re_p = \frac{v_s \cdot \rho_L \cdot d_p}{\mu_L} \quad (3.34)$$

Nessas expressões, k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, d_p é o diâmetro da biopartícula, D_L é a difusividade do oxigênio na fase líquida, μ_L é a viscosidade do líquido, ρ_L é a densidade do líquido, v_s é a velocidade superficial de líquido considerada a área da seção líquida do reator e ε é a porosidade do leito.

Outras correlações podem ser encontradas, por exemplo, em Weber e DiGiano (1996), e estão apresentadas à seguir:

$$Sh = (2 + 0,644 \cdot Sc^{0,333} \cdot Re^{0,5}) \cdot [1 + 1,5(1 - \varepsilon_B)] \quad Re < 100 \quad (3.35)$$

$$Sh = 2,4 \cdot \varepsilon_B \cdot Sc^{0,42} \cdot Re^{0,34} \quad 0,08 < Re < 125 \text{ e } 150 < Sc < 1300 \quad (3.36)$$

$$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon_B} \cdot Sc^{0,33} \cdot Re^{0,33} \quad 0,0016 < Re < 55 \text{ e } 950 < Sc < 70.000 \quad (3.37)$$

3.3.2.3- Transferência de oxigênio intraparticular

A resistência ao transporte do oxigênio da interface líquido-sólido até os microrganismos consumidores imobilizados em uma matriz porosa é denominada resistência interna.

A maioria dos modelos existentes, denominados de difusão-reação, descreve esse processo de transporte fundamentando-se nas leis de difusão de Fick e nas cinéticas de reação de ordem zero, primeira ordem ou nas equações do tipo Monod. Considera-se que as células estão distribuídas uniformemente em biofilme com espessura constante e que o substrato só pode chegar aos microrganismos por processo de difusão, que é caracterizado por expressão análoga à lei de Fick.

Dessa forma, a difusão intraparticular em sistemas biológicos é importante principalmente nos casos em que os catalisadores (células ou enzimas) são imobilizados no interior de uma matriz porosa (Kargi e Moo-Young, 1985). As complexas

características geométricas dessas matrizes, com mudanças freqüentes do tamanho, forma e direção dos poros, são alguns dos fatores que geralmente não permitem a utilização do coeficiente de difusão na fase líquida (Blanch e Clark, 1996). Por isso, a difusão intraparticular é afetada pelas características do suporte, tais como porosidade e tortuosidade, que freqüentemente levam a um valor inferior à difusão em meio líquido (Bailey e Ollis, 1986).

Uma maneira usual de descrever o transporte difusivo através de um catalisador é a introdução do termo coeficiente de difusividade efetiva (D_e):

$$N_i = -D_e \frac{dC}{dr} \quad (3.38)$$

Segundo Cremasco (1998), a opção de se utilizar somente a primeira lei de Fick é devida ao fato de se procurar sintetizar todos os mecanismos de transferência de massa que ocorrem no interior do sólido no coeficiente efetivo de difusão.

Na Tabela 3.4, são apresentados alguns valores de coeficientes de difusividade efetiva.

Tabela 3.4- Coeficientes de difusividade efetiva para nitrogênio amoniacal e oxigênio.

Espécie	Biomassa	D_e ($\times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Oxigênio	Biofilme	1,5 ⁽¹⁾
		1,23 ⁽²⁾
N-amoniacal	Floco	2,1 ⁽¹⁾
	Biofilme	1,3 ⁽¹⁾
Nitrato	Biofilme	1,00 ⁽²⁾
		1,4 ⁽¹⁾
Nitrito	Biofilme	0,97 ⁽²⁾
		0,98 ⁽²⁾
DQO(glicose)	Biofilme	0,36 ⁽²⁾
Bicarbonato	Biofilme	0,61 ⁽²⁾

Fonte: ⁽¹⁾Christensen e Characklis,(1990), ⁽²⁾ Henze et al.(1997).

Muitas vezes, o coeficiente de difusão efetivo para biofilmes e flocos é considerado, em termos médios, como correspondente a 80% do valor da água Christensen e Characklis (1990).

Entretanto, de Beer e Kuhl (2001), reportam que medidas em diferentes biofilmes levaram à variação de valores da difusividade efetiva na faixa de 1% a 900%

do coeficiente estimado para a água. Isso reflete não somente a diversidade de biofilmes, mas também a dificuldade das determinações.

Conforme descrito em Grady et al.(1999) e Wimpenny et al.(2000), técnicas recentes de análise, tais como microscopia confocal a laser e microeletrodos, têm revelado que os biofilmes aparecem como estruturas não uniformes, consistindo em agregados discretos de células unidas entre si e ao material suporte. Os espaços entre esses agregados (clusters) formam canais na direção horizontal e poros na vertical. Como resultado, a distribuição da biomassa dentro do biofilme não é uniforme, e nem os fatores como porosidade e densidade. Esquema desse modelo de biofilme é apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.2- Esquema da estrutura de biofilme, baseada em observações com CSLM. O biofilme consiste de uma base e agregados de células de várias formas, separados por vazios.

Fonte: de Beer e Kühn (2001).

Substâncias fluorescentes adicionadas ao meio líquido penetraram quase que instantaneamente nos vazios, podendo-se inferir que esses espaços estão interligados com o meio líquido e trocam seus conteúdos rapidamente. Para exemplificar, observações feitas demonstraram que a base do biofilme pode medir entre 10 e 30 μm , os agregados celulares na faixa de 150 a 300 μm e os vazios em torno de 100 μm (de Beer e Kühn, 2001).

Medidas de oxigênio dissolvido, por meio de microeletrodos, apresentadas por de Beer et al. (1996), de Beer e Kühn (2001), entre outros, indicam que as concentrações nos vazios foram significativamente mais altas que nas proximidades dos agregados celulares, demonstrando que os vazios podem atuar como canais de transporte. Exemplos dessas medidas são apresentadas na Figura 3.3. Consequentemente, os autores concluíram que, nos agregados de células, o mecanismo de transporte

predominante é a difusão molecular, enquanto que, nos vazios, tanto a difusão quanto a advecção é possível ocorrerem.

Figura 3.3- Medidas de microperfis de oxigênio em biofilme heterogêneo, desenvolvido em sistema com líquido escoando. Os perfis foram medidos nos vazios (■) e acima das células (●). As setas indicam a superfície do agregado (1) e a base do biofilme (2).
Fonte: de Beer e Kühl (2001).

Modelos de advecção-difusão-reação, ocorrendo simultaneamente, foram apresentados pioneiramente por Nir e Pismen (1977), que estudaram o efeito do transporte de massa por convecção em reações heterogêneas no interior de partículas catalíticas porosas, e verificaram a possibilidade de significativo aumento na efetividade da reação. Para reações isotérmicas de primeira ordem, observou-se que o aumento de desempenho se dá em regiões em que o módulo de Thiele, definido como a razão entre a velocidade de reação e a velocidade de difusão, está entre 3 e 10, isto é, na faixa que a velocidade de reação é controlada por resistência à difusão. A contribuição do transporte convectivo pode ser caracterizada pelo parâmetro descrito na eq.(3.39).

$$\lambda = \frac{v_o \cdot a}{D_e} \quad (3.39)$$

Nessa equação, λ é denominado número de Peclet intraparticular, v_o representa a velocidade no interior dos poros da partícula, a é a dimensão linear da partícula e D_e é a difusividade efetiva. Esse parâmetro adimensional descreve a relação entre os mecanismos de transporte convectivo e difusional, no interior da partícula.

Para Rodrigues et al. (1982), em materiais suporte contendo macroporos, a medida da difusividade efetiva pode-se tornar dependente da vazão do líquido, indicando a existência de convecção no interior das partículas.

Ainda de acordo com Rodrigues (1983), a natureza dos biofilmes sugere que a convecção deveria ser considerada como no caso de catalisadores macroporosos.

3.2.2.4- Consumo de oxigênio pelos microrganismos

Durante a operação de reatores biológicos aeróbios, ocorre a transferência de oxigênio desde a fase gasosa até onde estão os microrganismos, os quais consomem o oxigênio efetivamente dissolvido.

O balanço de massa é dado pela equação que segue:

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C^* - C_L) = k_s (C_L - C_s) = R_{obs} \quad (3.40)$$

Nessa expressão, R_{obs} é a velocidade observada de respiração.

Para uma dada condição de agitação e aeração, durante um curto intervalo de tempo, tem-se estado estacionário caracterizado pela igualdade entre as velocidades de transferência e de consumo de oxigênio ($dC/dt=0$). Logo:

$$K_L a (C^* - C_L) = R_{obs} \quad (3.41)$$

A velocidade aparente de consumo de oxigênio (R_{obs}) por massa de células microbianas, em geral, varia com a concentração de oxigênio dissolvido (C_L) como uma função hiperbólica. Se essa concentração está abaixo de um certo valor, o R_{obs} aumenta linearmente com a concentração de oxigênio dissolvido e acima do valor crítico, a velocidade aparente de consumo pode ser considerada constante e independe da concentração de oxigênio (Kargi e Moo-Young, 1985).

Se todas as condições físicas forem mantidas constantes e se a concentração de oxigênio estiver acima do valor crítico, alguns fatores podem influenciar na velocidade de consumo:

- células jovens consomem mais oxigênio do que células velhas;
- o consumo de oxigênio é maior durante a fase logarítmica de desenvolvimento (Brunello e Concone, 1986).

Nos sistemas de tratamento de esgotos, os valores da velocidade de consumo de oxigênio podem variar com as características do efluente, a relação Alimento/Organismo, o tempo de retenção celular, entre outros.

Para van Haandel e Marais (1999), as velocidades típicas de consumo para sistemas de lodos ativados estão na faixa de 30 a 100 mg.l⁻¹.h⁻¹. Esses valores provavelmente dizem respeito à remoção de matéria orgânica pelos organismos predominantemente heterótrofos.

Strotmann e Windecker (1997) observaram a elevação da velocidade de consumo de oxigênio para esgoto doméstico, com adição progressiva de nitrogênio amoniacal e observaram que, enquanto as taxas volumétricas aumentaram cerca de 10 vezes, a velocidade de respiração elevou-se mais de 20 vezes, conforme Tabela 3.5.

Tabela 3.5- Variação das velocidades de respiração para organismos heterótrofos e autótrofos com o aumento da taxa volumétrica de N-amoniacal

$N - NH_4^+$ (kg.m ⁻³ .d ⁻¹)	R_{obs} heterotróficas (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)	R_{obs} autotróficas (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)
0,15	4,0	6,0
0,73	10,0	41,0
0,92	18,0	100,0
1,49	20,8	127,0
1,80	8,5	130,9

Prochana e Keller (1999) estudaram um sistema de reatores sequenciais em batelada, que tratava efluente de uma lagoa anaeróbia, proveniente de um abatedouro, com valores médios de N-amoniacal de 135 mg N.l⁻¹, DQO total de 1960 mg O₂.l⁻¹ e DQO solúvel de 200 mg O₂.l⁻¹. A velocidade de consumo de oxigênio devido à remoção de DQO e à nitrificação foi de 97 mg.l⁻¹.h⁻¹, sendo reduzida para 78 mg.l⁻¹.h⁻¹ quando a matéria orgânica foi removida e predominou a nitrificação. Após 4,5 horas de ciclo, a velocidade alcançou valores de 50 mg.l⁻¹.h⁻¹, devido à respiração endógena e remoção de matéria orgânica lentamente biodegradável.

3.3.3- Estimativa do fator de efetividade (η) e do perfil de concentração no interior das biopartículas considerando-se a resistência interna.

Tendo em vista que as resistências externa e interna podem diminuir as velocidades de consumo de oxigênio, torna-se importante estimar a extensão dessas reduções e os perfis de distribuição do oxigênio dentro das partículas.

Desde que a concentração de substrato dentro do suporte poroso seja mais baixa que no meio líquido, a velocidade de bioconversão será menor que aquela obtida em condições da fase líquida homogênea. Essa redução na velocidade de bioconversão é descrita pelo fator de efetividade (η), definido como a razão entre a velocidade de reação com células imobilizadas e a velocidade de reação obtida em condições de resistência à transferência de massa desprezível (Kargi e Moo-Young, 1985).

$$\eta = \frac{\text{Velocidade de reação com células imobilizadas}}{\text{Vel de reação com resistência à TM desprezível}} = \frac{R_{\text{obs}}}{R_s} \quad (3.42)$$

Baixos valores para o fator de efetividade podem ocorrer devido à limitação ao transporte de massa do substrato limitante no interior da partícula. Por outro lado, se os processos de transferência de massa são mais rápidos que as reações bioquímicas, η é igual a 1.

A velocidade de consumo de oxigênio observada (R_{obs}) é igual ao fluxo difusivo de oxigênio dentro da biopartícula:

$$R_{\text{obs}} = \frac{R_p}{3} \left(D_e \frac{dC}{dr} \Big|_{r=R} \right) \quad (3.43)$$

Para avaliação do fator de efetividade, deve ser realizado o balanço de massa em uma partícula, combinando-se os processos de transferência e reacionais. Esse balanço visa obter expressões que correlacionem a concentração no interior da partícula (C) com: i) os coeficientes de transferência de massa; ii) os parâmetros cinéticos intrínsecos, e iii) as características geométricas da partícula. Dessa forma, pode-se determinar uma expressão para R_{obs} e, conseqüentemente, para η (Zaiat, 1996).

Considerando-se uma partícula esférica de raio R_p , na qual o fluxo de oxigênio ocorra apenas no sentido radial, o coeficiente de difusividade efetiva seja independente da concentração de oxigênio, o sistema seja isotérmico e a velocidade de consumo de substrato representada por R_s seja limitante, o balanço de massa no estado estacionário ao longo da posição r da biopartícula pode ser expresso por:

$$\left(-4.\pi.r^2.D_e.\frac{dC}{dr} \right)_r - \left(-4.\pi.(r + \Delta r)^2.D_e.\frac{dC}{dr} \right)_{r+\Delta r} = 4.\pi.r^2.R_s.\Delta r \quad (3.44)$$

Dividindo-se a eq.(3.44) por $4.\pi.\Delta r$ e rearranjando a expressão

$$\frac{D_e \left((r + \Delta r)^2 \frac{dC}{dr} \Big|_{r+\Delta r} - r^2 \frac{dC}{dr} \Big|_r \right)}{\Delta r} = r^2.R_s \quad (3.45)$$

Tomando-se o limite $\Delta r \rightarrow 0$, chega-se à expressão geral da variação da concentração de substrato com o raio da biopartícula:

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = \frac{R_s}{D_e} \quad (3.46)$$

A eq.(3.46) pode ser resolvida considerando-se vários modelos cinéticos (ordem zero, primeira ordem, Monod ou outro modelo adequado) para o consumo de oxigênio (ou outro substrato) na fase sólida.

Cinética de ordem zero: Quando o consumo de oxigênio no interior das biopartículas pode ter sua cinética aproximada à reação de ordem zero, a expressão geral que descreve o consumo de oxigênio (eq.3.46) pode ser resolvida analiticamente:

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = \frac{R_s}{D_e} = \frac{k_o}{D_e} \quad (3.47)$$

Em que k_o é a constante cinética de reação de ordem zero.

$$k_o = r_{\text{máx}} \cdot X \quad (3.48)$$

A equação pode ser resolvida considerando-se as seguintes condições de contorno:

i) a variação da concentração de oxigênio no centro da partícula é nula, desde que se possa assumir que o perfil de concentração é quase sempre simétrico a partir do centro da esfera:

$$\left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.49)$$

ii) a resistência externa é desprezível e a concentração de oxigênio na superfície externa da partícula é igual à concentração no meio líquido:

$$C_s|_{r=R_p} = C_L \quad (3.50)$$

a solução final para o perfil de concentração dentro da partícula é apresentado na eq.(3.51):

$$C = C_L - \frac{k_o}{6 \cdot D_e} (R_p^2 - r^2) \quad (3.51)$$

Nesse caso, em alguma distância radial do centro do "pellet", a concentração de oxigênio pode ser zero. Essa distância radial é chamada raio crítico (R_{cr}) e pode ser determinada tomando-se a concentração de oxigênio igual a zero ($C = 0$) na eq. (3.51).

$$\left(\frac{R_c}{R_p} \right)^2 = 1 - \frac{6 \cdot D_e \cdot C_L}{k_o \cdot R_p^2} \quad (3.52)$$

Para que não se obtenham valores negativos, o raio deve ser tal que:

$$R_p > \left(\frac{6 \cdot D_e \cdot C_L}{k_o} \right)^{1/2} \quad (3.53)$$

Se a condição apresentada pela eq.(3.53) é atendida, o fator de efetividade é:

$$\eta = \frac{k_o \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi (R_p^3 - R_c^3)}{k_o \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_p^3} = 1 - \left(\frac{R_c}{R_p} \right)^3 \quad (3.54)$$

Substituindo-se a eq.(3.52) em (3.54):

$$\eta = 1 - \left(1 - \frac{6 \cdot D_e \cdot C_L}{k_o \cdot R_p^2} \right)^{3/2} \quad (3.55)$$

Agrupando-se os parâmetros, obtém-se uma expressão que relaciona o fator de efetividade com o módulo de Thiele:

$$\eta = 1 - \left(1 - \frac{1}{3 \cdot \phi_o^2} \right)^{3/2} \quad (3.56)$$

Nessa expressão, ϕ_o é denominado módulo de Thiele, o qual combina fatores como tamanho da biopartícula, difusividade efetiva do oxigênio através da partícula e parâmetros cinéticos intrínsecos da célula imobilizada, os quais determinam o perfil de concentração dentro da partícula.

$$\phi_o = \frac{R_p}{3} \sqrt{\frac{k_o}{2 \cdot D_e \cdot C_L}} \quad (3.57)$$

Assim, o módulo de Thiele pode ser descrito como sendo a relação entre a velocidade de reação e a velocidade de difusão.

$$\phi \approx \left(\frac{\text{Velocidade de reação}}{\text{Velocidade de difusão}} \right)^{1/2} \quad (3.58)$$

Para partículas-suporte com formas diferentes de uma esfera, o raio equivalente é definido como:

$$R_p = 3 \cdot \frac{V_p}{A_p} \quad (3.59)$$

Nessa expressão, V_p é o volume da biopartícula e A_p a área superficial externa.

Van't Riet e Tramper (1991) apresentam solução analítica considerando como condição de contorno a hipótese do núcleo inerte, ou seja, que a partícula não seja totalmente penetrada. Nessas circunstâncias, a condição de contorno da eq.(3.49) deve ser escrita como:

$$\left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=R_c} = 0 \quad (3.60)$$

Nesse caso, a solução analítica para a variação da concentração de oxigênio com o raio da partícula é dada por:

$$\frac{C}{C_L} = 1 + \frac{k_0 R_p^2}{6 \cdot De \cdot C_L} \left(\frac{r^2}{R_p^2} - 1 + \frac{2 \cdot R_c^3}{r \cdot R_p^2} - \frac{2 \cdot R_c^3}{R_p^3} \right) \quad (3.61)$$

considerando-se o módulo de Thiele para reação irreversível de ordem zero, apresentado na eq (3.57), tem-se:

$$\frac{C}{C_L} = 1 + 6 \cdot \phi^2 \left(\frac{r^2}{2 \cdot R_p^2} - \frac{1}{2} + \frac{R_c^3}{r \cdot R_p^2} - \frac{R_c^3}{R_p^3} \right) \quad (3.62)$$

Para a posição em que o raio for igual ao raio crítico, então, a concentração C será igual a zero, e a eq.(3.62) se torna:

$$\phi_0^2 = \left[6 \left(\frac{R_c}{R_p} \right)^3 - 9 \left(\frac{R_c}{R_p} \right)^2 + 1 \right]^{-1} \quad (3.63)$$

Considerando-se o fator de efetividade definido pela eq.(3.54), ela pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{R_e}{R}\right) = (1 - \eta)^{0,33} \quad (3.64)$$

Substituindo-se (3.64) em (3.63), tem-se o módulo de Thiele em função do fator de efetividade, para o modelo cinético de ordem zero e núcleo inerte.

$$\phi_0^2 = \left[6(1 - \eta) - 9 \left[(1 - \eta)^{2/3} \right] + 3 \right]^{-1} \quad (3.65)$$

Reescrevendo-se em função do fator de efetividade, tem-se:

$$\eta = -\frac{3}{2}(1 - \eta)^{2/3} + \frac{3}{2} - \frac{1}{6\phi_0^2} \quad (3.66)$$

A explicitação de η é possível considerando-se dois casos distintos:

Para $\phi_0 > 0,5774$

$$\eta = 1 - \left\{ \frac{1}{2} + \cos \left[\frac{1}{3} \arccos \left(\frac{2}{3\phi_0^2} - 1 \right) + \frac{4\pi}{3} \right] \right\}^3 \quad (3.67)$$

No caso de $\phi_0 \leq 0,5774$, o fator de efetividade (η) é igual a 1.

Cinética de primeira ordem: De acordo com Bailey e Ollis (1986) e Kargi e Moo-Young (1985), em muitas situações a concentração de oxigênio dissolvido (ou outro substrato limitante) no interior de uma biopartícula é baixa, e a cinética de reação pode aproximar-se de primeira ordem. A expressão que descreve o consumo de oxigênio também pode ser resolvida analiticamente, obtendo-se o fator de efetividade expresso em termos do módulo de Thiele:

$$\frac{C}{C_L} = \frac{R_p}{r} \frac{\sinh(3\phi_1 r / R_p)}{\sinh 3\phi_1} \quad (3.68)$$

em que o módulo de Thiele (ϕ_1) é definido como:

$$\phi_1 = \frac{R_p}{3} \left(\frac{k_1}{D_e} \right)^{0.5} \quad (3.69)$$

A eq.(3.68) fornece a distribuição de concentração do oxigênio no interior da matriz porosa em função da relação entre as resistências à difusão e à velocidade de consumo de oxigênio de primeira ordem que se processam nos sítios internos da biopartícula.

A velocidade de consumo de oxigênio observada (R_{obs}) para esse caso é igual à velocidade de difusão de oxigênio na superfície externa da partícula. Derivando-se a expressão (3.68):

$$R_{obs} = -4\pi R_p^2 D_e \left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=R_p} = 4\pi R_p D_e C_L [1 - (\phi_1 R) \coth(\phi_1 R)] \quad (3.70)$$

a velocidade de consumo de oxigênio na ausência de difusão (a superfície da biopartícula está exposta à concentração C_L) será:

$$R_s = -\frac{4}{3} \pi R_p^3 k_1 C_L \quad (3.71)$$

O fator de efetividade (η), definido como a razão entre as equações (3.70) e (3.71), é dado pela seguinte equação:

$$\eta = \frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{\tanh 3\phi_1} - \frac{1}{3\phi_1} \right) \quad (3.72)$$

Cinética de Monod: A determinação analítica do fator de efetividade torna-se difícil quando se considera o modelo cinético tipo Monod, pois a equação que descreve a velocidade de utilização de substrato (R_s) não apresenta uma forma linear, sendo

conveniente a adimensionalização dos parâmetros para avaliação da limitação à transferência de massa combinada com as reações bioquímicas (Bailey e Ollis, 1986). A resolução deve ser feita por meio de métodos numéricos.

3.3.4- Estimativa do fator de efetividade (η) e do perfil de concentração no interior das biopartículas considerando-se as resistências externa e interna.

Nos casos mais gerais, o oxigênio deve primeiro atravessar o filme estagnado na superfície do sólido e, subseqüentemente, se difundir dentro do catalisador onde a reação ocorre. Dessa forma, as resistências externa e interna devem ser levadas em conta, pois podem influenciar simultaneamente a velocidade de reação global.

O balanço de massa para uma biopartícula esférica é idêntico ao apresentado na eq.(3.46):

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = \frac{R_s}{D_e} \quad (3.46)$$

Entretanto, nesse caso as condições de contorno consideradas são:

i) a variação da concentração de oxigênio no centro da partícula é nula, desde que se possa assumir que o perfil de concentração de oxigênio é quase sempre simétrico a partir do centro da esfera:

$$\left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=0} = 0; \quad (3.49)$$

ii) quando se consideram a resistência externa e a interna à transferência de massa, a concentração de oxigênio dissolvido na interface não é conhecida, ao contrário dos casos anteriores, quando as resistências foram consideradas separadamente. Portanto, a condição de contorno para esse caso indica que, na superfície da partícula, a velocidade de transferência de massa na fase líquida se iguala à velocidade de transferência de massa dentro da partícula.

$$\left[-D_e \left(\frac{dC}{dr} \right)_{r=R} \right] = k_s (C_L - C_s). \quad (3.73)$$

De acordo com Cremasco (1998), quando há uma fronteira que separa fases distintas, deve-se introduzir um coeficiente de partição (χ_p), pois, na interface, as concentrações de soluto são regidas pelo equilíbrio termodinâmico.

Assim, a concentração de oxigênio dissolvido no lado líquido da interface (C_s) deve estar em equilíbrio dinâmico com a concentração de oxigênio no lado sólido da interface (C_{si}).

$$C_s = C_{si} / \chi_p \quad (3.74)$$

A eq.(3.73) torna-se

$$\left[-D_e \left(\frac{dC}{dr} \right)_{r=R} \right] = k_s \left(C_L - C_{si} / \chi_p \right) \quad (3.75)$$

Considerando-se, a eq.(3.46) pode ser escrita na forma adimensional:

$$\frac{d^2x}{d\bar{r}^2} + \frac{2}{\bar{r}} \frac{dx}{d\bar{r}} = \frac{R_s R_p^2}{D_e C_s} = \frac{R_p^2 (r_{\max} / K_s D_e) x}{1 + \beta x} \quad (3.76)$$

A condição de contorno para o centro da partícula é dada pela eq.(3.77):

$$\left. \frac{dC}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=0} = 0 \quad (3.77)$$

Para a interface líquido-sólido, a condição de contorno vem da eq.(3.73):

$$\left. \frac{dC}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=1} = \frac{k_s R_p}{D_e} (C_L - C_s) = Bi (C_L - C_s) = Bi \left(C_L - C_{si} / \chi_p \right) \quad (3.78)$$

em que Bi é o número de Biot:

$$Bi = \frac{k_s R_p}{D_e} \quad (3.79)$$

Nessa expressão, k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, D_e é a difusividade efetiva do oxigênio e R_p é o raio da biopartícula.

O número de Biot expressa a magnitude relativa das resistências interna e externa, isto é, relaciona a velocidade de transporte de massa na camada líquida estagnada ao redor da biopartícula com a velocidade de difusão intraparticular. Por isso, pode ser usado para avaliar a extensão da resistência de massa na fase líquida em relação à resistência difusiva. De acordo com Bailey e Ollis (1986), se Bi for da ordem de 100 ou maior, os efeitos de resistência externos não serão significativos.

Cinética de primeira ordem: Resolvendo-se a eq. diferencial (3.76) para a velocidade de consumo de oxigênio de primeira ordem (eq.3.71) e considerando-se as condições de contorno (3.74) e (3.78), tem-se:

$$\frac{C}{C_L} = \frac{R_p}{r} \frac{\sinh(3\phi_1 r / R_p)}{\sinh 3\phi_1} \left(\frac{Bi}{3\phi_1 / \tanh(3\phi_1) + (Bi - 1)} \right) \quad (3.80)$$

Quando o número de Biot for reduzido, isto é, a resistência externa for insignificante, a eq.(3.79) torna-se igual a eq.(3.68), em que apenas a resistência interna é considerada.

O fator de efetividade, neste caso, é o produto entre a parcela que representa a resistência interna, conforme apresentado na eq.(3.72), e a fração que indica a influência da resistência externa.

$$\eta = \frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi_1)} - \frac{1}{3\phi_1} \right) \left\{ \frac{Bi}{[3\phi_1 / \tanh(3\phi_1)] + Bi - 1} \right\} \quad (3.81)$$

Cinética de ordem zero: A partir da eq.(3.76), com as condições de contorno (3.77) e (3.78) e considerando-se a cinética de consumo de ordem zero (3.48), a concentração na interface é dada por (3.82).

$$C_i = \frac{Bi \cdot C_L}{(Bi + 6\phi_0^2)} = C_b - \frac{R_p \cdot k_o}{3 \cdot k_s} \quad (3.82)$$

e a concentração no seio líquido dada pela eq.(3.83).

$$C = C_i - 3.\phi_o^2.C_i + 3.\phi_o^2.C_i\left(\frac{r}{R_p}\right)^2 \quad (3.83)$$

Rearranjando-se (3.83), tem-se:

$$C = C_i \left\{ 1 - 3.\phi_o^2 \left[1 - \left(\frac{r}{R_p} \right)^2 \right] \right\} \quad (3.84)$$

Substituindo-se a concentração na interface (3.82) na eq.(3.84), obtém-se a expressão da variação da concentração de oxigênio dissolvido no interior de partícula esférica, considerando-se a cinética de ordem zero, e as resistências interna e externa.

$$C = \frac{B_i.C_L}{(B_i + 6.\phi_o^2)} \left\{ 1 - 3.\phi_o^2 \left[1 - \left(\frac{r}{R_p} \right)^2 \right] \right\} \quad (3.85)$$

Expandindo-se a expressão (3.85), tem-se:

$$C = C_b - \frac{R_p.k_o}{3.k_s} - \frac{R_p^2.k_o}{6.D_e} + \frac{R_p^2.k_o}{6.D_e} \left(\frac{r}{R_p} \right)^2 \quad (3.86)$$

O fator de efetividade é dado pela eq. (3.87).

$$\eta = 1 - \left(1 - \frac{1}{3.\phi^2} + \frac{2}{B_i} \right)^{3/2} \quad (3.87)$$

Vos et al. (1990) apresentam expressões para a estimativa do fator de efetividade, no caso em que se consideram as resistências interna (D_e), externa (k_s), o raio crítico (R_c) e o fator de partição (χ):

Considerando-se apenas a resistência interna, tem-se:

$$\phi_o = (1 - x_o^3) \frac{R_p}{3} \left(\frac{k_o}{2.D_e.C_L} \right)^{1/2} \quad (3.88)$$

Nessa expressão, x_o é igual à razão entre a variação do raio e o raio da partícula.

Quando são consideradas as duas resistências, a solução analítica pode ser obtida para duas situações distintas. A primeira é dada pela eq. (3.89).

$$\phi_o \leq \left(\frac{6}{Bi.(1 - x_o^3)} + \frac{3 - 9.x_o^2 + 6x_o^3}{\chi.(1 - x_o^3)^2} \right)^{-1/2} \quad (3.89)$$

Nesse caso, $\eta_o = 1$

Quando o módulo de Thiele obedecer à expressão (3.90)

$$\phi_o > \left(\frac{6}{Bi.(1 - x_o^3)} + \frac{3 - 9.x_o^2 + 6x_o^3}{\chi.(1 - x_o^3)^2} \right)^{-1/2}, \quad (3.90)$$

então, a solução geral é dada por:

$$\frac{1}{\phi_o^2} - \frac{6.\eta_o}{Bi.(1 - x_o^3)} = \frac{9 - 9[1 - \eta_o.(1 - x_o^3)]^{2/3} - 6.\eta_o.(1 - x_o^3)}{\chi.(1 - x_o^3)} \quad (3.91)$$

O fator de efetividade pode ser escrito de forma explícita, eq.(3.92), quando $\chi = Bi$:

$$\eta_o = \frac{1 - \left(1 - \frac{\chi.(1 - x_o^3)^2}{9.\phi_o^2} \right)}{1 - x_o^3} \quad (3.92)$$

No caso de se haver as seguintes condições:

$$\frac{\chi}{Bi} \neq 1 \text{ e } \frac{\chi}{Bi} < \frac{3}{2},$$

o fator de efetividade é dado pela eq.(3.93)

$$\eta_0 = \frac{1 - \left(\left[\cos\left(\frac{\theta + 4\pi}{3}\right) + \frac{1}{2} \right] \left/ \left[1 - \frac{\chi}{Bi} \right] \right. \right)^3}{1 - x_0^3} \quad (3.93)$$

sendo que o $\cos(\theta)$ é dado por:

$$\cos(\theta) = 1 + \left(1 - \frac{\chi}{Bi} \right)^2 \left(4 \left(1 - \frac{\chi}{Bi} \right) - 6 + \frac{2\chi(1 - x_0^3)^2}{3\phi_0^2} \right) \quad (3.94)$$

3.5 Modelo matemático para resolução no estado transiente

Os balanços de conservação do oxigênio no seio do fluido e no interior da espuma podem ser apresentados pelas equações (3.95) e (3.97) respectivamente:

$$V \frac{d C_L}{d t} = -D_e \varepsilon_p A \frac{\partial C_i}{\partial r} \bigg|_{r=R} \quad (3.95)$$

Neste caso, tem-se:

$$R_{obs} = \frac{d C_L}{d t} \quad (3.96)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - X(-rq) \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \quad (3.97)$$

Para cinética de ordem zero, tem-se:

$$rq = k_o \quad (3.98)$$

$$\frac{d C_L}{d t} = - \frac{3}{R} \frac{V_p}{V_r} k_s (C_L - C_s) \quad (3.99)$$

condição inicial e de contorno para a equação (3.97):

$$t = 0 \rightarrow C_i = 0 \quad (3.100)$$

$$r = R \rightarrow \frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{k_s}{\varepsilon_p D_e} (C_L - C_s) \quad (3.101)$$

$$r = 0 \rightarrow \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad (3.102)$$

As equações (3.97) e (3.99) podem ser integradas numericamente em que os parâmetros D_e , ε_r , ε_p e k_s são obtidos por ajuste deste modelo aos dados experimentais.

4- MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item são descritas as unidades que compunham as instalações experimentais e apresentados os métodos empregados no desenvolvimento do trabalho. A investigação experimental foi realizada em duas etapas principais.

Na primeira, buscou-se estimar os parâmetros cinéticos, de transferência de massa e hidrodinâmicos. Os experimentos foram realizados em dois reatores em escala de bancada: o reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo, no qual foram realizados os ensaios da cinética de remoção da matéria orgânica (expressa como DQO) e conversão do nitrogênio, e os estudos hidrodinâmicos; e o reator de leito fixo agitado, no qual foram determinados os parâmetros cinéticos visando estimar a velocidade intrínseca de consumo de oxigênio e a difusividade efetiva. Exceto para os ensaios hidrodinâmicos, os demais experimentos foram feitos em regime de batelada.

Na etapa seguinte, o reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo foi operado variando-se o tempo de detenção hidráulica e a vazão de ar, de modo a se obter a melhor condição operacional, para remoção adicional de matéria orgânica e conversão do nitrogênio a nitrato, e avaliar os parâmetros determinados na fase anterior. Com base nas determinações de vazão de ar e tempo de detenção hidráulica, que produziram resultados satisfatórios para obtenção de nitrato, operou-se o reator adicionando-se fonte de carbono (etanol), visando promover a nitrificação e desnitrificação no reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo, operado continuamente.

4.1- Descrição das unidades

A primeira fase da investigação experimental foi realizada nas dependências do Laboratório de Processos Biológicos (EESC-USP), em uma instalação constituída por um reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo (RAIB), desenvolvido por Vieira et al. (2000), e em um reator aeróbio agitado de leito fixo, alimentados com efluente de um

reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) concebido por Zaiat et al. (2000). Com a finalidade exclusiva de desenvolver a biomassa aeróbia, operou-se um reator radial com seis compartimentos ocupados por espuma cúbica de diferentes tamanhos (5, 10, 15, 20, 25 e 30 mm de aresta, aproximadamente), utilizada posteriormente nos ensaios no reator aeróbio agitado de leito fixo.

4.1.1- Reator anaeróbio horizontal de leito fixo

Como primeira etapa do sistema de tratamento combinado anaeróbio-aeróbio, foi utilizado o reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), que possui 05 (cinco) estágios interligados em série, construídos em PVC, com diâmetro de 14,5 cm e comprimento de 288 cm cada, resultando uma relação comprimento / diâmetro igual a 20, conforme apresentado na Figura 4.1. e 4.2.

Cada estágio era preenchido com aproximadamente 28 litros de material suporte para a imobilização celular (espuma de poliuretano com densidade de 23 kg.m^{-3}), dispostos em matrizes cúbicas com 1,0 cm de lado. Durante a investigação foram utilizados apenas três módulos, com tempo de detenção hidráulica total de 5 horas.

Figura 4.1- Esquema do reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF).

Figura 4.2- Fotografia do reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF).

4.1.2- Reator de escoamento radial aeróbio-anóxico e leito fixo

O reator de escoamento radial aeróbio-anóxico foi construído em PVC com altura útil de 19,5 cm e diâmetro de 29,2 cm e foi preenchido parcialmente por matrizes cúbicas de espuma de poliuretano dispostas em anéis concêntricos com 2 cm de espessura (Figura 4.3, 4.4 e 4.5).

A capacidade útil do reator era de 13,2 litros, sendo que o líquido ocupava um volume de 10,5 litros e a espuma, 2,7 litros, distribuídos em cinco cilindros concêntricos com diâmetros de 7 cm, 11 cm, 19 cm, 23 cm, formados por telas de aço inox. As matrizes de espuma de poliuretano para imobilização da biomassa ficaram confinadas no segundo e quarto compartimentos do reator.

(a)

(b)

Figura 4.3 – Detalhes do reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo (a) vista superior e b) vista lateral dos anéis concêntricos, sistema de aeração e entrada e saída do esgoto doméstico.

Amostras do material suporte foram analisadas no CCDM/UFSCar (Certificado 02/003276 de 2 de julho de 2002), com o objetivo principal de estimar o diâmetro médio equivalente dos poros (alvéolos) existentes na espuma.

Para a análise, diversos cubos da espuma foram recobertos com ouro, aterrados com tinta à base de prata, fotografados via microscopia eletrônica de varredura Stereoscan 440 – LEO e o tamanho dos alvéolos foram quantificados por software de

análise de imagens Quantimet 600S – Leica. Observou-se que a porosidade superficial da espuma muitas vezes é composta pela soma de diversos alvéolos partidos, sendo então que o diâmetro equivalente médio da abertura apresenta-se superior ao diâmetro equivalente médio dos alvéolos. Para a abertura superficial, o diâmetro médio equivalente do poro foi de $757 \pm 174 \mu\text{m}$, enquanto que nos alvéolos foi estimado em $543 \pm 154 \mu\text{m}$.

Figura 4.4 - Esquema do reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo na primeira fase do experimento: (a)- (1) compressor de ar, (2) medidor de vazão de ar, (3) pedras porosas difusoras de ar, (4) sensor de oxigênio dissolvido, (5) medidor de oxigênio dissolvido (6) computador para recebimento dos dados, (7) banho-maria termostático. (b) - (8) anéis contendo espuma confinada, (9) zona aerada (anel externo).

Figura 4.5- Foto do reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo submerso em tanque para controle da temperatura.

4.1.3- Reator aeróbio radial compartimentado

O reator aeróbio radial compartimentado foi operado apenas para desenvolvimento da biomassa aeróbia nos diferentes tamanhos de espuma de poliuretano. A unidade foi construída com um recipiente plástico com capacidade para 50 litros. A altura útil utilizada foi 35 cm. Internamente foi construído um anel em aço inox com diâmetro de 22 e 30 cm, subdividido em 6 compartimentos (Figura 4.6). Cada compartimento foi preenchido com espuma de poliuretano cúbicas com lado de aproximadamente 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mm. O reator era alimentado com esgoto pré-tratado anaerobiamente pelo RAHLF, sendo distribuído no fundo da unidade. A coleta do efluente era feita por meio de tubulação central. O ar era distribuído por meio de 12 pedras porosas. A unidade foi operada com tempo de detenção hidráulica teórico de aproximadamente 5 horas.

Figura 4.6- Foto do reator aeróbio radial compartimentado (a) lateral, (b) superior.

4.1.4- Reator aeróbio agitado de leito fixo

O reator aeróbio agitado (Figuras 4.7 e 4.8), desenvolvido unicamente para estudos cinéticos e de transferência de massa, foi construído em PVC, com altura útil de 20,0 cm e diâmetro de 15,0 cm, e possuía uma tela em aço inox com diâmetro de 9,0 cm para confinamento das espumas. O reator era agitado por meio de dois rotores impulsionados por um motor com variação de frequência que permitia o ajuste da velocidade de rotação entre 0 a 1200 rpm. Os rotores eram constituídos por 04 paletas

inclinadas em 45° com 5,0 cm de diâmetro resultando em escoamento predominantemente axial. O ar era distribuído por meio de uma pedra porosa instalada sob as paletas do agitador.

Figura 4.7- Esquema do reator aeróbio agitado de leito fixo: a- (1) compressor de ar, (2) medidor de vazão de ar, (3) pedra porosa difusora de ar, (4) sensor de oxigênio dissolvido, (5) medidor de oxigênio dissolvido (6) computador para recebimento dos dados, (7) banho-maria termostaticado, (8) agitador mecânico.

Figura 4.8- Foto do reator aeróbio agitado de leito fixo, medidor de oxigênio dissolvido, computador para recebimento dos dados e agitador mecânico.

4.2- Funcionamento das unidades

Na primeira etapa, os experimentos foram mantidos em área anexa ao Laboratório de Processos Biológicos (LPB). O esgoto sanitário bruto, proveniente de uma estação elevatória situada próxima da instalação-piloto, era recebido em duas caixas de cimento-amianto conectadas em série, com capacidade para armazenar um volume total aproximado de 1750 litros. No interior da segunda caixa, era mantida uma peneira com malhas de 1 mm para retenção de material mais grosseiro. Em seguida, o esgoto era bombeado para o RAHLF, por meio de uma bomba de diafragma, onde ocorria o pré-tratamento anaeróbio e o efluente encaminhado para um pequeno reservatório (100L) de onde uma bomba de diafragma alimentava o reator radial de leito fixo contendo os 6 diferentes tamanhos de espuma e outra bomba peristáltica supria o reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo.

A entrada do esgoto nos reatores era pelo fundo, com distribuição feita por meio de canalização em aço inox perfurada (diâmetro de 3 mm) localizada próximo à parede das unidades. Após passagem pelos compartimentos contendo espuma com biomassa imobilizada, os efluentes eram coletados no topo da região central dos reatores e encaminhados para a rede coletora pública.

O ar comprimido era fornecido por um compressor, conectado a uma válvula reguladora de pressão e com a vazão de ar controlada por meio de placa com orifício e equipamento que fornecia leitura digital da vazão. A curva de calibração da placa com orifício foi obtida através da instalação em série de um medidor previamente aferido, obtendo-se a correlação entre a vazão de ar que passa pelo orifício e as unidades-padrão (U.P.) observadas no equipamento digital, válida para a faixa de 2,0 a 15,0 l.min⁻¹. A vazão desejada é dada pela equação:

$$Q \text{ (l.min}^{-1}\text{)} = 0,3183.(U.P.)^{0,61679} \quad (4.1)$$

Na segunda fase experimental, a instalação-piloto formada pelo reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) e o reator aeróbio radial de leito fixo foi transferida para a área da futura estação de tratamento de esgotos do Campus da USP em São Carlos (ETE/USP). Nessa local, uma parcela do esgoto era proveniente das unidades da

Universidade e outra de um interceptor que recebia contribuição de um setor da área urbana da cidade.

O esgoto sanitário bruto era captado em uma caixa de inspeção, futura entrada dos resíduos na ETE/USP, e era encaminhado por meio de uma bomba de diafragma, até uma caixa de cimento-amianto com capacidade para armazenar um volume de cerca de 750 litros. A bomba permanecia ligada apenas durante o dia, em virtude das reduzidas vazões verificadas à noite. No interior da caixa, era mantida uma peneira com malhas de 1 mm para retenção de material mais grosseiro. Em seguida, o esgoto era bombeado para o RAHLF, por meio de outra bomba de diafragma, e o efluente conduzido por gravidade até um pequeno reservatório com capacidade para armazenar aproximadamente 100 litros. Nesse reservatório também era adicionada uma solução alcalinizante (bicarbonato de cálcio), proveniente de um recipiente de 50 litros, e que era bombeada por meio de uma bomba peristáltica. Em seguida o esgoto pré-tratado anaerobiamente e alcalinizado era recalcado para o reator radial aeróbio-anóxico.

4.3- Procedimento experimental

A investigação experimental foi realizada em duas etapas principais: Na primeira, foram realizados experimentos para a obtenção de parâmetros cinéticos, hidrodinâmicos e de transferência de massa que possibilitassem uma operação segura do sistema, contemplando o processo aeróbio e anaeróbio em um mesmo reator numa segunda etapa. Na Tabela 4.1 é apresentado um quadro resumo com as principais etapas desenvolvidas durante o trabalho experimental.

4.3.1. Etapa 1 - Estudos fundamentais

Foi focado, nesta etapa, o processo aeróbio, visando otimizar a operação do sistema com base na transferência e consumo de oxigênio. Foram feitos estudos de transferência de massa (oxigênio) nas fases líquida e sólida, além de ensaios para a estimativa dos parâmetros cinéticos intrínsecos. Também foram realizados estudos de caracterização hidrodinâmica.

Tabela 4.1- Quadro resumo das principais etapas experimentais.

Fase	Unidade	Objetivo	Condição operacional	
1-	Reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo	• desenvolvimento da biomassa (espumas de 1,0 cm)	• contínuo (TDH 6 h) • Qar 12 l.min ⁻¹	
		• cinética de remoção da DQO residual	• batelada • Qar de 02 a 15 l.min ⁻¹	
		• cinética de conversão do nitrogênio	• batelada • Qar de 2 a 15 l.min ⁻¹	
		• ensaios hidrodinâmicos	• TDH 6,5 h a 17,1 h • Qar de 2 a 15 l.min ⁻¹	
	Reator aerado radial compartimentado	• desenvolvimento de biomassa em espuma de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 cm	• contínuo • TDH 6 h • Qar não medida	
	Reator aerado radial agitado mecanicamente	• velocidade de consumo de OD com espuma de 3,0 cm	• batelada • rotação 0 a 1100 rpm	
• velocidade de consumo de OD em espuma de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 cm de lado		• batelada • rotação 600 rpm • OD inicial variável		
2-	Reator radial de leito fixo	• desenvolvimento da biomassa em espuma de 1,0 cm de lado	• TDH 8 h • Qar 12 l.min ⁻¹	
		• escolha do TDH e Qar e cinética de conversão do Nitrogênio	Qar(l.min ⁻¹)	TDH (h)
			12	07
			12	06
			12	05
			10	06
			08	06
		• nitrificação e desnitrificação	• Qar 10 l.min ⁻¹ • Qesg 1,75 l.h ⁻¹ • Qfontecarbono 0,25 l.h ⁻¹	

4.3.1.1 - Estudos hidrodinâmicos

O ensaio para a avaliação do comportamento hidrodinâmico do reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo, mantido parcialmente aerado, consistiu em injetar-se um pulso de um determinado traçador na entrada do reator em operação, e medir a variação que esse pulso provoca na saída do reator em um intervalo de tempo (Levenspiel, 1999).

Nos ensaios realizados, utilizou-se como pulso 1,0 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado (95-98%). Como detector da perturbação causada por esse pulso,

utilizou-se um medidor de pH marca Orion 250-A ligado a um computador, permitindo a leitura dos dados em tempo real em intervalos de 2 (dois) minutos.

Foram utilizadas vazões de água afluyente ao reator de $0,63 \pm 0,01 \text{ l.h}^{-1}$, $0,89 \pm 0,04 \text{ l.h}^{-1}$ e $1,59 \pm 0,04 \text{ l.h}^{-1}$, (TDH de 16,6 h, 11,9 h e 6,6 h, aproximadamente) e vazões de ar que também variaram de $2,0 \text{ l.min}^{-1}$, $6,0 \text{ l.min}^{-1}$ e $15,0 \text{ l.min}^{-1}$.

Após o início do ensaio, injeção do pulso, a variação do pH foi medida num intervalo de tempo igual a 3 (três) vezes o tempo de detenção hidráulica suposto para cada vazão, permitindo a eliminação, praticamente total, do pulso pelo reator.

Também foram realizados ensaios medindo-se o pH no anel central do reator radial, utilizando-se vazões de água de $0,52 \text{ l.h}^{-1}$ e $1,37 \text{ l.h}^{-1}$.

Para tratamento dos dados experimentais e ajuste ao modelo uniparamétrico de tanques de mistura completa em série (CSTR), seguiu-se metodologia descrita em Levenspiel (1999).

A seqüência de etapas para determinação dos parâmetros foi:

i) concentração de íons H^+

$$C_i = 10^{-\text{pH}} \quad (4.2)$$

ii) tempo médio de detenção hidráulica (t_m)

$$t_m = \frac{\sum t_i \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum C_i \cdot \Delta t_i} \quad (4.3)$$

iii) tempo de residência médio adimensional (θ)

$$\theta = \frac{t_i}{t_m} \quad (4.4)$$

iv) variância dos pontos experimentais (σ^2)

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum C_i \cdot \Delta t_i} - t_m^2 \quad (4.5)$$

v) variância adimensional (σ_{θ}^2)

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t_m^2} \quad (4.6)$$

vi) número de tanques de mistura completa em série (N-CSTR)

$$N - \text{CSTR} = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2} \quad (4.7)$$

vii) distribuição do tempo de residência adimensional para modelo de N-CSTR (E_{θ})

$$E_{\theta} = \frac{N(N\theta)}{(N-1)!} e^{-N\theta} \quad (4.8)$$

viii) distribuição de resíduos (Resíduos)²

$$(\text{Resíduos})^2 = \sum (y_{\text{experimental}} - y_{\text{modelo}})^2 \quad (4.9)$$

Considerou-se o N que produziu os menores (Resíduos)².

4.3.1.2-Estimativa do coeficiente volumétrico global de transferência de massa (K_{La}) e da velocidade de respiração dos microrganismos aeróbios (Robs).

Os ensaios para a determinação dos coeficientes volumétricos de transferência de massa ar-líquido (K_{La}) foram realizado no reator radial sob duas condições distintas: i) na ausência de biomassa e, ii) com a presença de biomassa aeróbia.

No primeiro caso, inicialmente injetou-se nitrogênio gasoso na entrada de ar do reator para a remoção do oxigênio da fase líquida, até ser registrada a concentração próxima de 0,50 mg.l⁻¹. Em seguida, interrompeu-se a alimentação de nitrogênio e injetou-se uma vazão de ar constante, até que a concentração de oxigênio dissolvido se estabilizasse (aproximadamente 30 minutos).

Na presença de biomassa aeróbia, a aeração era interrompida e registrava-se o decaimento da concentração de oxigênio dissolvido pelo consumo dos microrganismos, até atingir o valor próximo a 3,50 mg.l⁻¹. Nesse ponto, a aeração era reativada e acompanhava-se a variação da concentração de oxigênio dissolvido até o equilíbrio com a fase gasosa.

Para a medição da variação do oxigênio dissolvido nos reatores, utilizou-se um medidor de oxigênio dissolvido marca Mettler Toledo - modelo MO128 conectado a um computador, permitindo a aquisição "on-line" de dados com tempo aproximado de 1 (um) segundo. O software de aquisição de dados utilizado foi o Acquire[®] da Mettler Toledo. A agitação no meio líquido, para garantir a homogeneidade da concentração de OD, foi feita por meio de um pequeno misturador tipo aquário.

De acordo com Tribe et al. (1995) e Badino et al. (1996), os valores experimentais da concentração de oxigênio dissolvido, gerados pelo eletrodo (C_e), podem não corresponder à concentração real presente no líquido, devido ao atraso de resposta do eletrodo. Esse atraso deve-se à dificuldade de o oxigênio dissolvido difundir-se através da membrana e do filme líquido estagnado formado próximo ao eletrodo os quais atuam como resistências entre o meio líquido e a superfície do cátodo. O atraso da resposta de eletrodos é bem caracterizado por um modelo de primeira ordem:

$$\frac{dC}{dt} = k_e(C_L - C_e) \quad (4.10)$$

Nessa expressão, k_e é a sensibilidade do eletrodo, sendo definida como o inverso do tempo de resposta do eletrodo ($1/\tau$).

A sensibilidade do eletrodo (k_e) era determinada a partir de ensaio degrau em atmosferas de nitrogênio e ar.

Para medidas razoavelmente precisas, o tempo de resposta (τ) deve ser muito menor que o inverso de $K_L a$ ($1/K_L a$), caso contrário é necessário levar em consideração o atraso da resposta do eletrodo nas equações de balanço para o oxigênio.

O tempo de resposta do eletrodo foi avaliado por meio de ensaio em atmosfera de nitrogênio e ar, e apresentou valor igual a 4,13 s, podendo-se desconsiderar o efeito do atraso.

Os experimentos, sem a presença de biomassa imobilizada, foram realizados para diversas vazões de ar, na faixa de 2,0 a 15,0 l.min⁻¹, utilizando-se água do sistema público de abastecimento e esgoto pré-tratado em reator anaeróbio. O reator ficou instalado em sala com temperatura controlada, resultando o valor médio de 21,2±0,5°C.

Para crescimento e desenvolvimento da biomassa aeróbia na espuma de poliuretano, o reator radial aeróbio-anóxico foi operado por um período de 72 dias e 58 dias, respectivamente na primeira e na segunda etapa. Paralelamente, com o mesmo objetivo, operou-se na primeira fase outro reator com cinco compartimentos ocupados por espuma cúbica de diferentes tamanhos (5, 10, 15, 20, 25 e 30 mm de lado, aproximadamente), utilizada posteriormente nos estudos cinéticos. Considerou-se em estado de equilíbrio quando foram observadas remoções estáveis de DQO e conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato.

Dessa forma, foi estimada a velocidade aparente de respiração dos microrganismos aeróbios (R_{obs}) e avaliada a transferência de oxigênio do gás para o líquido, com a obtenção de coeficientes volumétricos globais de transferência de oxigênio (K_{La}) para valores de vazões de ar variando entre 2,0 e 14 l.min⁻¹.

Esses parâmetros foram obtidos empregando-se método dinâmico, apresentado por Atkinson e Mavituna (1991). A velocidade de consumo de oxigênio (R_{obs}) é dada pela inclinação da curva de decaimento, eq.(4.11), conforme Figura 4.9. O valor da velocidade pode ser considerado constante, se a concentração mínima de oxigênio dissolvido for maior que o valor crítico, e a concentração de microrganismos permanecer praticamente constante durante a realização do ensaio.

$$C = C^0 - R_{obs} \cdot t \quad (4.11)$$

Em que C⁰ é a concentração de oxigênio no instante que a aeração é interrompida, R_{obs} é a velocidade observada de respiração e t o tempo.

Figura 4.9- Determinação da velocidade de consumo de oxigênio (R_{O_2}) e do coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio (K_{La}) pelo método dinâmico.

Após, a retomada da aeração acompanha-se o aumento da concentração de oxigênio dissolvido com o tempo. Conforme demonstrado na Figura 4.9, o valor do K_{La} pode ser obtido pela representação gráfica da eq.(4.12):

$$C = C^\infty - (C^\infty - C_0).e^{-K_{La} \cdot (t - t_0)} \quad (4.12)$$

Nessa expressão, C^∞ é a concentração de equilíbrio do oxigênio no meio líquido, t_0 e C_0 são, respectivamente, o tempo e a concentração em que se reinicia da aeração.

4.3.1.3- Transferência de massa líquido-sólido

Os valores do coeficiente de transferência de massa líquido-sólido (k_s) foram obtidos por meio de correlação que associa o coeficiente ao número de Sherwood (Sh), em função do número de Schmit (Sc), do número de Reynolds de partícula convencional (Re_p) e modificado (Re_p^*), definidos como:

$$Sh = \frac{k_s \cdot d_p}{D_L} \quad (4.13)$$

$$Sc = \frac{\nu_L}{D_L} \quad (4.14)$$

$$Re_p = \frac{v_s \cdot d_p}{\nu_L} \quad (4.15)$$

$$Re_p^* = \frac{v_s \cdot d_p}{(1 - \epsilon) \cdot \nu_L} \quad (4.16)$$

Foi utilizada a correlação apresentada em Perry & Chilton (1985), válida tanto para sistemas gás-líquido como líquido-sólido, a qual cobre reatores de leito fixo e fluidizado, dentro de uma larga faixa de números de Schmidt (0,6 a 1.400). Para Re_p^* variando de 0 a 30, a expressão é:

$$J_D = 5,7 \cdot (Re_p^*)^{-0,78} \quad (4.17)$$

Nessa expressão, J_D é o fator de Colburn para a transferência de massa, definido como:

$$J_D = Sh \cdot (Sc)^{-1/3} \cdot (Re_p)^{-1} \quad (4.18)$$

Nessas expressões, k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, d_p é o diâmetro da esfera equivalente; D_L é a difusividade do oxigênio na fase líquida; ν_L é a viscosidade do líquido; v_s é a velocidade de líquido através do material suporte, considerada a área da seção líquida do reator e ϵ é a porosidade do leito.

Deve ser ressaltado que, embora tenham sido utilizadas partículas cúbicas, o equacionamento cinético e de transferência de massa foi desenvolvido para partículas esféricas, facilitando a modelagem. Dessa forma, foi utilizado raio de uma esfera equivalente com volume igual ao da partícula cúbica.

4.3.1.4- Estimativa dos parâmetros cinéticos intrínsecos de consumo de oxigênio

Os ensaios para a determinação das velocidades de consumo de oxigênio no reator radial agitado foram realizados utilizando-se o método dinâmico (Atkinson &

Mavituna, 1991), em que é medida a variação da concentração de oxigênio dissolvido na água em estado transiente, logo após a interrupção da aeração.

No reator agitado, as determinações foram feitas para várias concentrações iniciais de oxigênio dissolvido, e com os diversos tamanhos de partícula.

Ainda na primeira etapa, foram feitos ensaios a fim de determinar os parâmetros para a avaliação das resistências externa e interna à transferência de oxigênio nas biopartículas conforme metodologia apresentada em Ryu et al. (1984) e aplicada por Barboza (1994). Esses ensaios foram realizados em um reator de leito fixo agitado mecanicamente, descrito anteriormente.

Os ensaios se desenvolveram seguindo as seguintes etapas:

i) foram selecionados cubos de espuma de poliuretano com tamanho variando de 5mm, 10mm, 15mm, 20mm, 25mm e 30 mm de lado;

ii) foi feita a operação do reator aeróbio radial de leito fixo com esses cubos de espuma, separados em seis compartimentos distintos, para desenvolvimento da biomassa imobilizada;

iii) com os cubos de espuma de maior tamanho (30 mm de aresta) confinados na parede do reator radial agitado mecanicamente, apresentado nas Figuras 4.7 e 4.8, foram feitas estimativas das velocidades de consumo de oxigênio, conforme metodologia apresentada por Atkinson e Mavituna (1991), para várias velocidades de agitação (N).

Dessa forma, foi selecionada a velocidade de agitação que minimizava a resistência externa à transferência de massa;

iv) o sistema foi operado com essa velocidade N (em rpm) e para cada tamanho de partícula, foram obtidas as velocidades de consumo de oxigênio variando-se as concentrações iniciais de OD;

v) com os valores das concentrações iniciais de oxigênio dissolvido e as respectivas velocidades de consumo específicas, foram construídas figuras e obtidos os parâmetros cinéticos aparentes para cada tamanho de partícula, ajustando-se o modelo de Monod;

vi) plotou-se o valor das velocidades máximas específicas de consumo de oxigênio aparentes em função do raio equivalente das biopartículas, ajustando-se uma expressão matemática (polinômio de segunda ordem);

vii) tomando-se o raio equivalente igual a zero, obteve-se a velocidade intrínseca de consumo de oxigênio;

viii) com as velocidades de consumo aparente e a velocidade de consumo intrínseca, estimou-se o fator de efetividade (η) para cada tamanho de partícula, por meio da eq.(3.42);

4.3.1.5- Estimativa da difusividade efetiva

A partir dos perfis de consumo de oxigênio para os diferentes tamanhos de partícula, foram estimados os valores das difusividades efetivas, por meio de modelo em, em regime transiente e fazendo-se as seguintes considerações:

- i) a difusividade efetiva do oxigênio (D_e) nos poros da espuma com biomassa imobilizada;
- ii) a resistência a transferência de massa externa (k_s);
- iii) ao longo do processo de difusão ocorre o consumo do oxigênio cuja cinética é de ordem zero;
- iv) a concentração de oxigênio no interior do tanque agitado é uniforme devido à agitação.

Com isso, a equação de conservação do oxigênio no seio do fluido e no interior da espuma podem ser apresentadas pelas equações (3.94) e (3.96) respectivamente:

$$V_r \frac{dC_L}{dt} = -D_e \varepsilon_p A \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (3.94)$$

Neste caso tem-se:

$$R_{obs} = \frac{dC_L}{dt} \quad (3.95)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - C_{xp} (-rq) \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \quad (3.96)$$

Para cinética de ordem zero temos:

$$rq = k_o \quad (3.97)$$

Da equação (3.94) tem-se:

$$A = 3 \frac{V_p}{R} \quad (4.19)$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{k_s}{\varepsilon_p D_e} (C_L - C_s) \quad (4.20)$$

Assim a equação 3.94 pode ser reescrita por:

$$\frac{d C_L}{d t} = - \frac{3}{R} \frac{V_p}{V_r} k_s (C_L - C_s) \quad (3.98)$$

na qual C_L é a variação da concentração de oxigênio no seio do fluido e $\frac{V_p}{V_r} = \frac{(1 - \varepsilon_r)}{\varepsilon_r}$,

sendo ε_r a fração líquida da secção empacotada com a espuma.

A condição inicial para a equação 3.98 é:

$$t=0 \rightarrow C_L = C_0 \quad (4.21)$$

As condições iniciais e de contorno para a equação 3.96 são:

$$t = 0 \rightarrow C_i = 0 \quad (3.99)$$

$$r = R \rightarrow \frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{k_s}{\varepsilon_p D_e} (C_L - C_s) \quad (3.100)$$

$$r = 0 \rightarrow \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad (3.101)$$

As equações 3.96 e 3.98 são integradas numericamente, nas quais os parâmetros D_e , ε_r , ε_p e k_s são obtidos por ajuste deste modelo aos dados experimentais.

A equação 3.96 foi discretizada de tal forma que se aplicasse o método da colocação ortogonal sendo, então, reduzida a um polinômio e integrada conjuntamente com a equação 3.98.

4.3.1.6- Cinética de remoção de DQO e conversão de nitrogênio

No reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo, foram realizados ensaios para vazões de ar na faixa de 2 a 15 l.min⁻¹, sendo que cada ensaio teve duração de 6 horas. As determinações para conversão de nitrogênio foram feitas em intervalos de uma hora, e amostras foram coletadas, para a determinação da demanda química de oxigênio filtrada (DQO), a cada 15 minutos, durante os primeiros 135 minutos. Foram utilizadas metodologias descritas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* APHA(1998).

Para a avaliação da cinética de remoção da DQO, utilizou-se o modelo de primeira ordem com resíduo, uma vez que os sistemas biológicos dificilmente deixarão de apresentar no efluente alguma demanda de oxigênio.

Para reatores em batelada, o modelo pode ser expresso como:

$$C = C_R + (C_0 - C_R) \exp(-k_1^{ap} \cdot t) \quad (4.22)$$

Nessa expressão, C_R é a concentração residual de matéria orgânica (expressa como DQO), C_0 é a concentração inicial (mg DQO.l⁻¹), k_1^{ap} é a constante cinética aparente de primeira ordem (min⁻¹) e t é o tempo (min).

A conversão do nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato foi avaliada por meio do modelo de reações em série de primeira ordem, com apenas um intermediário, conforme mecanismo descrito por Levenspiel (1999) como:

Por meio de balanço de massa em sistema em batelada, o modelo integrado resulta em:

$$[N - \text{amon}] = [N - \text{amon}]_o \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (4.23)$$

$$[N - \text{NO}_2^-] = [N - \text{amon}]_o \cdot k_1 \left(\frac{e^{-k_1 \cdot t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 \cdot t}}{k_1 - k_2} \right) \quad (4.24)$$

$$[N - \text{NO}_3^-] = [N - \text{amon}]_o \cdot \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 \cdot t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \cdot t} \right) \quad (4.25)$$

4.3.2- Etapa 2: Operação do sistema combinado

Na segunda etapa, foi verificada a condição operacional que permitia conversão satisfatória de nitrogênio à forma de nitrato e remoção adicional da matéria orgânica carbonácea, por meio da variação dos tempos de detenção hidráulica e vazões de ar. Em seguida, buscou-se promover, além da nitrificação, a remoção do nitrogênio por desnitrificação no reator radial. Para isso, foi adicionado etanol como fonte adicional de carbono. O reator radial foi operado, com vazão de ar de 12 l.min⁻¹ e TDH de 8 horas, por um período de 57 dias para desenvolvimento da biomassa e realização dos ensaios preliminares. Em seguida, foram testadas 5(cinco) diferentes condições operacionais, combinando-se vazões de ar de 8 l.min⁻¹, 10 l.min⁻¹ e 12 l.min⁻¹ com tempos de detenção hidráulica de 5h, 6h e 7h. Na fase final desta etapa, foram inoculadas espumas no anel central do reator radial, provenientes do RAHLF, visando promover a desnitrificação. Foi necessária a adição de uma fonte externa de carbono (etanol), para que o processo se desenvolvesse em níveis desejáveis. Adotou-se uma vazão de ar de 10 l.min⁻¹ e vazão de esgoto de 1,75 l.h⁻¹, para alimentação do reator

4.4- Parâmetros analisados

Os parâmetros analisados e os métodos utilizados são apresentados na Tabela 4.2. A frequência das análises variou conforme a etapa experimental, tendo-se períodos em que a frequência era diária e outros duas vezes por semana.

Tabela 4.2- Parâmetros analisados, método utilizado.

Parâmetro analisado	Método utilizado
Oxigênio dissolvido (mg.l ⁻¹)	Potenciométrico
pH	Potenciométrico
Alcalinidade(mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	Titulométrico
Ácidos voláteis (mg Hac.l ⁻¹)	Titulométrico
DQO total (mg.l ⁻¹)	Espectrofotométrico
DQO filtrada (mg.l ⁻¹)	Espectrofotométrico
N-NTK (mgN.l ⁻¹)	Titulométrico
N-NH ₄ ⁺ (mgN.l ⁻¹)	Titulométrico
N-NO ₂ ⁻ (mgN.l ⁻¹)	Espectrofotométrico
N-NO ₃ ⁻ (mgN.l ⁻¹)	Espectrofotométrico
Sólidos totais(mg.l ⁻¹)	Gravimétrico
Sólidos voláteis totais (mg.l ⁻¹)	Gravimétrico
Sólidos em suspensão voláteis (mg.l ⁻¹)	Gravimétrico

4.4.1- Análises físico-químicas

As metodologias utilizadas para oxigênio dissolvido, pH, DQO, N – NH₄⁺, NTK, sólidos totais, sólidos voláteis totais e sólidos em suspensão totais e voláteis, foram as descritas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (APHA) 1998.

DQO: As análises foram realizadas por meio da digestão com refluxo fechado durante duas horas e utilizando-se o método colorimétrico no comprimento de onda de 620 nm. Para DQOfiltrada, as amostras eram filtradas em papel com poros de diâmetro igual a 1,2µm.

Nitrogênio amoniacal: As amostras foram inicialmente destiladas e em seguida analisadas pelo método titulométrico.

Nitrogênio na forma de nitrato: Foi utilizado o método espectrofotométrico com leituras nos comprimentos de onda de 220 nm e 275 nm.

Nitrogênio na forma de Nitrito: Foi realizado de acordo com o método colorimétrico em comprimento de onda de 543 nm.

Nitrogênio Total Kjeldahl: Foi empregado o método macro-Kjeldahl (digestão em meio ácido) seguido por etapa de destilação e análise titulométrica.

Oxigênio Dissolvido: Foi empregado o método do eletrodo de membrana, utilizando-se um medidor marca Mettler-Toledo, Modelo MO 128.

pH: As medidas do potencial hidrogeniônico foram feitas de acordo com o método eletrométrico.

Sólidos em suspensão totais e sólidos em suspensão voláteis: Foram determinados pelo método gravimétrico, utilizando-se membranas com poros com diâmetro de 1,2 μm .

As análises de **alcalinidade** e de **ácidos voláteis totais** foram realizadas de acordo com o método titulométrico apresentado por Dilallo e Albertson (1961).

A determinação da **biomassa imobilizada** consistiu na lavagem com água destilada de um número conhecido de matrizes de espuma de poliuretano, agitando-as vigorosamente até a remoção do biofilme. A suspensão obtida era transferida para uma proveta, adicionando-se água destilada para completar um volume específico. Em seguida, eram determinadas as concentrações de sólidos em suspensão voláteis pelo método gravimétrico citado anteriormente. A biomassa total imobilizada (expressa em sólidos em suspensão voláteis - SSV) foi determinada dividindo-se o valor da massa obtida pelo número de espumas amostradas e multiplicando pelo número total de espumas existentes no reator. A concentração por volume do reator (gSSV/volume do reator), foi determinada dividindo-se a concentração de biomassa imobilizada pelo volume útil do reator.

4.4.2- Caracterização microbiológica

Esta caracterização consistiu em determinar o NMP de bactérias heterótrofas, oxidadoras do nitrogênio amoniacal e oxidadoras do nitrito, além de microscopia ótica de contraste de fase e eletrônica de varredura.

4.4.2.1- Estimativa da quantidade de bactérias nitrificantes

A estimativa do Número Mais Provável (NMP) de bactérias nitrificantes foi realizada segundo método descrito por Schmidt e Belser (1984), adaptando-o para amostras de esgoto sanitário, visto que o método foi desenvolvido para amostras de solo (Mendonça, 2002).

Foi realizada uma determinação do NMP das bactérias oxidadoras de amônia e o NMP das bactérias oxidadoras de nitrito.

Bactérias oxidadoras de amônia: O meio de cultura utilizado foi o citado por Mendonça (2002) e listado na Tabela 4.3, adicionando-se água Milli-Q para completar o volume final de 500 ml.

O pH foi corrigido para a faixa de 7,5-8,0, por meio da adição de gotas do sobrenadante da solução de Na_2CO_3 .

Tabela 4.3- Soluções estoque para o preparo do meio de cultura para bactérias nitrificantes oxidadoras de amônia.

Constituinte químico	Concentração da solução estoque (g.100 ml ⁻¹)	Volume da solução estoque para 500ml de meio (ml)
(NH ₄) ₂ SO ₄	5,0	0,094/mg.l ⁻¹ de N-NH ₄
CaCl ₂ .2H ₂ O	1,34	0,5
MgSO ₄ .7H ₂ O	4,0	0,5
Azul de bromotimol	0,04	0,5
KH ₂ PO ₄ (0,2M)	2,72	3,75
Ferro quelante		0,5
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,246	
EDTA dissódico	0,331	
Elementos traço		0,5
NaMoO ₄ .2H ₂ O	0,01	
MnCl ₂	0,02	
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,0002	
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,01	
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,002	

Seguiu-se o seguinte procedimento:

- i) adicionou-se 9 ml do meio de cultura em cada tubo de ensaio, sendo utilizados 5 tubos para cada diluição. Foram utilizadas diluições de 10^{-1} a 10^{-9} ;
- ii) foi adicionado Na_2CO_3 , em cada tubo de ensaio, para tamponar a solução;
- iii) os tubos foram tampados com chumaços de algodão envoltos em gaze e levados para esterilização em autoclave, por 20 minutos a temperatura de 120°C e pressão de 1 atm;
- iv) foram retiradas 20 espumas do reator radial de leito fixo, contendo biomassa imobilizada, que depois de espremidas e lavadas com água Milli-Q resultou num volume de 50ml de amostra;
- v) foi adicionado 1 ml de amostra previamente diluída, em cada tubo de ensaio, para as nove diluições.
- vi) os tubos foram incubados a 30°C , durante 30 dias.
- vii) após esse período, foi verificado se o N-amoniacal havia sido convertido a N-nitrito, por meio da adição em cada tubo, de 3 gotas da solução de sulfanilamida (0,5g dissolvido em 100 ml de ácido clorídrico 2,4N) e em seguida, 3 gotas da solução de N-naftil-etilenodiamina hidrocloreto (0,3 g dissolvido em 100 ml de ácido clorídrico, 0,12N);
- viii) a presença de bactérias oxidadoras de amônia era verificada pela presença de nitrito nos tubos de ensaio, revelada pela coloração de rosa avermelho;
- ix) a estimativa do NMP foi realizada com auxílio de tabela padrão de probabilidade.

Bactérias oxidadoras de nitrito: o meio de cultura utilizado, foi o descrito na Tabela 4.4, completando o volume para 500 ml com água Milli-Q, conforme apresentado por Mendonça (2002).

O pH do meio de cultura foi corrigido para valores na faixa de 7,2 a 7,5, por meio da adição de solução de Na_2CO_3 .

Os procedimentos de preparo dos tubos de ensaio, esterilização, inoculação da amostra, diluições, incubação e adição das soluções de sulfanilamida e de N-naftil foram os mesmos descritos acima. Entretanto, o resultado é considerado positivo (presença de bactérias oxidadoras de nitrito) se for verificada a ausência de coloração

nos tubos de ensaio, ou seja, o nitrito presente no meio de cultura foi convertido a nitrato.

Tabela 4.4- Soluções estoque para o preparo do meio de cultura para bactérias nitrificantes oxidadoras de nitrito.

Constituinte químico	Concentração da solução estoque (g.100 ml ⁻¹)	Volume da solução estoque para 500ml de meio (ml)
NaNO ₂	0,69	0,5
CaCl ₂ .2H ₂ O	1,34	0,5
MgSO ₄ .7H ₂ O	4,0	2,5
K ₂ HPO ₄ (0,2M)	3,48	2,0
KH ₂ PO ₄ (0,2M)	2,72	0,5
Ferro quelante		0,5
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,246	
EDTA dissódio	0,331	
Elementos traço		0,5
NaMoO ₄ .2H ₂ O	0,01	
MnCl ₂	0,02	
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,0002	
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,01	
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,002	

4.4.2.2- Estimativa da quantidade de bactérias heterotróficas

O meio de cultura utilizado para estimativa do NMP de bactérias heterotróficas, foi o *Nutrient Broth*, adicionando-se 4 g em 500 ml de água destilada.

Os procedimentos para preparo dos tubos de ensaio, esterilização, diluições e inoculação foram os mesmos aos apresentados anteriormente. Entretanto, neste caso, foram introduzidos tubos de Duran nos tubos de ensaio a formação de gases. O tempo de incubação foi de 15 dias. Na água de diluição eram adicionados 2,0 ml de K₂HPO₄ e 0,5 ml KH₂PO₄.

Foi considerado positivo (presença de bactérias heterotróficas) se o tubo de Duran apresentava formação de gases.

4.4.2.3- Exames microbiológicos

Os exames microbiológicos foram realizados em microscópio eletrônico de varredura e microscópio ótico de contraste de fase.

Microscopia eletrônica de varredura: As amostras de biomassa imobilizada para microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram submetidas a tratamento prévio, seguindo procedimentos desenvolvidos por Nation (1993) e adaptadas para biofilmes bacterianos por Araújo (1995).

Conforme essa técnica, as amostras são inicialmente fixadas em solução tampão fosfato 0,1 M (pH 7,3), contendo 2,5% de glutaraldeído por um período de 12 horas a 4°C.

Após a fixação, as amostras foram submetidas a três lavagens consecutivas, com duração de 10 minutos cada, utilizando-se a solução tampão fosfato 0,1 M (pH=7,3). Em seguida, as amostras foram desidratadas pela exposição a uma série gradativa de soluções de etanol, com diversas concentrações em volume de 50%, 70%, 80%, 90%, 95% e 100% por 10 minutos cada. A desidratação em etanol 100% foi realizada três vezes.

Seguindo a desidratação, as amostras foram secas com hexametildesilazane (HMDS), adicionando-se 0,5 ml sobre as amostras por 30 segundos.

Finalmente, as amostras foram secas em estufa a 60°C durante duas horas, fixadas em suporte específico de alumínio e encaminhadas ao Laboratório de Microscopia e Análise do Instituto de Física da USP-São Carlos para serem recobertas com ouro e posterior observação em microscópio eletrônico de varredura.

Microscopia óptica: As amostras de biomassa foram embebidas em água e com o auxílio de uma pinça foi promovido o desprendimento das células aderidas e observação em microscópio ótico de contraste de fase.

4.5- Ajuste das curvas experimentais

A estimativa da difusividade efetiva, foi feita discretizando as equações

diferenciais e ajustou-se as curvas experimentais de decaimento do oxigênio dissolvido.

As estimativas dos parâmetros em que os dados experimentos foram ajustados a curvas teóricas, utilizou-se o método de regressão não linear de Levenberg-Marquardt (Microcal Origin 6.0[®]), com intervalo de confiança de 95%.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Transferência de massa gás-líquido e velocidade de consumo de oxigênio

Os resultados das estimativas dos coeficientes volumétricos globais de transferência de oxigênio do ar para o meio líquido (K_{La}) serão apresentados considerando-se duas condições experimentais distintas: na primeira, os ensaios foram realizados na ausência de microrganismos e tendo, como meio líquido, água do sistema público de abastecimento e esgoto pré-tratado anaerobiamente. Em seguida, destacam-se as estimativas efetuadas no reator contendo microrganismos aeróbios consumidores e alimentado com efluente anaeróbio.

5.1.1- Transferência de massa gás-líquido sem a presença de biomassa imobilizada

Com os valores experimentais da variação da concentração de oxigênio dissolvido com o tempo, após o reinício da aeração, ajustou-se a curva da eq.(4.12) para a obtenção dos valores de K_{La} e C^∞ , em cada condição operacional testada:

$$C = C^\infty - (C^\infty - C_0).e^{-K_{La}.(t-t_0)} \quad (4.12)$$

Nessa expressão, C^∞ é a concentração de equilíbrio do oxigênio no meio líquido, t_0 e C_0 são, respectivamente, o tempo e a concentração em que se reinicia a aeração.

5.1.1.1- Transferência de massa em água do sistema público de abastecimento

Para água do sistema público de abastecimento como meio líquido, os dados experimentais de reoxigenação e as respectivas curvas ajustadas são apresentadas nas Figuras 5.1 a 5.7.

Figura 5.1- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em água do sistema público de abastecimento e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 2 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.

Figura 5.2- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em água do sistema público de abastecimento e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 4 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.

Figura 5.3- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em água do sistema público de abastecimento e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 6 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.

Figura 5.4- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em água do sistema público de abastecimento e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 8 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.

Figura 5.5- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em água do sistema público de abastecimento e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 10 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.

Figura 5.6- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em água do sistema público de abastecimento e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 12 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.

Figura 5.7- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em água do sistema público de abastecimento e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 14 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.

Os valores ajustados das concentrações de oxigênio no meio líquido (C^∞) e dos coeficientes volumétricos de transferência de massa ($K_L a$), para vazões de ar variando na faixa de 2 a 14 l.min^{-1} , são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Valores dos parâmetros ajustados para os ensaios de reoxigenação em água do sistema público de abastecimento para vazões de ar variando de 2 l.min^{-1} a 14 l.min^{-1} .

Qar (l.min^{-1})	Vvm* ($\text{l.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	C^∞ ($\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}$)	C_0 ($\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}$)	$K_L a$ (h^{-1})	R^2
2	0,41	$7,46 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0$	$20,8 \pm 0,1$	0,99900
4	0,82	$7,40 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0$	$29,9 \pm 0,1$	0,99909
6	1,22	$7,39 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0$	$37,3 \pm 0,1$	0,99930
8	1,64	$7,41 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0$	$40,6 \pm 0,1$	0,99425
10	2,04	$7,41 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0$	$49,4 \pm 0,1$	0,99675
12	2,45	$7,48 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0$	$51,6 \pm 0,2$	0,99359
14	2,86	$7,49 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0$	$58,8 \pm 0,2$	0,99469

Vvm* é o volume de ar por volume de líquido por minuto.

Gebara et al. (1999) estudaram a transferência de oxigênio em reatores com altura de 6m e 12m, diâmetro de 200 mm e vazões de ar que variaram entre 400 l.h^{-1} e 3000 l.h^{-1} . Os valores de $K_L a$ situaram-se entre $0,0016 \text{ s}^{-1}$ ($5,8 \text{ h}^{-1}$) e $0,0116 \text{ s}^{-1}$ ($41,8 \text{ h}^{-1}$).

As concentrações de oxigênio no início da reaeração variaram de 0,42 a 0,45 $\text{mgO}_2\cdot\text{l}^{-1}$, atendendo à norma da ASCE (1984), que recomenda valor inferior a 30% da saturação. Os valores máximos de oxigênio dissolvido no meio líquido chegaram a mais de 95% da concentração de saturação ($7,75 \text{ mgO}_2\cdot\text{l}^{-1}$) a 22°C . Esse valor é muito próximo ao recomendado pela ASCE (1984), de 98% saturação.

As curvas de resíduos, em geral, indicam ajustes muito bons dos pontos experimentais ao modelo. Além disso, resíduos negativos nos primeiros instantes da reaeração revelam que o modelo pode compensar pequenos atrasos na resposta do eletrodo do medidor de OD, justamente na etapa em que a defasagem pode ser mais acentuada.

5.1.1.2- Transferência de massa em esgoto pré-tratado anaerobiamente

Para o meio líquido composto de efluente do reator anaeróbio horizontal de leito fixo, os ensaios foram executados sob as mesmas condições operacionais da água limpa. As Figuras 5.8 a 5.14 apresentam a variação da concentração de oxigênio dissolvido com o tempo e as respectivas curvas de ajuste ao modelo teórico, dado pela eq.(4.12), além dos resíduos revelados pela diferença entre os valores experimentais e os ajustados. Neste caso, verifica-se uma distribuição dos resíduos ao longo do ensaio, semelhante aos observados para água limpa.

Figura 5.8- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em esgoto pré-tratado anaerobiamente e curva de ajuste dos pontos experimentais ($-$) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de $2 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos

pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.

Figura 5.9- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em esgoto pré-tratado anaerobiamente e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 4 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.

Figura 5.10- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em esgoto pré-tratado anaerobiamente e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 6 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.

Figura 5.11- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em esgoto pré-tratado anaerobiamente e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 8 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.

Figura 5.12- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em esgoto pré-tratado anaerobiamente e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 10 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.

Figura 5.13- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em esgoto pré-tratado anaerobiamente e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 12 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.

Figura 5.14- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) em esgoto pré-tratado anaerobiamente e curva de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na eq.(4.12) para vazão de ar de 14 l.min^{-1} . O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores da curva ajustada.

Na Tabela 5.2, são apresentados os valores dos parâmetros ajustados ao modelo, eq (4.12), para esgoto pré-tratado anaerobiamente, em diferentes vazões de ar, e os respectivos coeficientes de correlação (R^2).

Tabela 5.2- Valores dos parâmetros ajustados para os ensaios de reoxigenação em esgoto pré-tratado anaerobiamente para vazões de ar variando de 2 l.min⁻¹ a 14 l.min⁻¹.

Q _{ar} (l.min ⁻¹)	V _{vm} [*] (l.l ⁻¹ .min ⁻¹)	C [∞] (mg O ₂ .l ⁻¹)	C _o (mg O ₂ .l ⁻¹)	K _{La} (h ⁻¹)	R ²
2	0,41	7,16 ± 0,01	0,43 ± 0	16,8 ± 0,0	0,99952
4	0,82	7,28 ± 0,01	0,42 ± 0	25,7 ± 0,1	0,99873
6	1,22	7,36 ± 0,01	0,43 ± 0	32,5 ± 0,1	0,99920
8	1,64	7,41 ± 0,01	0,42 ± 0	39,1 ± 0,1	0,99929
10	2,04	7,47 ± 0,01	0,43 ± 0	44,4 ± 0,1	0,99844
12	2,45	7,52 ± 0,01	0,43 ± 0	47,7 ± 0,1	0,99735
14	2,86	7,54 ± 0,01	0,40 ± 0	53,0 ± 0,2	0,99398

A relação entre as concentrações de oxigênio dissolvido na massa líquida em equilíbrio com a fase gasosa, para o esgoto (Tabela 5.2) e para a água limpa (Tabela 5.1), denominado fator β' , para vazões de ar variando de 2 a 14 l.min⁻¹, é apresentada na Figura 5.15(a). Observa-se uma pequena variação dessa relação, na faixa de 0,96 e 1,00, que pode ser considerada pouco significativa para as condições de teste, uma vez que, segundo Metcalf e Eddy (1991), esse fator pode variar entre 0,70 e 0,98 em esgotos domésticos. Constatou-se, assim que, nas condições testadas, o efluente de reator anaeróbio afetou muito pouco a concentração de equilíbrio no meio líquido, comparando-se com a água limpa.

Figura 5.15- (a) Variação do fator β' ($C_{OD\ esgoto}/C_{OD\ água\ limpa}$) em função da vazão de ar; (b) Estimativa do fator α ($KLa_{esgoto}/KLa_{água}$).

Para comparar a transferência de massa na água e no esgoto, em um determinado sistema de aeração, o coeficiente α (alfa), tem sido definido como a relação entre

$K_{La\text{esgoto}}$ e $K_{La\text{água}}$. A Figura 5.15(b) demonstra a relação entre os valores dos coeficientes volumétricos globais de transferência de massa para água limpa e esgoto pré-tratado. Verifica-se que, em média, os valores para o esgoto correspondem a aproximadamente 90% dos valores para água limpa. De acordo com Eckenfelder (1989) e Metcalf e Eddy (1991), valores típicos de α para aeração com ar difuso, variam na faixa de 0,4 a 0,8 em tanques de aeração contendo biomassa em suspensão. Conforme Stenstrom e Gilbert (1981), o fator α varia com uma série de condições, tais como características do esgoto, intensidade de mistura, concentração de sólidos em suspensão, método de aeração, escala e outros.

Um dos principais fatores envolvidos nos custos de operação dos sistemas aeróbios se relaciona à necessidade de introduzir potência na massa líquida para promover a aeração e a mistura do meio.

Na Tabela 5.3, os coeficientes de transferência de massa são relacionados com a potência aplicada no meio por unidade de volume. A estimativa da potência aplicada foi feita por meio de expressão apresentada em Chisti (1989):

$$\frac{P}{V} = \rho_L \cdot g \cdot V_s \quad (3.12)$$

Em sistemas de lodos ativados, von Sperling (1997) recomenda densidades de potência acima de 10 W.m^{-3} , para a manutenção da biomassa em suspensão. De acordo com Metcalf e Eddy (1991), valores típicos de potência necessária para manter o reator completamente misturado por meio de aeradores mecânicos variam de 19 a 39 W.m^{-3} , dependendo da forma do tanque ou lagoa.

Tabela 5.3 - Variação dos coeficientes volumétricos de transferência de oxigênio, para água e esgoto pré-tratado, com a vazão e velocidade superficial de ar e potência aplicada por volume.

Vazão de ar (l.min ⁻¹)	Velocidade Superficial (cm.s ⁻¹)	K_{La} água (h ⁻¹)	K_{La} esgoto (h ⁻¹)	P/V (W.m ⁻³)
2	0,136	20,8	16,8	10,91
4	0,272	29,9	25,7	21,82
6	0,408	37,3	32,5	32,72
8	0,544	40,6	39,1	43,63
10	0,680	49,4	44,4	54,54
12	0,817	51,6	47,7	65,45
14	0,953	58,8	53,0	76,35

van Haandel e Marais (1999) citam uma expressão empírica, em que a potência mínima dissipada (W) para manter o lodo em suspensão é inversamente proporcional à raiz quadrada do volume (m^3) e proporcional a um fator constante igual a 450.

Observa-se que vazões de ar acima de 8 l.min^{-1} geram densidades de potência superiores às recomendadas para sistemas de lodos ativados convencionais.

Para os valores de K_{La} em função da potência aplicada por volume, foram ajustadas curvas tomando-se por base a equação de potência (Figura 5.16), usada com frequência para caracterizar reatores tipo torre ou de coluna, conforme relatado por Deckwer (1992) e van't Riet e Tramper (1991).

Figura 5.16- Dados experimentais dos valores de K_{La} em função da potência aplicada para água do sistema público de abastecimento (Δ) e esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio ($\square$) e as respectivas curvas de ajuste.

As expressões (5.1) e (5.2) apresentam as constantes ajustadas para água de abastecimento e esgoto pré-tratado, e os respectivos coeficientes de correlação:

$$K_{La}(\text{água}) = 5,77 \pm 0,63 \left(\frac{P}{V} \right)^{0,53 \pm 0,03} \quad R^2 = 0,99035 \quad (5.1)$$

$$K_{La}(\text{esgoto}) = 4,35 \pm 0,23 \left(\frac{P}{V} \right)^{0,58 \pm 0,01} \quad R^2 = 0,99810 \quad (5.2)$$

Constata-se que o valor do expoente na expressão de potência para o esgoto (0,58) foi ligeiramente superior ao verificado para a água (0,53), o que indica que, com o aumento da vazão de ar e, conseqüentemente, da potência introduzida no sistema, o

aumento do $K_L a$ será mais efetivo no meio contendo esgoto pré-tratado.

Schugerl (1985) apresenta correlação do tipo potência ($K_L a = b \cdot V_s^m$) válida para velocidade superficial de ar (V_s) variando entre 0,01 e 25 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ e $K_L a$ na faixa de 0,003 e 0,1 s^{-1} , em que o expoente m assume valor de 0,8 para água limpa e b é uma função do tipo de aerador e das propriedades do meio.

Devido à natureza complexa dos esgotos sanitários, fica difícil identificar os fatores que possivelmente contribuíram para o incremento no expoente, em relação à água limpa.

Vários autores, entre eles, Stenstrom e Gilbert (1981), Kargi e Moo-Young (1985), Eckenfelder (1989), Wagner e Popel (1996), destacam o papel dos surfactantes nos processos de transferência de massa gás-líquido. Stenstrom e Gilbert (1981) indicam que, em geral, sistemas de aeração por ar difuso têm a eficiência mais afetada que a aeração mecânica superficial. No entendimento de Kargi e Moo-Young (1985) e Eckenfelder (1989), os surfactantes são facilmente absorvidos na interface ar-líquido, resultando na redução da tensão superficial e, conseqüentemente, no diâmetro da bolha de ar, o que provoca aumento relativo na área interfacial. Por outro lado, as moléculas depositadas na interface, promovem uma redução no coeficiente de transferência de massa (K_L), devido ao aumento da resistência à transferência. Em alguns casos, o incremento na área "a" poderá exceder a redução no K_L e o efeito global será o aumento do valor do coeficiente global acima do verificado para a água limpa.

Por outro lado, Wagner e Popel (1996) pesquisaram a influência de diferentes tipos de surfactantes e suas concentrações, tanto sobre o coeficiente de transferência (K_L) quanto sobre a área interfacial específica (a). Os autores concluíram que, de maneira geral, o valor de K_L foi reduzido pela presença de surfactantes, enquanto que a área (a) foi incrementada pela redução no tamanho das bolhas de ar. Nas condições estudadas, o efeito global resultou num decréscimo nos valores de $K_L a$; entretanto, os agentes tensoativos não aniônicos reduziram a transferência de oxigênio mais fortemente que os aniônicos.

5.1.2- Transferência de massa gás-líquido na presença de biomassa aeróbia

Durante a segunda fase de operação do reator radial de leito fixo, paralelamente aos estudos relacionados à nitrificação e desnitrificação, foram executados três ensaios de consumo de oxigênio (Robs) e avaliação do $K_L a$, realizados no 112º, 124º e 150º dia.

Durante esses experimentos, o reator foi mantido com vazão de ar de 10 l.min^{-1} e tempo de detenção hidráulica total de 6 horas. Os ensaios foram feitos em batelada e consistiram em registrar a variação da concentração de oxigênio dissolvido após a interrupção da aeração no reator. Em seguida, o ar era novamente injetado no reator, registrando-se o acréscimo do OD até alcançar o equilíbrio na massa líquida.

5.1.2.1- Ensaios de consumo de oxigênio e reoxigenação realizados no 112º dia de operação do sistema

As Figuras 5.17 a 5.22 apresentam as variações da concentração de oxigênio dissolvido durante a fase de consumo pelos organismos aeróbios e reoxigenação pela injeção de ar no reator.

Figura 5.17- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reacção (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 2 l.min^{-1} e temperatura de $25,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.18- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 4 l.min⁻¹ e temperatura de 25,2±0,2°C. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.19- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 6 l.min⁻¹ e temperatura de 25,2±0,2°C. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.20- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 8 l.min^{-1} e temperatura de $25,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.21- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 10 l.min^{-1} e temperatura de $25,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.22- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 12 l.min^{-1} e temperatura de $25,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.23- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 14 l.min^{-1} e temperatura de $25,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Nas Tabelas 5.4 e 5.5, são apresentados os parâmetros ajustados durante a fase de consumo de oxigênio e reaeração, respectivamente.

Tabela 5.4- Valores dos parâmetros ajustados para os ensaios de consumo de oxigênio pelos microrganismos aeróbios no 112º dia de operação, com vazões de ar variando na faixa de 2 l.min⁻¹ a 14 l.min⁻¹ e temperatura de 25,2±0,2 °C.

Qar (l.min ⁻¹)	C ^o (mg O ₂ .l ⁻¹)	Robs (mg O ₂ .l ⁻¹ .h ⁻¹)	R ²
02	4,12 ± 0,01	32,9 ± 0,5	0,97458
04	4,68 ± 0,01	36,3 ± 0,4	0,98198
06	5,09 ± 0,01	40,1 ± 0,3	0,99106
08	5,40 ± 0,01	43,7 ± 0,2	0,99539
10	5,65 ± 0,01	43,7 ± 0,3	0,99309
12	5,65 ± 0,01	44,9 ± 0,3	0,99249
14	5,75 ± 0,01	46,1 ± 0,2	0,99631

Observa-se que tanto a velocidade de consumo aparente (Robs) quanto o coeficiente global de transferência gás-líquido (K_La) aumentaram com o acréscimo da vazão de ar, possivelmente pela maior intensidade de mistura no meio líquido e incremento da área de interface gás-esgoto.

Tabela 5.5- Valores dos parâmetros ajustados para os ensaios de reoxigenação na presença de microrganismos aeróbios no 112º dia de operação, com vazões de ar variando na faixa de 2 l.min⁻¹ a 14 l.min⁻¹ e temperatura de 25,2±0,2 °C.

Qar (l.min ⁻¹)	C [∞] (mg O ₂ .l ⁻¹)	C _o (mg O ₂ .l ⁻¹)	K _L a (h ⁻¹)	R ²
2	4,16 ± 0,01	2,31 ± 0	21,9 ± 0,3	0,96566
4	4,90 ± 0,01	2,15 ± 0	31,5 ± 0,3	0,98606
6	5,20 ± 0,01	2,34 ± 0	42,2 ± 0,5	0,97571
8	5,40 ± 0,01	2,34 ± 0	56,3 ± 0,4	0,99054
10	5,61 ± 0,01	2,23 ± 0	59,0 ± 0,5	0,98553
12	5,68 ± 0,01	2,34 ± 0	76,6 ± 0,5	0,99107
14	5,79 ± 0,01	2,34 ± 0	73,5 ± 0,6	0,98765

5.1.2.2- Ensaios de consumo de oxigênio e reoxigenação realizados no 124º dia de operação do sistema.

Os dados experimentais e as curvas de ajuste dos ensaios realizados nesta fase são apresentados nas Figuras 5.24 a 5.30.

Figura 5.24- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 2 l.min^{-1} e temperatura de $21,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.25- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 4 l.min^{-1} e temperatura de $21,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.26- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 6 l.min^{-1} e temperatura de $21,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.27- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 8 l.min^{-1} e temperatura de $21,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.28- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 10 l.min^{-1} e temperatura de $21,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.29- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 12 l.min^{-1} e temperatura de $21,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.30- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) durante fase de consumo (segmento reto) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 14 l.min^{-1} e temperatura de $21,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Os valores dos parâmetros ajustados para o consumo de oxigênio são apresentados na Tabela 5.6 e coeficientes para a reoxigenação estão indicados na Tabela 5.7.

Tabela 5.6- Valores dos parâmetros ajustados para os ensaios de consumo de oxigênio pelos microrganismos aeróbios no 124º dia de operação, com vazões de ar variando na faixa de 2 l.min^{-1} a 14 l.min^{-1} e temperatura de $21,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$.

Qar (l.min^{-1})	C ^o ($\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}$)	Robs ($\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	R ²
2	$4,99 \pm 0,01$	$19,0 \pm 0,1$	0,99890
4	$5,50 \pm 0,01$	$19,5 \pm 0,1$	0,99819
6	$5,89 \pm 0,01$	$20,0 \pm 0,1$	0,99843
8	$6,18 \pm 0,01$	$21,5 \pm 0,1$	0,99814
10	$6,24 \pm 0,01$	$22,2 \pm 0,1$	0,99745
12	$6,45 \pm 0,01$	$22,6 \pm 0,1$	0,99799
14	$6,68 \pm 0,01$	$23,0 \pm 0,1$	0,99783

Nessa etapa, os ensaios foram realizados com temperatura média de $21,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$, praticamente a mesma mantida nos ensaios de reoxigenação sem biomassa ativa realizados com água limpa ($21,3 \pm 0,4^\circ\text{C}$) e esgoto pré-tratado anaerobiamente ($21,4 \pm 0,4^\circ\text{C}$), possibilitando a comparação de alguns parâmetros obtidos.

Tabela 5.7- Valores dos parâmetros ajustados para os ensaios de reoxigenação na presença de microrganismos aeróbios no 124º dia de operação, com vazões de ar variando na faixa de 2 l.min⁻¹ a 14 l.min⁻¹ e temperatura de 21,4±0,7 °C.

Qar (l.min ⁻¹)	C [∞] (mg O ₂ .l ⁻¹)	C ₀ (mg O ₂ .l ⁻¹)	K _{La} (h ⁻¹)	R ²
2	5,04 ± 0,01	3,42 ± 0	22,7 ± 0,0	0,99870
4	5,62 ± 0,01	3,45 ± 0	33,2 ± 0,1	0,99623
6	5,99 ± 0,01	3,35 ± 0	42,1 ± 0,1	0,99772
8	6,18 ± 0,01	3,44 ± 0	52,8 ± 0,1	0,99794
10	6,35 ± 0,01	3,46 ± 0	55,4 ± 0,2	0,9949
12	6,55 ± 0,01	3,43 ± 0	65,3 ± 0,2	0,99696
14	6,68 ± 0,01	3,42 ± 0	69,4 ± 0,2	0,99688

Verifica-se, na Figura 5.31 (a), que a concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido foi superior a 5,00 mg O₂.l⁻¹, até mesmo com o consumo pela biomassa aeróbia e vazão de ar de 2 l.min⁻¹, indicando que o oxigênio não foi limitante nesta condição operacional.

Figura 5.31- (a) Variação da concentração de oxigênio dissolvido com a vazão de ar para (○) água do sistema público de abastecimento, (Δ) esgoto pré-tratado anaerobicamente sem a presença de microrganismos imobilizados e (□) esgoto pré-tratado anaerobicamente com a presença de biomassa aeróbia. (b) Decaimento da concentração de OD (—) causado pelo consumo dos microrganismos.

Na Figura 5.31(b), observa-se que para concentrações de oxigênio dissolvido no meio líquido acima de 3,50 mgO₂.l⁻¹ o decaimento é constante, e pode ser representado por uma reta.

Pode-se constatar, nas Tabelas 5.1 e 5.7, que os valores de K_{La} foram, em média, cerca de 19% superiores aos apresentados para água limpa. Uma das causas pode ser

atribuída a um problema metodológico, devido à fixação do valor de C_o , uma vez que, enquanto na água limpa a concentração adotada foi em torno de $0,45 \text{ mg O}_2.\text{l}^{-1}$, seguindo recomendação da ASCE (1980) que indica valores abaixo de 30% da saturação, para o esgoto com microrganismos os valores variaram em torno de $3,44 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$.

A avaliação da diferença causada pela fixação do valor C_o foi feita por meio da estimativa dos valores do K_{La} em água limpa, porém considerando-se as concentrações iniciais em torno de $3,50 \text{ mg O}_2.\text{l}^{-1}$ (e não $0,45 \text{ mg O}_2.\text{l}^{-1}$ como anteriormente). Os resultados indicaram que os coeficientes globais de transferência de massa para esgoto com consumo de oxigênio pelos microrganismos ainda foram em média 9% mais elevados que para a água limpa. Portanto, pode-se inferir que, comparando-se os valores do K_{La} em meio contendo biomassa e em água limpa, com a mesma concentração inicial de OD, os valores para o meio contendo organismos podem ter sido superestimados, porém ainda foram superiores aos verificados para água limpa.

Além dos efeitos da presença de substâncias tensoativas, discutidos anteriormente, Eckenfelder (1989) destaca que, durante o processo de oxidação biológica, substâncias que podem afetar a velocidade de transferência estão sendo removidas e, como consequência, o valor do K_{La} poderá aumentar ou diminuir.

Ao final dos ensaios, foram coletadas amostras de espuma imobilizada para determinação da concentração de sólidos no sistema, resultando $11,2 \text{ g}$ de sólidos totais (ST) e $9,5 \text{ g}$ de sólidos voláteis totais (SVT).

5.1.2.3- Ensaios de consumo de oxigênio e reoxigenação realizados no 150º dia de operação do sistema

A última etapa foi executada com temperaturas ambientais mais elevadas, em média cerca de $31,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$. A seguir, são apresentadas as Figuras 5.32 a 5.38, com a variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido, as curvas de ajuste aos modelos das eq. (4.11) e eq. (4.12) e resíduos dados pela diferença entre os valores experimentais e ajustados para as etapas de consumo e reoxigenação em diferentes vazões de ar.

Figura 5.32- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 2 l.min^{-1} e temperatura de $31,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.33- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 4 l.min^{-1} e temperatura de $31,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.34- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 6 l.min^{-1} e temperatura de $31,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.35- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 8 l.min^{-1} e temperatura de $31,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.36- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 10 l.min^{-1} e temperatura de $31,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.37- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 12 l.min^{-1} e temperatura de $31,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Figura 5.38- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) durante fase de consumo (reta) e reaeração (exponencial) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) aos modelos eq.(4.11) e eq.(4.12), respectivamente, para vazão de ar de 14 l.min^{-1} e temperatura de $31,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$. O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ) obtidos pela diferença entre os dados experimentais e os valores das curvas ajustadas.

Os valores dos parâmetros ajustados para a estimativa das velocidades de consumo de oxigênio são apresentados na Tabela 5.8 e para os coeficientes de transferência de massa (K_{La}) na Tabela 5.9.

Tabela 5.8- Valores dos parâmetros ajustados para os ensaios de consumo de oxigênio pelos microrganismos aeróbios no 150º dia de operação, com vazões de ar variando na faixa de 2 l.min^{-1} a 14 l.min^{-1} e temperatura de $31,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$.

Qar (l.min^{-1})	C° ($\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}$)	Robs ($\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	R²
2	$4,61 \pm 0,01$	$27,3 \pm 0,1$	0,99760
4	$4,99 \pm 0,01$	$28,7 \pm 0,1$	0,99884
6	$5,11 \pm 0,01$	$29,7 \pm 0,1$	0,99844
8	$5,55 \pm 0,01$	$31,2 \pm 0,1$	0,99872
10	$5,58 \pm 0,01$	$32,2 \pm 0,1$	0,99903
12	$5,60 \pm 0,01$	$31,6 \pm 0,1$	0,99900
14	$5,66 \pm 0,01$	$31,7 \pm 0,1$	0,99854

Comparando-se as Tabela 5.6 e a Tabela 5.8, observa-se que as concentrações de oxigênio em equilíbrio no meio líquido foram inferiores para os ensaios realizado no

150º dia, com temperatura média de $31,0 \pm 0,4$ °C; entretanto, as velocidades de consumo de oxigênio (Robs) foram superiores, como era de se esperar.

Tabela 5.9- Valores dos parâmetros ajustados para os ensaios de reoxigenação na presença de microrganismos aeróbios no 150º dia de operação, com vazões de ar variando na faixa de 2 l.min^{-1} a 14 l.min^{-1} e temperatura de $31,0 \pm 0,4$ °C.

Qar (l.min^{-1})	C^∞ ($\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}$)	C_o ($\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}$)	K_{La} (h^{-1})	R^2
2	$4,64 \pm 0,01$	$3,44 \pm 0$	$27,9 \pm 0,2$	0,99152
4	$4,94 \pm 0,01$	$3,39 \pm 0$	$46,4 \pm 0,4$	0,98898
6	$5,09 \pm 0,01$	$3,46 \pm 0$	$54,6 \pm 0,4$	0,98872
8	$5,44 \pm 0,01$	$3,45 \pm 0$	$66,3 \pm 0,4$	0,99245
10	$5,50 \pm 0,01$	$3,45 \pm 0$	$68,9 \pm 0,4$	0,99184
12	$5,58 \pm 0,01$	$3,43 \pm 0$	$83,0 \pm 0,4$	0,98637
14	$5,60 \pm 0,01$	$3,41 \pm 0$	$92,7 \pm 0,5$	0,98875

A evolução dos coeficientes de transferência com a potência aplicada para as três faixas de temperatura testadas é mostrada na Figura 5.39.

Figura 5.39- Variação do K_{La} com a potência aplicada e curvas ajustadas à equação de potência para as temperaturas médias de $21,4 \pm 0,7$ °C (□), $25,2 \pm 0,2$ °C (○) e $31,0 \pm 0,4$ °C (Δ).

Na Figura 5.39, pode-se observar que, para faixas de temperaturas mais elevadas, os valores de K_{La} , em geral, foram superiores. Pela teoria dos dois filmes, o

coeficiente de transferência de massa é proporcional à difusividade do oxigênio no filme líquido, que por sua vez, aumenta com a temperatura.

Os coeficientes (K_La), apresentados na Tabela 5.7, revelam que, em temperaturas mais baixas ($21,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$), as constantes de transferência são cerca de 77% inferiores às verificadas na Tabela 5.9, para $31,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$.

A influência da temperatura pode ser expressa pela eq.(5.3):

$$K_{La}(T) = K_{La}(20^\circ\text{C}) \cdot \theta_T^{(T-20)} \quad (5.3)$$

em que θ é o coeficiente de temperatura.

Para as temperaturas médias de $21,4^\circ\text{C}$ e $31,0^\circ\text{C}$, pode-se estimar θ_T por meio da eq.(5.4):

$$\frac{K_{La}(T_{31})}{\theta_T^{(T_{31}-20)}} = \frac{K_{La}(T_{21,5})}{\theta_T^{(T_{21,5}-20)}} \quad (5.4)$$

resultando num valor médio de $1,027 \pm 0,005$. Segundo Metcalf e Eddy (1991), valores típicos estão na faixa de 1,015 a 1,040, sendo mais comum adotar-se 1,024.

Considerando-se as temperaturas médias de $21,4^\circ\text{C}$ e $25,2^\circ\text{C}$, o coeficiente θ_T foi estimado em $1,010 \pm 0,019$.

Na Tabela 5.10 são listados os parâmetros ajustados para a equação de potência. Verifica-se que, exceto para a temperatura média de $25,2^\circ\text{C}$, os valores do expoente permaneceram praticamente constantes e na mesma ordem de grandeza verificada para o esgoto pré-tratado sem a presença de biomassa imobilizada. Entretanto, a constante ajustada b , variou em cada etapa. Para Schugerl (1981), a constante b é função do tipo de aerador e das propriedades do meio líquido.

Tabela 5.10- Valores dos parâmetros ajustados b e m , para a correlação do tipo potência $[K_La = b(P/V)^m]$, obtidos em diferentes temperaturas médias.

Temperatura média ($^\circ\text{C}$)	b ($\text{h}^{-1} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{W}^{-1})^{-m}$)	m	R^2
$21,4 \pm 0,7$	$5,60 \pm 0,59$	$0,58 \pm 0,03$	0,99273
$25,2 \pm 0,2$	$4,17 \pm 1,16$	$0,67 \pm 0,07$	0,96642
$31,0 \pm 0,4$	$7,13 \pm 1,12$	$0,59 \pm 0,04$	0,98436

5.2- Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido (k_s)

A determinação experimental do coeficiente de transferência de massa líquido-sólido é muito difícil, sendo feita normalmente por meio de correlações encontradas na literatura.

Dessa forma, os valores de k_s foram estimados por meio da combinação das eq.(3.28) e (3.31), resultando na eq.(5.5), considerando-se as velocidades do líquido correspondentes aos tempos de detenção hidráulica de 5 h, 6 h e 7 h na zona aerada do reator radial de leito fixo.

$$\left(\frac{k_s \cdot d_p}{D_L}\right) \left(\frac{v_L}{D_L}\right)^{-1/3} \left(\frac{v_s \cdot d_p}{v_L}\right)^{-1} = 5,7 \left(\frac{v_s \cdot d_p}{(1-\varepsilon) \cdot v_L}\right)^{-0,78} \quad (5.5)$$

Nessas expressões, k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, d_p é o diâmetro da esfera equivalente (1,24 cm); D_L é a difusividade do oxigênio na fase líquida (estimada em $2,21 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a $22,7^\circ\text{C}$, por meio de correlação de Wilke e Chang), v_L é a viscosidade do líquido ($0,948 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a $22,7^\circ\text{C}$), v_s é a velocidade de líquido através do material suporte, considerada a área da seção líquida do reator radial de leito fixo (4,15; 3,46 e 2,96 $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$, para tempos de detenção hidráulica de 5h, 6h e 7 horas, respectivamente), e ε é a porosidade do leito (0,40).

No parâmetro $k_s a$, a é a área total das partículas dividida pelo volume de líquido intersticial na zona aerada que, para o caso de espumas cúbicas, é igual a 15. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11- Valores dos coeficientes de transferência de massa líquido-sólido, para diversos tempos de detenção hidráulica e velocidades intersticiais do líquido.

Tempo de detenção hidráulica (h)	Velocidade Superficial ($\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$)	k_s ($\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$)	$k_s a$ (h^{-1})
5,0	4,15	1,22	18,32
6,0	3,46	1,17	17,60
7,0	2,96	1,13	17,01

Comparando-se os valores de K_{LA} com $k_s a$, verifica-se que a resistência líquido-sólido é mais significativa se comparada com o coeficiente de transporte gás-líquido, para as condições operacionais estudadas. Isso se deve, principalmente, às baixas velocidades intersticiais do líquido através da espuma.

5.3- Velocidade intrínseca de consumo de oxigênio

A velocidade intrínseca de consumo de oxigênio é aquela que se verifica quando as resistências externa e interna podem ser consideradas desprezíveis. Para a obtenção desse parâmetro, foram realizados experimentos no reator aeróbio radial agitado mecanicamente, inicialmente variando-se a frequência de rotação do agitador a fim de determinar a velocidade que minimiza a resistência externa à transferência de massa. Posteriormente, com tamanhos de espuma decrescentes, na faixa de 3,0 a 0,5 cm, o reator agitado foi operado com diversas concentrações iniciais de OD, obtendo-se as equações cinéticas aparentes para cada tamanho de espuma. A interpolação das velocidades máximas obtidas para uma espuma de raio fictício igual a zero resultou na velocidade intrínseca.

Os dados experimentais apresentados no Apêndice A, geraram a Tabela 5.12, e a Figura 5.40 e referem-se à velocidade de consumo de oxigênio para espuma de 3,0 cm ($R_p = 1,86$ cm), em diferentes velocidades de rotação do agitador. Observa-se que a velocidade de respiração aumentou até que a rotação alcançasse 500 rpm, permanecendo estável para velocidades de rotação acima desse valor, indicando a condição operacional do reator agitado em que a resistência externa foi minimizada.

Tabela 5.12- Valores das concentrações iniciais e velocidades observadas de consumo de oxigênio (R_{obs}) para frequências de rotação variando entre 100 e 1100 rpm, nas partículas com tamanho igual a 3 cm de aresta (Raio equivalente = 1,86 cm).

Rotação (rpm)	C_o (mg $O_2.l^{-1}$)	R_{obs} (mg $O_2.l^{-1}.s^{-1}$)	R^2
100	3,98 $\pm$ 0	0,00132 $\pm$ 0,00001	0,95531
150	3,77 $\pm$ 0	0,00197 $\pm$ 0,00001	0,96981
200	4,06 $\pm$ 0	0,00228 $\pm$ 0,00001	0,98145
250	4,36 $\pm$ 0	0,00326 $\pm$ 0,00001	0,99074
300	4,39 $\pm$ 0	0,00344 $\pm$ 0,00001	0,98903
350	4,40 $\pm$ 0	0,00428 $\pm$ 0,00001	0,99615
400	4,46 $\pm$ 0	0,00465 $\pm$ 0,00002	0,98666
450	4,60 $\pm$ 0	0,00478 $\pm$ 0,00002	0,98828
500	4,59 $\pm$ 0	0,00519 $\pm$ 0,00003	0,96386
600	4,63 $\pm$ 0	0,00527 $\pm$ 0,00003	0,97195
700	4,64 $\pm$ 0	0,00531 $\pm$ 0,00003	0,97658
800	4,65 $\pm$ 0	0,00535 $\pm$ 0,00003	0,97794
900	4,61 $\pm$ 0	0,00516 $\pm$ 0,00003	0,97200
1000	4,56 $\pm$ 0	0,00489 $\pm$ 0,00003	0,97849
1100	4,46 $\pm$ 0	0,00500 $\pm$ 0,00003	0,97298

Dessa forma, adotou-se a frequência de 600 rpm para os ensaios cinéticos de determinação da velocidade de consumo de oxigênio com os vários tamanhos de espuma (raio equivalente de 0,31, 0,62, 0,93, 1,24, 1,55 e 1,86 cm).

Figura 5.40- Variação da velocidade de consumo de oxigênio em função da velocidade de rotação do agitador, para espuma com 3,0 cm de lado ($R_p = 1,86$ cm).

Para as partículas de diferentes tamanhos, verificou-se que as velocidades observadas de consumo de oxigênio (R_{obs}) aumentaram com a elevação da concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido, seguindo o modelo cinético de Monod (Figura 5.41 e Tabela 5.13). As curvas de cada experimento são apresentadas no Apêndice B. Os resultados demonstraram a tendência de aumento da velocidade máxima observada de consumo de oxigênio (R_{obs}^{max}) com a diminuição dos tamanhos das partículas de espuma. Esse comportamento era esperado, uma vez que tamanhos de partículas menores, em geral, oferecem menos resistência interna à transferência de massa.

Os valores das constantes de saturação (K_s) podem não estar adequadamente estimadas, visto que, para baixas concentrações de oxigênio dissolvido no reator, inferior à concentração crítica para os microrganismos, as estimativas das velocidades de consumo de oxigênio se tornam imprecisas, uma vez que a redução na concentração de OD, com o tempo, deixa de ser linear. Para van Haandel e Marais (1999), a determinação confiável da velocidade de consumo de oxigênio requer o consumo de 2 a 3 $\text{mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$.

De acordo com Merkel et al. (1996), a estimativa da constante de saturação, em experimentos em batelada, é acompanhada de um alto grau de incerteza, uma vez que, baixas concentrações de substrato, em que o valor de K_s é significativo, são obtidas apenas por curtos espaços de tempo, sendo que, para aumentar a precisão na estimativa do parâmetro, deveria ser necessário adotar-se frequência de amostragem elevada.

Como alternativa, os autores sugerem a adição de substrato ao longo do experimento (batelada alimentada) como forma de prolongar o período de amostragem em baixas concentrações.

Figura 5.41- Curvas ajustadas para a velocidade observada de consumo de oxigênio (R_{obs}) em função da concentração de oxigênio dissolvido, para raios equivalentes de partículas de (a) 0,31 cm, (b) 0,62 cm, (c) 0,93 cm, (d) 1,24 cm, (e) 1,55 cm e (f) 1,86 cm.

Tabela 5.13- Valores da velocidade específica máxima observada de consumo de oxigênio e da constante de saturação para vários tamanhos de espuma.

Espuma		$R_{obs}^{máx}$	K_s	R^2
L (cm)	R_{ep} (cm)	($mgO_2/gSSV^{-1}.s^{-1}$)	($mg O_2.l^{-1}$)	
0,5	0,31	$0,00519 \pm 0,00022$	$2,35 \pm 0,27$	0,99037
1,0	0,62	$0,00491 \pm 0,00022$	$3,68 \pm 0,32$	0,99254
1,5	0,93	$0,00399 \pm 0,00021$	$3,10 \pm 0,32$	0,99399
2,0	1,24	$0,00351 \pm 0,00018$	$2,89 \pm 0,33$	0,98785
2,5	1,55	$0,00374 \pm 0,00020$	$2,26 \pm 0,31$	0,98285
3,0	1,86	$0,00222 \pm 0,00008$	$0,62 \pm 0,11$	0,97415

Seguindo-se metodologia proposta por Ryu et al. (1984), os valores das velocidades específicas máximas observadas de consumo de oxigênio ($R_{obs}^{máx}$) foram plotados em função do raio equivalente das biopartículas (Figura 5.42). Ajustou-se uma função de segundo grau por meio do método de regressão não-linear de Levenberg-Marquardt (Microcal Origin 6.0[®]). Extrapolou-se a expressão ajustada para o raio zero, obtendo-se a velocidade intrínseca de consumo de oxigênio igual a $0,00554 \pm 0,00079 mgO_2.gSSV^{-1}.s^{-1}$ ou $19,94 \pm 2,84 mgO_2.gSSV.h^{-1}$.

Na maioria dos sistemas de lodos ativados, segundo van Haandel e Marais (1999), a velocidade de consumo de oxigênio se situa na faixa de 30 a 100 $mg.l^{-1}.h^{-1}$. Estimativa feita por Mendonça (2002) resultou na velocidade de 54 $mg O_2.l^{-1}.h^{-1}$ (cerca de 47 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$) em sistema de lodos ativados utilizado no pós-tratamento de efluente anaeróbico, com DQO afluente de 232 $mg.l^{-1}$. Henze et al.(1997) sugerem que valores na faixa de 20 a 40 $g O_2.kgSSV^{-1}.h^{-1}$ significam que o lodo está ativo e que o substrato (matéria orgânica) está presente. Em efluente de indústria química, Aquino (1999) obteve valores entre 2 e 18 $mg O_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$, com média de 10,2 $mg O_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$. O autor atribuiu esses baixos valores à concentração de DQO solúvel no reator e a algum tipo de inibição. Deve ser ressaltado, entretanto, que esses dados foram obtidos considerando-se predominantemente o consumo de oxigênio por organismos heterótrofos.

O efeito do tamanho das espumas imobilizadas nas velocidades de consumo de oxigênio pode ser avaliado pelo fator de efetividade, definido como sendo a razão entre a velocidade observada e aquela em que as resistências à transferência de massa podem ser consideradas desprezíveis. Os valores de fator de efetividade (η), eq.(3.42), considerando-se as velocidades máximas de consumo de oxigênio, isto é, admitindo-se

ordem zero, está apresentado na Tabela 5.14. Verifica-se uma diminuição no fator de efetividade (η) com o aumento do raio equivalente das biopartículas, causada pelo aumento da resistência interna à transferência de oxigênio dissolvido.

Figura 5.42 - Curva de ajuste das velocidades específicas máximas observadas de consumo de oxigênio em função do raio equivalente da partícula

Tabela 5.14 - Estimativa do fator de efetividade e módulo de Thiele para cada tamanho de partícula

Espuma (cm de lado)	Raio equivalente (cm)	Fator de efetividade (η)
0,5	0,31	0,94
1,0	0,62	0,89
1,5	0,93	0,72
2,0	1,24	0,63
2,5	1,55	0,67
3,0	1,86	0,40

5.4- Estimativa da difusividade efetiva (D_e).

A difusividade efetiva foi determinada por resolução numérica. Deve-se destacar, entretanto, que os dados ajustados, merecem cautela na análise e não são definitivos, uma vez que novas estimativas devem ser realizadas para que se confirmem ou não os dados apresentados, bem como outros métodos de análise devem ser

empregados. Na Tabela 5.15, são apresentados os valores ajustados.

Tabela 5.15- Valores de D_e , k_s , ε_r e ε_p obtidos por ajuste do modelo aos dados experimentais
 $k_0 = 5,54 \cdot 10^{-3} \text{ mg mgO}_2 \text{ gSSV}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Espuma (cm)	C^0 ($\text{mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$)	ε_r	ε_p	$D_e \cdot 10^6$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$k_s \cdot 10^2$ ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	Bi (-)
3,0	3,07	0,59	0,68	561,0	7,60	268,2
2,5	2,97	0,50	0,54	310,0	5,42	288,3
2,0	2,93	0,45	0,54	202,0	5,30	346,4
1,5	2,82	0,45	0,48	23,1	2,02	587,2
1,0	3,05	0,45	0,46	7,59	1,35	176,1
0,5	3,20	0,37	0,54	7,22	1,03	470,7

As Figuras 5.43 e 5.44 apresentam as curvas de ajuste aos dados experimentais. Exceto para os tamanhos de partícula de 0,31 cm e 0,62 cm, os valores de difusividade efetiva foram superiores aos verificados para difusão na água limpa. Possivelmente, isso pode indicar que o coeficiente de difusividade efetiva englobou outros mecanismos de transporte além da difusão.

As condições em que os testes foram executados, com altas velocidades de rotação (600 rpm), grande tamanho dos poros nas matrizes de espuma, com diâmetro médio variando na faixa de $757 \pm 174 \mu\text{m}$ para a abertura superficial, e $543 \pm 154 \mu\text{m}$ para os alvéolos, podem ter favorecido o transporte advectivo. Observa-se, também, que os coeficientes de difusividade efetiva cresceram com o aumento de tamanho das partículas. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se que, em partículas de menor tamanho, as resistências difusivas são menos importantes, enquanto que nos suportes maiores, em que a resistência difusiva geralmente é o fator limitante, o efeito convectivo pode ser mais pronunciado. Nir e Pisman (1977) apresentaram a eq.(3.39), em que λ é um fator, denominado número de Peclet intraparticular, ou que

$$\lambda = \frac{v_p \cdot a}{D_e} \quad (3.39)$$

procura descrever a relação entre os mecanismos de transporte convectivo e difusional, no interior da partícula. Observa-se que esse fator é proporcional à dimensão da partícula (a) e à velocidade no interior dos macroporos.

Figura 5.43- Variação temporal da concentração de oxigênio normalizada para tamanhos de partícula de 0,5cm, 1,0cm, 1,5cm, 2,0 cm e curva de ajuste ao modelo (—).

Para efeito ilustrativo, o possível efeito adicional no coeficiente de difusividade efetivo pode ser avaliado por meio de comparação entre o módulo de Thiele (eq. 3.57), considerando-se a difusividade efetiva mínima ($7,22 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$), e as difusividades aparentes estimadas para cada tamanho de partícula (Figura 5.45). Observa-se aumento significativo na relação entre os dois coeficientes, com o acréscimo no transporte do oxigênio. Entretanto, de acordo com a Tabela 5.14, as resistências difusivas ainda foram importantes na determinação da velocidade de consumo do O_2 .

Figura 5.44- Variação temporal da concentração de oxigênio normalizada para tamanhos de partícula de 2,5cm, 3,0 cm e curva de ajuste ao modelo (—).

Figura 5.45- Comparação das razões entre o módulo de Thiele esperado (menor valor de difusividade efetiva) e o estimado com base nos valores de difusividade ajustados.

5.5- Cinética de remoção de DQO e conversão de Nitrogênio.

Os ensaios cinéticos de remoção da DQO no reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo, operado em batelada e com vazões de ar variando de 2 l.min⁻¹ a 15 l.min⁻¹, foram realizados à temperatura média de 22,7±0,2 °C. Os valores iniciais da DQO filtrada variaram de 77 a 114 mgO₂.l⁻¹, com média de 97±12 mg O₂.l⁻¹. A DQO residual oscilou entre 39 e 68 mg O₂.l⁻¹, com valor médio de 54±8 mg O₂.l⁻¹, constituindo-se em

uma fração de difícil degradação (Apêndice C). Os perfis temporais de remoção da DQO filtrada estão representados nas Figuras 5.46 e 5.47. Os valores dos parâmetros ajustados ao modelo de degradação de primeira ordem com resíduos são apresentados na Tabela 5.16. As constantes de degradação aparentes de primeira ordem (k_1^{ap}) variaram desde $1,58\text{h}^{-1}$ até $2,78\text{h}^{-1}$. Valores obtidos por Mendonça (2002), em sistema de lodos ativados que tratava efluente de reator anaeróbio de leito expandido a 20°C , foram de $3,35 \pm 0,90\text{h}^{-1}$. Nesse estudo, a DQO inicial média de amostra filtrada de $96\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}$, enquanto que a residual foi inferior a $40\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}$.

Figura 5.46- Variação temporal da concentração de DQO filtrada ($\square$) e curvas de ajuste ao modelo cinético de primeira ordem com resíduos (—), para vazões de ar entre 2 e 7 l.min^{-1} .

Figura 5.47-Variação temporal da concentração de DQOfiltrada ($\square$) e curvas de ajuste ao modelo cinético de primeira ordem com resíduos (—), para vazões de ar entre 8 e 15 l.min^{-1} .

Tabela 5.16- Parâmetros cinéticos para degradação da DQOfiltrada, considerando-se o modelo de decaimento de primeira ordem com resíduo, para vazões de ar variando de 2 a 15 l.min⁻¹.

Qar (l.min ⁻¹)	Co (mg O ₂ .l ⁻¹)	C _R (mg O ₂ .l ⁻¹)	k ₁ ^{ap} (min ⁻¹)	R ²
2	101 ± 0	53,7 ± 2,5	0,02633 ± 0,00428	0,95875
3	101 ± 0	54,0 ± 2,2	0,02618 ± 0,00370	0,96988
4	114 ± 0	58,5 ± 4,4	0,02437 ± 0,00561	0,92143
5	104 ± 0	59,7 ± 1,3	0,02428 ± 0,00210	0,98939
6	93 ± 0	52,9 ± 2,7	0,03328 ± 0,00780	0,90409
7	85 ± 0	49,5 ± 2,0	0,02699 ± 0,00462	0,95363
8	86 ± 0	51,9 ± 1,6	0,04097 ± 0,00813	0,92953
9	105 ± 0	59,1 ± 2,0	0,04052 ± 0,00717	0,94381
10	105 ± 0	57,7 ± 2,0	0,03878 ± 0,00670	0,94625
11	112 ± 0	68,6 ± 1,7	0,04721 ± 0,00828	0,94608
12	81 ± 0	57,7 ± 3,5	0,01851 ± 0,00652	0,88005
13	110 ± 0	65,9 ± 2,2	0,04142 ± 0,00881	0,92628
14	77 ± 0	47,4 ± 2,1	0,03832 ± 0,01081	0,87563
15	72 ± 0	39,0 ± 1,5	0,04634 ± 0,01149	0,91044

Na Figura 5.48, é apresentada a variação da constante cinética aparente em função da vazão de ar. Observa-se a tendência de aumento da constante cinética aparente de primeira ordem com a vazão de ar. Esse comportamento pode ser explicado pela diminuição da resistência externa à transferência de massa, à medida que a vazão de ar foi aumentada, ou pela oxidação química e *stripping* de substâncias presentes no esgoto pré-tratado. O valor da constante cinética para vazão de ar de 12 l.min⁻¹ foi excluído por estar fora da faixa, possivelmente devido a erro experimental.

Para a cinética de conversão do nitrogênio, os ensaios em batelada foram realizados conjuntamente com os experimentos de remoção de DQOfiltrada. Entretanto, as amostras foram coletadas a cada hora, por um período de seis horas, para vazões de ar variando na faixa de 2 l.min⁻¹ a 15 l.min⁻¹.

Os valores iniciais de nitrogênio amoniacal variaram de 46 a 62 mg.l⁻¹, com valor médio de 48±6 mg.l⁻¹ (Apêndice C). O ajuste para o modelo cinético de reações em série de primeira ordem, descrito em Levenspiel (1999), apresentou valores médios de 0,00419±0,00095 min⁻¹ e 0,1104±0,01105 min⁻¹ para k₁ e k₂, respectivamente, indicando que a conversão do nitrogênio amoniacal a nitrito é a etapa limitante do processo.

Figura 5.48 - Variação da constante cinética de primeira ordem k_1^{ap} de remoção de DQO em função da vazão de ar

A constante cinética da primeira etapa ($[N - \text{amon}] \xrightarrow{k_1} [N - \text{NO}_2^-]$) foi cerca de 25 vezes menor que a constante referente à conversão de nitrito a nitrato. Os ajustes ao modelo são apresentados nas Figuras 5.49, 5.50 e 5.51. Em experimentos na mesma instalação-piloto, Vieira (2000) obteve valores de k_1 e k_2 de $0,022167 \text{ min}^{-1}$ e $1,066 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, operando o sistema de forma contínua. Deve-se observar, entretanto, que enquanto Vieira (2000) introduzia ar em todos os compartimentos do reator radial, nesse experimento apenas o anel externo (próximo à parede) recebia ar.

Entre outros fatores que podem ter contribuído para a redução no valor das constantes cinéticas, estão a competição com organismos heterotróficos e a presença de substâncias inibidoras, tais como sulfetos, principalmente nos primeiros instantes dos ensaios. Experimentos realizados por Aesoy et al. (1998a) demonstraram que a presença de sulfetos e de matéria orgânica (menos de $215 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$), em esgoto sanitário séptico pode reduzir a capacidade de nitrificação em um sistema de biofilme de 30 a 40%, em comparação com esgoto anóxico, obtido pela adição de nitrato. Os autores inferiram que concentrações de sulfeto da ordem de $0,5 \text{ mg}.\text{l}^{-1}$ tiveram efeito negativo considerável na cinética de nitrificação.

$Qar = 2 \text{ l.min}^{-1}$

$Qar = 3 \text{ l.min}^{-1}$

$Qar = 4 \text{ l.min}^{-1}$

$Qar = 5 \text{ l.min}^{-1}$

$Qar = 6 \text{ l.min}^{-1}$

$Qar = 7 \text{ l.min}^{-1}$

Figura 5.49 - Dados experimentais da variação da concentração de N-amoniaco (○), N-nitrito (□) e N-nitrato (Δ) e curvas de ajuste considerando-se o modelo cinético de reações em série de primeira ordem (—).

$Qar = 8 \text{ l.min}^{-1}$

$Qar = 9 \text{ l.min}^{-1}$

$Qar = 10 \text{ l.min}^{-1}$

$Qar = 11 \text{ l.min}^{-1}$

$Qar = 12 \text{ l.min}^{-1}$

$Qar = 13 \text{ l.min}^{-1}$

Figura 5.50 - Dados experimentais da variação da concentração de N-amoniaco (○), N-nitrito (□) e N-nitrato (Δ) e curvas de ajuste considerando-se o modelo cinético de reações em série de primeira ordem (—).

$Q_{ar} = 14 \text{ l.min}^{-1}$

$Q_{ar} = 15 \text{ l.min}^{-1}$

Figura 5.51- Dados experimentais da variação da concentração de N-amoniaco ($\circ$), N-nitrito ($\square$) e N-nitrato (Δ) e curvas de ajuste considerando-se o modelo cinético de reações em série de primeira ordem (-).

5.6- Estudos hidrodinâmicos

De acordo com os dados experimentais, o comportamento hidrodinâmico do reator radial pode ser bem representado pelo modelo de reatores de mistura perfeita em série, com o número de tanques variando entre 3,30 e 4,16 (Tabela 5.17). A variação das vazões de água e de ar não interferiu significativamente neste comportamento.

Tabela 5.17- Dados gerais dos ensaios hidrodinâmicos

Etapa	Q_{ar} (l.min^{-1})	$Q_{\text{água}}$ (l.h^{-1})	TDH (h)	$T_{\text{médio}}$ (h)	T_{pico} (h)	N-CSTR	R^2
01	02	1,55	6,8	5,0	2,9	3,61	0,978(3) ^(b)
	06	1,61	6,5	5,1	2,9	3,91	0,985(4)
	15	1,62	6,5	4,4	2,4	3,59	0,987(3)
02	02	0,91	11,5	7,9	5,3	3,85	0,985(4)
	15	0,86	12,3	6,7	3,9	3,77	0,987(3)
03	02	0,61	17,1	9,8	6,3	4,16	0,986(4)
	06	0,63	16,6	9,1	6,0	4,05	0,900(4)
	15	0,63	16,6	9,0	4,9	3,30	0,987(3)
04 ^(a)	15	0,52	13,4	10,6	4,7	2,53	0,989(2)
	15	1,37	5,1	4,7	2,2	2,78	0,984(2)

Obs. a) Na etapa 04, as medidas de pH foram realizadas no anel intermediário do reator, por isso considerou-se o volume parcial de 7,0 litros.

b) Os valores entre parêntesis na última coluna representam o N-CSTR que resultou na menor soma dos resíduos.

Observando-se as Figuras 5.52 a 5.61, que representam o comportamento

hidrodinâmico do reator em diversas condições operacionais, verifica-se a tendência de tempo médio calculado ser inferior ao tempo de detenção hidráulica esperado.

De acordo com Levenspeil (1999), esse comportamento indica a presença de zonas mortas no reator. Para vazões mais elevadas, verifica-se pequena tendência de redução na razão entre o tempo médio e o tempo de detenção hidráulica, talvez por causa de melhor aproveitamento do volume reacional do sistema.

Figura 5.52 - Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de $1,62 \text{ l.h}^{-1}$ (TDH = 6,47 h) e vazão de ar de 15 l.min^{-1} e curva ajustada para o modelo de 3 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.

Figura 5.53 - Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de $1,61 \text{ l.h}^{-1}$ (TDH = 6,53 h) e vazão de ar de 06 l.min^{-1} e curva ajustada para o modelo de 4 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.

Figura 5. 54- Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de $1,55 \text{ l.h}^{-1}$ ($\text{TDH} = 6,77 \text{ h}$) e vazão de ar de 02 l.min^{-1} e curva ajustada para o modelo de 3 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.

Figura 5.55- Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de $0,86 \text{ l.h}^{-1}$ ($\text{TDH} = 12,25 \text{ h}$) e vazão de ar de 15 l.min^{-1} e curva ajustada para o modelo de 3 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.

Figura 5.56- Distribuição dos tempos de residência (□) obtida para vazão de água de $0,91 \text{ l.h}^{-1}$ ($\text{TDH} = 11,48 \text{ h}$) e vazão de ar de 02 l.min^{-1} e curva ajustada para o modelo de 4 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.

Figura 5.57- Distribuição dos tempos de residência (□) obtida para vazão de água de $0,63 \text{ l.h}^{-1}$ ($\text{TDH} = 16,55 \text{ h}$) e vazão de ar de 15 l.min^{-1} e curva ajustada para o modelo de 3 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.

Figura 5.58 - Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de $0,61 \text{ l.h}^{-1}$ ($\text{TDH} = 17,10 \text{ h}$) e vazão de ar de 02 l.min^{-1} e curva ajustada para o modelo de 4 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.

Figura 5.59 - Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de $0,63 \text{ l.h}^{-1}$ ($\text{TDH} = 16,60 \text{ h}$) e vazão de ar de 06 l.min^{-1} e curva ajustada para o modelo de 4 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.

Figura 5.60- Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de $0,52 \text{ l.h}^{-1}$ ($\text{TDH}^* = 13,38 \text{ h}$) e vazão de ar de 15 l.min^{-1} e curva ajustada para o modelo de 2 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.

TDH^* : Medidas realizadas no anel intermediário do reator, considerando-se o volume de 7,0 litros.

Figura 5.61 - Distribuição dos tempos de residência ($\square$) obtida para vazão de água de $1,37 \text{ l.h}^{-1}$ ($\text{TDH} = 5,13 \text{ h}$) e vazão de ar de 15 l.min^{-1} e curva ajustada para o modelo de 2 CSTR em série (—). O gráfico menor apresenta os resíduos (Δ), obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados.

TDH^* : Medidas realizadas no anel intermediário do reator, considerando-se o volume de 7,0 litros.

5.8- Determinação dos parâmetros operacionais do sistema

Na segunda fase de operação do sistema, a instalação foi montada na área da estação de tratamento de esgotos da USP/São Carlos. Inicialmente, o reator foi operado com tempo de detenção hidráulica de 8 horas e vazão de ar de 12 l.min^{-1} para desenvolvimento da biomassa e ensaios iniciais. Esta fase durou 58 dias; entretanto já na terceira semana, o reator apresentava elevada conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato, sem a introdução de inóculo, confirmando o desempenho da primeira fase e as conclusões de Vieira (2000).

A escolha da melhor condição operacional consistiu em operar o reator aeróbio, inicialmente, com vazão de ar constante (12 l.min^{-1}) e variação nos tempos de detenção hidráulica de 7 h, 6 h e 5 h. Em seguida, fixou-se o TDH em 6 h e alterou-se a vazão de ar em 12 l.min^{-1} , 10 l.min^{-1} e 8 l.min^{-1} .

5.8.1- Vazão de ar constante e tempo de detenção hidráulica variável

Para vazão de ar de 12 l.min^{-1} e tempos de detenção hidráulica totais de 5 h, 6 h e 7 h, o valor médio de DQOfiltrada afluente ao reator radial foi de $93 \pm 21 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$, enquanto que o efluente apresentou valores médios de $41 \pm 04 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$, $48 \pm 13 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$, $38 \pm 03 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$, respectivamente. Nota-se, na Tabela 5.19, que as concentrações no anel intermediário foram essencialmente as mesmas que no efluente, o que indica que a parte central do reator é pouco efetiva na redução da DQO.

A concentração média de N-amoniacal afluente ao reator radial foi de $36 \pm 3 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$, enquanto que no efluente, para tempos de detenção hidráulica totais de 5 h, 6 h e 7 h, os valores foram de $23 \pm 2 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$, $2 \pm 1 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$ e $1 \pm 1 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$. No anel intermediário, os valores encontrados foram os mesmos que no efluente ($23 \pm 2 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$, $2 \pm 1 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$ e $1 \pm 0 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$). Observou-se uma queda acentuada na eficiência de conversão do nitrogênio amoniacal no efluente do sistema, para o tempo de detenção hidráulica total de 5 h. Entretanto, considerando-se que na parte central do reator a concentração de oxigênio era praticamente nula, pode-se estimar o volume disponível para a nitrificação como correspondente apenas ao da zona aerada (5,8 litros), resultando no tempo de detenção de 2,7 horas.

Para o nitrato, as diferenças de concentrações no anel intermediário e no efluente do reator radial também não foram substanciais.

Com o TDH total de 6 h (3,3 h no volume aerado) foi possível obter eficiência de conversão em torno de 94% do N-amoniaco a N-nitrato e N-nitrito, sendo a concentração média de N-nitrito inferior a 1,00 mg.l⁻¹.

Na parte central do reator, embora tivessem sido observadas baixas concentrações de oxigênio dissolvido e altas concentrações de N-nitrato (até 36 mg.l⁻¹), não foi observado processo significativo de desnitrificação, principalmente devido à falta de uma fonte de carbono.

Dessa forma, fixou-se o tempo de detenção hidráulica total de 6 horas para a operação do reator nas etapas posteriores.

5.8.2- Tempo de detenção hidráulica constante e vazão de ar variável

Nesta fase, o TDH foi mantido constante e procurou-se reduzir a vazão de ar, até que a qualidade do efluente se deteriorasse significativamente. Os valores médios para a DQO não filtrada são listados na Tabela 5.18. Nota-se, na Tabela 5.19, que para o tempo de detenção hidráulica total de 6 horas e vazão de ar de 12 l.min⁻¹, 10 l.min⁻¹ e 8 l.min⁻¹, o valor médio de DQO de amostras filtradas, afluente ao reator radial, foi de 100±24 mgO₂.l⁻¹, enquanto que, no efluente, variaram na faixa de 48±13 mgO₂.l⁻¹, 39±3 mgO₂.l⁻¹, 48 ± 4 mgO₂.l⁻¹, respectivamente.

Tabela 5.18 - Estatística descritiva para a DQO não filtrada (mgO₂.l⁻¹), considerando-se diferentes condições operacionais no reator radial de leito fixo.

Fase	Descrição	Bruta	Afluente ao Reator Radial	Anel Intermediário	Efluente
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 6 h	Média ± DP	372 ± 57	120 ± 22	70 ± 23	54 ± 14
	n° amostras	08	08	08	08
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 5 h	Média ± DP	431 ± 47	141 ± 24	75 ± 13	50 ± 9
	n° amostras	05	05	05	05
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 7 h	Média ± DP	285 ± 75	104 ± 6	53 ± 8	43 ± 7
	n° amostras	05	05	05	05
Qar=08 l.min ⁻¹ TDH= 6 h	Média ± DP	346 ± 26	138 ± 9	60 ± 8	50 ± 5
	n° amostras	06	06	06	06
Qar=10 l.min ⁻¹ TDH= 6 h	Média ± DP	331 ± 75	113 ± 8	47 ± 6	46 ± 4
	n° amostras	05	05	05	05

Observa-se, na Figura 5.62, que em todas as condições operacionais testadas, o valor médio de

DQO de amostras filtradas no efluente se manteve por volta de $50 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$,

Tabela 5.19 - Estatística descritiva para a DQO filtrada ($\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}$), considerando-se diferentes condições operacionais no reator radial de leito fixo.

Fase	Descrição	Bruta	Afluente ao Reator Radial	Anel Intermediário	Efluente
Qar= 12 l.min^{-1} TDH= 6 h	Média $\pm$ DP	240 ± 26	93 ± 24	52 ± 14	48 ± 13
	n° amostras	08	08	08	08
Qar= 12 l.min^{-1} TDH= 5 h	Média $\pm$ DP	254 ± 19	106 ± 20	45 ± 6	41 ± 4
	n° amostras	05	05	05	05
Qar= 12 l.min^{-1} TDH= 7 h	Média $\pm$ DP	204 ± 47	82 ± 10	42 ± 3	38 ± 3
	n° amostras	05	05	05	05
Qar= 08 l.min^{-1} TDH= 6 h	Média $\pm$ DP	194 ± 24	110 ± 8	51 ± 6	48 ± 4
	n° amostras	06	06	06	06
Qar= 10 l.min^{-1} TDH= 6 h	Média $\pm$ DP	168 ± 6	98 ± 33	43 ± 5	39 ± 3
	n° amostras	05	05	05	05

podendo indicar que, quando o objetivo é a remoção adicional de matéria orgânica, tempos de detenção hidráulica e vazões de ar menores podem ser adotados.

Figura 5.62 - Valores médios para DQO filtrada no afluente ao reator radial de leito fixo ($\square$) anel intermediário ($\circ$) e efluente do sistema (Δ), considerando-se: (a) tempo de detenção hidráulica de 6 horas e vazões de ar de 8 l.min^{-1} , 10 l.min^{-1} e 12 l.min^{-1} ; (b) vazão de ar de 12 l.min^{-1} e tempo de detenção hidráulica de 5 h, 6 h e 7 h.

Obs. Na Figura acima, os valores médios foram interligados para melhor visualização.

Para o nitrogênio amoniacal, a concentração afluente ao reator radial variou entre 30 e $35 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$, enquanto que no efluente, para tempo de detenção hidráulica de 6 h e vazões de ar de 12 l.min^{-1} , 10 l.min^{-1} e 08 l.min^{-1} , os valores foram de $2 \pm 1 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$, $6 \pm 2 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$ e $12 \pm 1 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$. Os valores encontrados no anel intermediário foram os mesmos que os verificados no efluente (2 ± 1

mgN-NH₄⁺.l⁻¹, 6±2 mgN-NH₄⁺.l⁻¹ e 13±1 mgN-NH₄⁺.l⁻¹), com eficiência de conversão de 94%, 82% e 53%, respectivamente (Tabela 5.20 e Figura 5.63)

Tabela 5.20 - Estatística descritiva para o N-amoniaco, considerando-se diferentes condições operacionais no reator radial de leito fixo.

Fase	Descrição	Bruta	Afluente ao Reator Radial	Anel Intermediário	Efluente
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 6 h	Média ± DP	33 ± 3	34 ± 2	2 ± 1	2 ± 1
	nº amostras	08	08	08	08
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 5 h	Média ± DP	35 ± 4	35 ± 2	23 ± 2	23 ± 2
	nº amostras	05	05	05	05
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 7 h	Média ± DP	35 ± 0	39 ± 1	1 ± 1	1 ± 0
	nº amostras	05	05	05	05
Qar=08 l.min ⁻¹ TDH= 6 h	Média ± DP	29 ± 3	30 ± 2	14 ± 2	13 ± 1
	Nº amostras	06	06	06	06
Qar=10 l.min ⁻¹ TDH= 6 h	Média ± DP	34 ± 1	35 ± 1	6 ± 2	6 ± 2
	Nº amostras	05	05	05	05

Da mesma forma, para o nitrato, não foram observadas diferenças significativas nas concentrações no anel intermediário e no efluente do reator radial, como apresentado na Tabela 5.21 Figura 5.64.

Tabela 5.21- Estatística descritiva para o N-nitrato (mg N.l⁻¹), considerando-se diferentes condições operacionais no reator radial de leito fixo. (nd – não detectado)

Fase	Descrição	Bruta	Afluente ao Reator Radial	Anel Intermediário	Efluente
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 6 h	Média ± DP	nd.	nd.	28,66 ± 1,81	29,12 ± 1,41
	Nº amostras	08	08	08	08
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 5 h	Média ± DP	nd.	nd.	5,39 ± 3,14	5,58 ± 3,18
	Nº amostras	05	05	05	05
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 7 h	Média ± DP	nd.	nd.	34,69 ± 1,32	34,99 ± 1,07
	Nº amostras	05	05	05	05
Qar=08 l.min ⁻¹ TDH= 6 h	Média ± DP	nd.	nd.	12,70 ± 1,85	13,12 ± 1,90
	Nº amostras	06	06	06	06
Qar=10 l.min ⁻¹ TDH= 6 h	Média ± DP	nd.	nd.	25,17 ± 2,64	24,67 ± 2,13
	Nº amostras	05	05	05	05

As concentrações médias de N-nitrato, apresentadas na Tabela 5.22, se mantiveram

baixas em todas as fases do experimento, podendo-se inferir que a estabilidade do sistema foi mantida para as diversas vazões de ar e tempos de detenção hidráulica.

Tabela 5.22- Estatística descritiva para o N-nitrito, considerando-se diferentes condições operacionais no reator radial de leito fixo.

Fase	Descrição	Bruta	Afluente ao Reator Radial	Anel Intermediário	Efluente
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 6 h	Média ± DP	nd.	nd.	1,01 ± 0,25	0,97 ± 0,20
	Nº amostras	08	08	08	08
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 5 h	Média ± DP	nd.	nd.	1,50 ± 0,50	1,49 ± 0,54
	Nº amostras	05	05	05	05
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 7 h	Média ± DP	nd.	nd.	0,51 ± 0,07	0,43 ± 0,10
	Nº amostras	05	05	05	05
Qar=08 l.min ⁻¹ TDH= 6 h	Média ± DP	nd.	nd.	0,53 ± 0,10	0,52 ± 0,25
	Nº amostras	06	06	06	06
Qar=10 l.min ⁻¹ TDH= 6 h	Média ± DP	nd.	nd.	0,54 ± 0,08	0,58 ± 0,11
	Nº amostras	05	05	05	05

As eficiências médias de conversão são apresentadas na Figura 5.63, chegando a 97% para Qar de 12 e TDH de 7 horas, e reduzida para 34 % quando o TDH adotado foi de 5 horas (2,8 h na zona aerada).

Figura 5.63- Eficiências observadas de conversão do N-amoniacaal, para as diferentes etapas operacionais.

Concentração média do íon amônio de cerca de 6 mgN.l⁻¹, próximo ao recomendado pela Resolução CONAMA 20/86, foi obtida com tempos de detenção

hidráulica de 6 h (3,3 h na zona aerada) e vazão de ar de 10 l.min^{-1} .

Embora as concentrações de oxigênio dissolvido se mantivessem altas no meio líquido (acima de $5 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$), observa-se, na Figura 5.64 que, tanto a redução da vazão de ar quanto a do tempo de detenção hidráulica afetaram negativamente a eficiência do processo de nitrificação. Possivelmente, esse comportamento se deva ao aumento da carga aplicada e a limitações de transferência de massa.

Figura 5.64- Valores médios para N-amoniaco no afluente ao reator radial de leito fixo (□), no anel intermediário (○) e efluente (Δ), e para N-nitrato no anel intermediário (▽) e efluente do sistema (◇), considerando-se: (a) tempo de detenção hidráulica de 6 horas e vazões de ar de 8 l.min^{-1} , 10 l.min^{-1} e 12 l.min^{-1} . (b) vazão de ar de 12 l.min^{-1} e tempo de detenção hidráulica de 5 h, 6 h e 7 h.

Por meio de balanço de massa no reator radial, é possível estimar as constantes cinéticas aparentes para a nitrificação (k_1) e nitratação (k_2) para reações em série, em cada condição operacional, conforme as expressões (5.6), (5.7) e (5.8), e os dados apresentados na Tabela 5.23 e Figura 5.65.

$$k_1 = \frac{C_o(\text{N - amoniaco}) - C_f(\text{N - amoniaco})}{\text{TDH} \times C_f(\text{N - amoniaco})} \quad (5.6)$$

$$k_2 = \frac{C_f(\text{N - nitrato})}{\text{TDH} \times C_f(\text{N - nitrito})} \quad (5.7)$$

$$C_{f(\text{N - nitrito})} = \frac{k_1 \cdot C_f(\text{N - amoniaco})}{\left(\frac{1}{\text{TDH}}\right) + k_2} \quad (5.8)$$

Tabela 5.23- Estimativa dos valores de k_1 e k_2 para as diferentes vazões de ar e tempos de detenção hidráulica na zona aerada.

TDH (h)	Qar (l.min ⁻¹)	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)	k_2/k_1
2,8	12	0,19	1,35	7,13
3,3	12	4,83	8,70	1,80
3,9	12	9,83	17,74	1,80
3,3	10	1,46	13,78	9,45
3,3	08	0,34	7,47	21,66

Nota-se que as condições operacionais tiveram influência significativa na performance do processo de nitrificação. Observa-se, na Figura 5.65(a), que a relação entre k_2 e k_1 foi reduzida à medida que a vazão de ar aumentou, podendo-se inferir que a etapa de conversão do N-amoniaco a nitrito é a mais afetada em vazões mais baixas. Na Figura 5.65(b), verifica-se que, para o tempo de detenção hidráulica de 2,8 h, a razão entre k_2 e k_1 foi mais elevada, e para TDH maiores, manteve-se praticamente constante, na faixa de 1,80, condição em que praticamente todo o nitrogênio amoniacal foi transformado em nitrato.

Figura 5.65- (a) Variação da relação k_2/k_1 com a vazão de ar; (b) variação da relação k_2/k_1 com o tempo de detenção hidráulica na zona aerada.

Para o balanço do nitrogênio, foram somados os valores médios de cada fração medida no afluente e no efluente do reator radial de leito fixo. Os resultados podem ser visualizados na Figura 5.66. Observa-se que, no efluente, os valores totais foram sempre inferiores, provavelmente pela assimilação da biomassa e pela ocorrência de desnitrificação.

Figura 5.66- Balanço do nitrogênio no afluente e efluente do reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo, [(■)N-orgânico+(■)N-amoniaco+(■)N-nitrito+(■)N-nitrato] para as diferentes fases operacionais.

As velocidades de conversão do N-amoniaco foram estimadas para as diferentes condições de operação do sistema. A biomassa foi considerada constante, com valor de 8 gramas, e o volume da zona aerada, estimado em 5,8 litros. Observa-se, na Figura 5.67, que tanto a vazão de ar quanto o tempo de detenção hidráulica influenciaram significativamente o desempenho do sistema. As maiores velocidades foram de 0,20 mg N-amoniaco convertido por grama de SVT por dia, e 0,27 mg N-amoniaco convertido por litro por dia, para vazão de ar de 12 l.min⁻¹ e TDH total de 7 horas e 3,9 h na zona aerada. As velocidades mais reduzidas foram observadas para TDH total de 5 horas, (2,8 h na zona aerada) e vazão de ar de 8 l.min⁻¹, embora as concentrações de oxigênio dissolvido se mantivessem acima de 5 mg O₂.l⁻¹.

Pode-se inferir que, além da elevação nas cargas volumétricas de N-amoniaco causada pela redução dos tempos de detenção hidráulica, outros fatores, tais como turbulência e redução da resistência externa, podem ter contribuído para o comportamento observado.

Figura 5.67- Velocidades de conversão do N-amoniaco, para as diferentes etapas operacionais, considerando-se a concentração média de SVT no sistema igual a 8 g e volume na seção aerada de 5,8 litros.

Para o pH, observa-se na Tabela 5.24, que as faixas de variação no afluente ao reator radial de leito fixo apresentaram valores um pouco acima de 7, indicando que a perda de nitrogênio amoniaco por *stripping* pode ser desprezada.

Tabela 5.24 - Estatística descritiva para o pH, considerando-se diferentes condições operacionais no reator radial de leito fixo.

Fase	Descrição	Bruta	Afluente ao Reator Radial	Anel Intermediário	Efluente
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 6 h	Variação	6,98 – 7,07	7,13 – 7,33	7,21 – 7,87	7,26 – 7,93
	n° amostras	08	08	08	08
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 5 h	Variação	6,95 – 7,08	7,05 – 7,20	7,65 -7,83	7,79 – 7,90
	n° amostras	05	05	05	05
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 7 h	Variação	6,92 – 7,08	7,13 – 7,32	7,47 – 7,66	7,43 – 7,91
	n° amostras	05	05	05	05
Qar=08 l.min ⁻¹ TDH= 6 h	Variação	6,98 – 7,08	7,10 – 7,36	7,74 – 7,86	7,74 – 7,93
	n° amostras	06	06	06	06
Qar=10 l.min ⁻¹ TDH= 6 h	Variação	6,89 – 7,06	7,12 – 7,22	7,26 – 7,66	7,28 – 7,85
	n° amostras	05	05	05	05

Com relação à alcalinidade a bicarbonato, verifica-se, na Tabela 5.25, o incremento proporcionado pela adição de bicarbonato de cálcio, e o consumo, principalmente no anel intermediário relacionado com a nitrificação.

Tabela 5.25 - Estatística descritiva para a alcalinidade ($\text{mg CaCO}_3\cdot\text{l}^{-1}$), considerando-se diferentes condições operacionais no reator radial de leito fixo.

Fase	Descrição	Bruta	Afluente ao Reator	Anel Intermediário	Efluente
Qar=12 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	Média $\pm$ DP	204 $\pm$ 13	350 $\pm$ 53	129 $\pm$ 66	122 $\pm$ 61
TDH= 6 h	nº amostras	08	08	08	08
Qar=12 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	Média $\pm$ DP	198 $\pm$ 46	293 $\pm$ 31	209 $\pm$ 16	205 $\pm$ 15
TDH= 5 h	nº amostras	05	05	05	05
Qar=12 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	Média $\pm$ DP	224 $\pm$ 9	403 $\pm$ 16	126 $\pm$ 21	123 $\pm$ 19
TDH= 7 h	nº amostras	05	05	05	05
Qar=08 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	Média $\pm$ DP	169 $\pm$ 19	322 $\pm$ 74	197 $\pm$ 63	193 $\pm$ 63
TDH= 6 h	nº amostras	06	06	06	06
Qar=10 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	Média $\pm$ DP	212 $\pm$ 4	415 $\pm$ 9	210 $\pm$ 16	202 $\pm$ 15
TDH= 6 h	nº amostras	05	05	05	05

Obs. No efluente do reator anaeróbico horizontal era adicionado bicarbonato de cálcio, para elevar a alcalinidade e evitar a queda do pH durante a nitrificação.

Com os valores das concentrações de alcalinidade consumida e de N-amoniacal convertido, em todas as etapas experimentais da segunda fase, construiu-se o gráfico apresentado na Figura 5.68. A inclinação da reta ajustada, com valor de $7,22 \pm 0,12$ mg CaCO_3 consumido por mg de N-amoniacal convertido é bastante próximo do determinado estequiometricamente, 7,14 mg CaCO_3 consumido por mg N-amoniacal convertido.

Figura 5.68- Correlação entre o consumo de alcalinidade e a conversão de N-amoniacal, considerando-se as concentrações afluente ao reator radial e no anel intermediário.

A avaliação dos perfis de penetração de oxigênio nas biopartículas foi realizada por meio das equações (3.51) e (3.85), para as condições em que a resistência externa foi minimizada (reator agitado) e para as condições operacionais do reator radial de leito fixo. Verifica-se, na Figura 5.69, que a resistência externa teve um papel significativo no sistema sem agitação mecânica, provavelmente causado pelas reduzidas velocidades de escoamento no meio poroso. Entretanto, pelos resultados operacionais, é possível que a agitação provocada pelo sistema de aeração tenham contribuído para a redução dessa resistência. A partir dos resultados estimados pelo modelo, observa-se que, mesmo com minimização da resistência externa, a penetração do oxigênio (raio crítico) foi bastante reduzida, menos de 5% do raio da partícula equivalente.

Figura 5.69- Perfis estimados de oxigênio no interior das espumas de poliuretano ($R_p=0,62\text{cm}$), para o reator agitado e sem resistência externa (---), eq. (3.51) e para reator radial de leito fixo, considerando-se as resistências interna e externa (---), eq.(3.85).

5.8.3- Adição de fonte externa de carbono (etanol).

Tendo em vista que, para as condições operacionais estudadas, praticamente a remoção adicional de DQO e a conversão do nitrogênio amoniacal se davam no primeiro anel contendo espuma de poliuretano, optou-se por se adicionar uma fonte de carbono (etanol) no segmento central do reator. O preparo da solução era feito em um recipiente plástico com capacidade para 20 litros, e consistia em completar o volume com 3 ml de etanol e 6 litros de esgoto effluente do sistema. A vazão de dosagem foi estabelecida previamente em $0,25 \text{ l.min}^{-1}$. O etanol foi escolhido como fonte externa de carbono, uma vez que, segundo dos Santos et al. (2002), a sua eficiência foi superior a

do metanol e do metano. A DQO teórica da linha de alimentação era de $1120 \text{ mg O}_2.\text{l}^{-1}$, entretanto observou-se degradação no recipiente, tendo-se valores médios de DQO de $952 \pm 109 \text{ mg O}_2.\text{l}^{-1}$ (3 amostras) e ácidos voláteis totais, que chegaram a $180 \text{ mg Hac.l}^{-1}$.

$$\text{DQO} = \frac{1,75\text{l}.\text{min}^{-1} \cdot 52\text{mgO}_2.\text{l}^{-1} + 0,25\text{l}.\text{min}^{-1} \cdot 952\text{mgO}_2.\text{l}^{-1}}{1,75\text{l}.\text{min}^{-1} + 0,25\text{l}.\text{min}^{-1}} = 164\text{mgO}_2.\text{l}^{-1}$$

Na Tabela (apêndice), verifica-se que o efluente contém, em média, $52 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$ de DQO e são convertidos $30 \text{ mgN-amoniacal.l}^{-1}$, resultando em relação DQO/N de 3,73.

Para essa condição operacional, o reator radial aeróbio-anóxico foi mantido por um período de 21 dias (11 amostras), com concentração média afluenta ao reator radial de N-amoniacal de $32 \pm 4 \text{ mg.l}^{-1}$, obtendo-se, no efluente, concentrações de $2 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$, $1,24 \text{ mgN-NO}_2^+.\text{l}^{-1}$ e $3,46 \text{ mg N-NO}_3^+.\text{l}^{-1}$.

As velocidades específicas de desnitrificação foram estimadas em $91 \text{ mgN-nitrato.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e $247 \text{ mgN-nitrato.l}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, para $6,4 \pm 0,2 \text{ gSVT}$ presentes na zona anóxica, com volume de 4,5 litros e tempo de detenção hidráulica de 2,25 h. Segundo von Sperling (1997), as velocidades para esgoto bruto como fonte de carbono variam na faixa de 30 a $110 \text{ mgN-nitrato.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ com a zona anóxica a montante, e 15 a $45 \text{ mgN-nitrato.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ para o metabolismo endógeno em zona anóxica a jusante. Utilizando etanol como doador de elétrons, dos Santos et al. (2002) obtiveram velocidades de $143 \text{ mgN-nitrato.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$, para tempos de detenção de apenas 50 minutos.

Figura 5.70- Valores da DQOnf médios no esgoto bruto ($\square$), afluenta ao reator radial de leito fixo ($\circ$), no anel intermediário (Δ) e efluente (∇), para tempos de detenção hidráulica de 5 h, 6 h e 7 h e vazões de ar de $8 \text{ l}.\text{min}^{-1}$, $10 \text{ l}.\text{min}^{-1}$ e $12 \text{ l}.\text{min}^{-1}$.

Figura 5.71- Valores da DQOf médios no esgoto bruto ($\square$), afluente ao reator radial de leito fixo ($\circ$), no anel intermediário (Δ) e efluente (∇), para tempos de detenção hidráulica de 5 h, 6 h e 7 h e vazões de ar de 8 l.min^{-1} , 10 l.min^{-1} e 12 l.min^{-1} .

Nas Figuras 5.70 e 5.71, pode-se observar que as variações na DQO de amostras filtradas e não filtradas foram suavizadas no reator anaeróbico horizontal de leito fixo, com valores de DQOnf em torno de $130 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$ e $100 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$ para DQOnf. No efluente, também não foram verificadas variações significativas do conteúdo de matéria orgânica.

Figura 5.72- Valores da alcalinidade a bicarbonato medidos no esgoto bruto ($\square$), afluente ao reator radial de leito fixo ($\circ$), no anel intermediário (Δ) e efluente (∇), para tempos de detenção hidráulica de 5 h, 6 h e 7 h e vazões de ar de 8 l.min^{-1} , 10 l.min^{-1} e 12 l.min^{-1} .

A alcalinidade no afluente, com valores em torno de $200 \text{ mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$, foi insuficiente para suprir a demanda gerada pela nitrificação, tendo sido necessária a adição de alcalinizante. Comparando-se as Figuras 5.72 e 5.73, observa-se que o consumo de alcalinidade foi bastante sensível à oxidação do N-amoniaco, confirmado pela Figura 5.68, o que pode indicar que o consumo de alcalinidade, uma análise rápida, fácil de executar e de baixo custo, pode ser um indicador do processo de nitrificação.

Figura 5.73 - Variação temporal da concentração de N-amoniaco no afluente ao reator radial ($\square$), e nitrogênio amoniacal ($\circ$), N-nitrito (Δ) e N-nitrato ($\diamond$) no efluente do sistema, para tempos de detenção hidráulica de 5 h, 6 h e 7 h e vazões de ar de 8 l.min^{-1} , 10 l.min^{-1} e 12 l.min^{-1} .

Na Figura 5.73 o pico de N-nitrato observado no 144º dia se deveu ao rompimento da mangueira que conduzia a fonte de carbono para o reator.

A concentração de sólidos em suspensão voláteis no efluente sempre esteve abaixo de 8 mgSSV.l^{-1} . Para a fase em que se promoveu a desnitrificação, o valor máximo chegou a 25 mgSVT.l^{-1} .

O conteúdo de sólidos em suspensão, na zona aerada do reator radial, foi estimada em $819 \pm 76 \text{ mgST.l}^{-1}$ e $480 \pm 53 \text{ mgSVT.l}^{-1}$.

5.9- Caracterização microbiológica

A avaliação dos sólidos totais e sólidos voláteis totais, aderidos às espumas da zona aerada do reator radial de leito fixo, foi feita na primeira e na segunda fase experimental. Observou-se que esses parâmetros praticamente não mudaram, permanecendo na faixa de 8,0 a 9,5 g para SVT e em torno de 11 g para sólidos totais.

As determinações do NMP (número mais provável) indicaram populações de $2,4 \times 10^8$ células heterotróficas, $7,0 \times 10^6$ células oxidadoras do íon amônio e $2,4 \times 10^6$ células oxidadoras de nitrito por ml de espuma. A relação entre as bactérias heterotróficas e as nitrificantes foi de, aproximadamente, 0,04. Em lodos ativados empregado no pós-tratamento de efluente de reator de leito expandido, Mendonça (2002) estimou as bactérias heterotróficas em $2,7 \times 10^{11}$ UFC.mL⁻¹ e $2,9 \times 10^6$ NMP de bactérias oxidadoras de amônia. mL⁻¹, e $5,6 \times 10^4$ NMP de bactérias oxidadoras de nitrito. mL⁻¹ para relações DQO/NTK superiores a 6. Observa-se a tendência de as células oxidadoras de amônia apresentarem-se em maior número que as oxidadoras de nitrito.

As morfologias observadas em microscopia eletrônica de varredura, nas amostras de espuma de poliuretano provenientes do reator radial de leito fixo, são apresentadas nas Figuras 5.74, 5.75 e 5.76. Na Figura 5.74, as análises revelaram a presença de organismos aderidos ao material suporte no interior da espuma, (seccionamento da espuma ao meio com estilete e observação da parte interna) indicando, possivelmente, que o oxigênio, mesmo em baixas concentrações, pode estar presente nesse setor do material suporte.

Figura 5.74- Morfologias observadas em microscopia eletrônica de varredura no centro de espumas de poliuretano (após seccionamento), proveniente da zona aerada do reator radial de leito fixo. (a) cocos e bacilos aderidos a espuma (5000X), (b) carapaça semelhante ao rizópodo *Tecameba* sp. -vista inferior (500 x); (c) cocos e bacilos (5000x), (d) carapaça semelhante ao rizópodo *Tecameba* sp. -vista superior (500x).

Figura 5.75- Aspectos morfológicos de células observadas em microscopia eletrônica de varredura na superfície externa das espumas provenientes da zona aerada (nitrificante) do reator radial de leito fixo. (a) e (b) cocos e bacilos aderidos à espuma (5000x), (c) estrutura semelhante ao rizópodo *Euglypha* sp. aderidos à superfície da espuma (3000x), (d) cocos e bacilos (5000x).

Na Figura 5.75, são mostradas as morfologias presentes na superfície das espumas de poliuretano, provenientes de amostras localizadas na zona aeróbia do reator. Foi observada densa biomassa bacteriana aderida ao meio suporte, com predominância de bacilos.

Figura 5.76- Morfologias observadas em microscopia eletrônica de varredura na superfície externa das espumas provenientes da zona não aerada (desnitrificante) do reator radial de leito fixo. (a) células aderidas a superfície da espuma com predominância de cocos (10000x), (b) agrupamento de cocos (10000x), (c) e (d) cocos e bacilos (5000x).

As espumas provenientes da zona anóxica foram coletadas no final do experimento. Deve-se destacar que, anteriormente, essas espumas foram retiradas do reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) e mantidas por cerca de duas semanas em recipiente que recebia o efluente nitrificado do reator radial e etanol. Neste período foram ajustadas a vazão e a dosagem de etanol. Em seguida, o material suporte foi inoculado no anel central do reator radial. Os resultados das análises de MEV na superfície das espumas são mostrados na Figura 5.76. As morfologias observadas sugerem a predominância de bactérias semelhantes a cocos, em contrapartida das verificadas no ambiente aeróbio, em que predominaram bacilos.

Para os exames por microscopia ótica de contraste de fase, são apresentados apenas os resultados observados nas amostras retiradas das espumas da zona aerada do reator (Figura 5.77). As morfologias mais comumente observadas foram bacilos de

diversas dimensões e com frequência bastante reduzida, organismos filamentosos semelhantes a *Beggiatoa* sp., característicos por apresentarem grânulos intracelulares de enxofre.

Figura 5.77- Morfologias observadas durante exame de microscopia ótica: (a) semelhantes a bacilos e vibrios, (b) estrutura semelhante a *Beggiatoa* sp. e vibrios, (c) semelhante a bacilos, (d) vibrio.

6- CONCLUSÕES

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho permitem concluir que:

- foi possível promover a nitrificação e a desnitrificação em um único reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo que recebia esgoto pré-tratado anaerobiamente;

- no reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo, a melhor condição operacional que atende ao padrão de lançamento, de 5 mgN.l^{-1} para o N-amoniaco e $50 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$ para DQO, foi o tempo de detenção hidráulica de 6 horas e a vazão de ar de 10 l.min^{-1} ;

- a cinética de remoção da DQO para amostras filtradas seguiu o modelo de decaimento exponencial de primeira ordem com residual e as constantes apresentaram tendência de elevação com o aumento da vazão de ar;

- a conversão de nitrogênio no reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo pôde ser representada por modelo de reações em série de pseudo-primeira ordem. Para o sistema operado continuamente, observou-se grande influência da vazão de ar e do TDH no valor das constantes cinéticas, sendo que k_1 variou na faixa de 0,19 a $9,83 \text{ h}^{-1}$ e k_2 de $9,83$ a $17,74 \text{ h}^{-1}$. Os valores das constantes cinéticas k_1 e k_2 , para sistema operado em batelada, foram inferiores, $0,25 \text{ h}^{-1}$ e $6,62 \text{ h}^{-1}$, respectivamente, possivelmente devido maior presença de matéria orgânica no início do ensaio e de substâncias inibidoras, tais como, sulfetos;

- a velocidade intrínseca de consumo de oxigênio foi de $0,00554 \text{ mgO}_2.\text{gSSV}^{-1}.\text{s}^{-1}$, ou $19,9 \text{ mg O}_2.\text{gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$;

- a velocidade específica observada de consumo de oxigênio seguiu modelo de Monod, e cresceu com a redução no tamanho de partículas;

- os valores de K_{La} aumentaram quando a vazão de ar foi acrescida entre 2 e 14 l.min⁻¹, seguindo uma equação do tipo lei de potência, e variaram na faixa de 20,8 a 58,8 h⁻¹ para a água do sistema de abastecimento público e 16,8 a 53,0 h⁻¹ para o esgoto pré-tratado anaerobiamente;

- no sistema operando com a presença de microrganismos aeróbios, os valores de K_{La} foram superiores aos verificados para a água limpa, possivelmente pelas mudanças favoráveis nas características do meio líquido;

- para a temperatura média de 31,0±0,4°C, os valores de K_{La} , em meio contendo organismos aeróbios, foram 77% superiores aos verificados para 21,4±0,2°C, podendo-se estimar o coeficiente de temperatura (θ) em 1,027±0,005;

- para os tempos de detenção hidráulica empregados no reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo, de 5 h, 6 h e 7 h, os valores de k_{sa} foram sempre inferiores aos estimados para o coeficiente de transferência gás-líquido (K_{La}), indicando que a resistência líquido-sólido é mais significativa que a gás-líquido;

- a velocidade de rotação que minimizou a resistência externa, no reator radial agitado mecanicamente, foi estimada em 600rpm;

- exceto para os tamanhos de partícula de 0,5 cm ($R_p = 0,31$ cm) e 1,0 cm ($R_p = 0,62$ cm), os coeficientes de difusividade efetiva do oxigênio estimados para os demais tamanhos foram superiores aos verificados para água limpa, possivelmente, porque esse coeficiente englobou outros mecanismos de transporte, além de outros fatores;

- o reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo apresentou elevado grau de mistura, e pode ser representado pelo modelo de 3 a 4 CSTR em série. A variação da vazão de ar e de água, não influenciaram esse comportamento;

- foi necessária a adição de bicarbonato de cálcio no afluente ao reator radial aeróbio-anóxico, para suprir a demanda de alcalinidade consumida no processo de nitrificação, tendo sido observado um consumo médio de $7,22 \pm 0,12 \text{ mgCaCO}_3.(\text{mg N-amoniaco convertido})^{-1}$;

- a menor eficiência de conversão do N-amoniaco, igual a 34%, foi verificada para a vazão de ar de 12 l.min^{-1} e TDH de 2,8 horas, e a maior, (97%), foi observada com tempo de 3,9 horas e vazão de ar de 12 l.min^{-1} ;

- as velocidades específicas de conversão do N-amoniaco variaram entre $0,063$ e $0,199 \text{ g N-amoniaco convertido.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e as velocidades volumétricas foram de $0,087$ a $0,275 \text{ g N-amoniaco convertido.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$;

- a estimativa dos perfis de concentração de oxigênio no interior das partículas demonstrou que apenas uma pequena fração do material suporte recebe oxigênio dissolvido, mesmo na condição em que a resistência externa não foi considerada. Esse resultado confronta com os exames microbiológicos, que revelaram a presença de microrganismos tipicamente microaerófilos no centro do material suporte. Isso se deveu, possivelmente, a algum mecanismo de transporte não contemplado pelo modelo adotado;

- foi necessária uma fonte exógena de carbono (etanol) para promover a desnitrificação em níveis substanciais;

- as velocidades específicas de desnitrificação foram estimadas em $91 \text{ mgNitrato.gSVT}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e $247 \text{ mgN-Nitrato.l}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, para $6,4 \pm 0,2 \text{ gSVT}$ presentes na zona anóxica, com volume de 4,5 litros.

- os sólidos em suspensão voláteis no sistema foram avaliados em três ocasiões, tendo se mantido praticamente constante (entre 8 e 9,5 g SVT);

- determinações do NMP (número mais provável) indicaram populações de $2,4 \times 10^8$ células heterotróficas, $7,0 \times 10^6$ células oxidadoras do íon amônio e $2,4 \times 10^6$ células oxidadoras de nitrito por ml de espuma;

- os exames microbiológicos revelaram a predominância de bacilos aderidos a espuma na zona aerada do reator radial (nitrificante) e de densa biomassa bacteriana com predominância de cocos na zona desnitrificante

A partir dos desses resultados, são feitas as seguintes sugestões para futuras pesquisas:

- utilização dos parâmetros experimentais determinados e dos modelos visando a simulação, a otimização e a ampliação de escala do reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo;
- avaliação de outras fontes exógenas de carbono para promover a desnitrificação;
- recirculação e/ou introdução de esgoto bruto em efluente nitrificado para alcançar a desnitrificação;
- aplicação de outros materiais macroporosos para estudar a convecção intraparticular;
- avaliação da influência da vazão de ar na redução da resistência externa;
- avaliar o comportamento hidrodinâmico em cada compartimento do reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo;
- estudar as populações microbianas na zona aerada e na anóxica.

7- BIBLIOGRAFIA

- ABREU, L.M.(1994). Aspectos microbiologicos de los procesos de nitrificacion denitrificacion. In: III TALLER Y SEMINARIO LATINO AMERICANO: "Tratamiento anaeróbico de aguas residuárias". Universidad de La República. Montevideo.
- AESoy, A.; ODEGAARD, H.; BENTZEN, G.(1998a). The effect of sulphide and organic matter on the nitrification activity in a biofilm process. *Water Science & Technology*, v.37, n. 1, p. 115 - 122.
- AESoy, A.; ODEGAARD, H.; HAEGH, M.; RISLA, F.; BENTZEN, G.(1998b). Upgrading wastewater treatment plants by use of biofilm carriers, oxygen addition and pre-treatment. *Water Science & Technology*, v.37, n. 1, p. 131-136.
- AIBA, S.; HUMPHREY, A.E.; MILLIS, N.F. (1971). *Engenharia bioquímica*. Trad. por Júlio César Medina. Campinas. SP.
- ALEM SOBRINHO, P.; JORDÃO, E.P.(2001). Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios-uma análise crítica. In: CHERNICHARO, C.A.L.(coordenador). *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. PROSAB.544p. Belo Horizonte.p.491-513.
- AQUINO, S.F.(1999). *Avaliação da eficiência de um sistema de tratamento na remoção de compostos tóxicos, da matéria orgânica carbonácea e nitrogenada presentes na água residuária de uma indústria química*. São Carlos. 229p. Dissertação(Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP.
- ARAÚJO, J.C.(1995). *Caracterização e evolução do biofilme em reator anaeróbico de leito fluidificado alimentado com esgoto sanitário sintético*. São Carlos. 158p. Dissertação(Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP.
- ASCE (1984). *ASCE Standard. Measurement of oxygen transfer in clear water*. ANSI/ASCE.
- ATKINSON, B.; MAVITUNA, F. (1991). *Biochemical engineering and biotechnology Handbook* Macmillan Publishers Ltda, p.1115. 2^{ed}, NY.
- AWWA/ APHA/ WEF(1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20^o ed. Washington, DC, USA.
- BADINO, A.C.; SCHMIDELL, W.; FACCIOTTI, M.C.R.; TONSO, A.(1996). Determinação do coeficiente volumétrico de transferência de O₂ (K_{1a}) em bioprocessos - Correção do atraso de resposta do eletrodo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 11^o Anais.

- BAILEY, J.E.; OLLIS, D.F. (1986). *Biochemical engineering fundamentals*. 2^{ed} McGraw-Hill, New York.
- BARBOZA, M. (1994). *Estudos de aspectos de transferência de massa do processo de produção de penicilina em biorreatores tipo torre*. São Carlos. 107p. Dissertação(Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos.
- BARNES, D.; BLISS, P.J. (1983). *Biological control of nitrogen in wastewater treatment*. London, E. & F. N. Spon, p.4-47.
- BAUMANN, B.; SNOZZI, M.; van DER MEER, J.R.; ZEHNDER, A J. B.(1997). Development of stable denitrifying cultures during repeated aerobic-anaerobic transient periods. *Water Research*. Vol. 31, N^o 8, pp. 1947 - 1954.
- BLANCK, H.W.; CLARK, D.S. (1996). *Biochemical engineering*. edition. Marcel Dekker Inc., New York.
- BOTHE, H.; JOST, G.; SCHLOTTER, M.; WARD, B.B.; WITZEL, K.P. (2000). Molecular analysis of ammonia oxidation and denitrification in natural environments. *FEMS Microbiology Reviews*. v.24, p. 673-690.
- BRASIL (1986). Resolução CONAMA n^o 20, de 18 de junho de 1986. In: *Diário oficial da união*. Distrito Federal, Jul.
- BRASIL, (2001). Portaria no 1469/2000. Padrões de potabilidade para consumo humano. Ministério da Saúde.
-
- BRUNELLO, G.; CONCONE, B.R.V. (1986). Agitação e aeração em fermentadores. In: BORZANI, V. et al. *Biotecnologia: Engenharia Bioquímica*. Vol. 3. 2^a ed. Edgard Blucher, SP. Cap.9 p.137-167.
- BRYERS, J.D.; CHARACKLIS, W.G.(1990). Biofilms in water and wastewater treatment. In: CHARACKLIS, W.G., MARSHALL, K.C.(Editors). *Biofilms*. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A. (p. 671- 696).
- CALLADO, N.H.(2001). *Reatores seqüenciais em batelada em sistema anaeróbio/aeróbio tratando esgoto sanitário sintético*. São Carlos. 221p. Tese(Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP.
- CAMPOS, J.R. (1989). *Remoção de DQO e de nitrogênio em um sistema de três reatores biológicos de filme fixo*. São Carlos. Tese(Livre-Docência) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- CAMPOS, J.R.(1999).coordenador. *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. PROSAB. 435p. Rio de Janeiro.
- CHARACKLIS,W.;MCFETERS,G.A.;MARSHAL, K.C. (1990). Physiological ecology in biofilm systems.In: CHARACKLIS,W.;MARSHAL, K.C.*Biofilms*. John Wiley & Sons, Inc. NY.
- CHERNICHARO, C. A. L.; van HAANDEL, A. C.; FORESTI, E.; CYBIS, L. F. (2001a) Introdução. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coordenador). *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. Belo Horizonte. MG.

- CHERNICHARO, C.A.L.(2000).Coordenador. *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios- Coletânea de trabalhos técnicos*. Vol.1. PROSAB.220p. Belo Horizonte.
- CHERNICHARO, C.A.L.(2001b).Coordenador. *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. PROSAB.544p. Belo Horizonte.
- CHERNICHARO, C.A.L.(2001c).coordenador. *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios- Coletânea de trabalhos técnicos*. Vol.2. PROSAB.220p. Belo Horizonte.
- CHISTI, M.Y. (1989). *Airlift bioreactors*. Elsevier Science Publishers Ltda. New York. p. 245.
- CHRISTENSEN, B.E.; CHARACKLIS,W.G.(1990). Physical and chemical properties of biofilms. In: CHARACKLIS,W.;MARSHAL, K.C.*Biofilms*. John Wiley & Sons, Inc. NY.
- COLLIVIGNARELLI, C.; RIGANTI, V.; CONTI,F.(1993). Esperienze di nitrificazione / denitrificazione biologica in un unico stadio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 17., Natal, RN. *Anais*. Rio de Janeiro, ABES.
- CREMASCO, M. A.(1998). *Fundamentos de transferência de massa*. 1º ed. Editora da UNICAMP. Campinas. SP. p. 732.
- CYBIS, L.F.; PICKBRENNER, K.(2000). Uso de reator seqüencial em batelada para pós-tratamento de efluentes de tratamento anaeróbio. In: CHERNICHARO, C.A.L.(coordenador). *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. Coletânea de Trabalhos Técnicos- v.1.
- de BEER, D., Stoodley, P.; Lewandowski, Z. (1996). Liquid flow and mass transfer in heterogeneous biofilms. *Water Research* 30(11) 2761-2765.
- de BEER, D., STOODLEY, P.; LEWANDOWSKI, Z. (1997) Measurement of local diffusion coefficients in biofilms by microinjection and confocal microscopy. *Biotechnology and Bioengineering*. v.53 p.151-158.
- de BEER, D.; KUHL, M.(2001). Interfacial microbial mats and biofilms. In: BOUDREAU, B.P.; JORGENSEN, B.B.ed. *The bentonic boundary layer*, Oxford University Press. NY.
- de GOOIJER, C.D.; WIJFFELS, R.H.; TRAMPER, J. (1991). Growth and substrate consumption of *Nitrobacter agilis* cells immobilized in carrageenan: Part 1. Dynamic Modeling. *Biothechnology and Bioengineering*. v.38, p.224-231, July.
- DECKWER, W.D.(1992). *Bubble columm reactor*. John Wiley and Sons.NY.
- DILALLO, R.; ALBERTSON, O.E. (1961). Volatile Acids by Direct Titriation. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.31, n.10, p.2495-2499.
- DISPIRITO, A.A.; HOOPER, A.B.(1986). Oxygen exchange between nitrate molecules during nitrite oxidation by *Nitrobacter*. *The Journal of Biological Chemistry*. v. 261. n. 23. Ago. p. 10534-10537.
- ECKENFELDER, W.W.(1989). Industrial water pollution control. McGraw-Hill International ed.p.400.

- FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VAN HAANDEL, A. C.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P.F.F.(1999) Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: CAMPOS, J. R. (Coordenador) *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. ABES. Rio de Janeiro. RJ.
- FREIRE, V.H.; von SPERLING, M.; CHERNICHARO, C.A.L.(1999). Avaliação do desempenho de um sistema combinado UASB-lodos ativados no tratamento de efluentes sanitários. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20º, Rio de Janeiro, RJ. *Anais*. ABES.
- GONÇALVES, R.F.; ARAÚJO, V.L.; BOF, V.S. (1999). Combining upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors and submerged aerated biofilters for secondary domestic wastewater treatment. *Water Science & Technology* v. 40. n 8. p. 71-79.
- GONÇALVES, R.F.; ARAÚJO, V.L.; CHERNICHARO, C.A. (1997). Tratamento secundário de esgotos sanitários através da associação em série de reatores UASB e biofiltros aerados submersos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19º. Foz do Iguaçu, PR. *Anais*. Rio de Janeiro, ABES.
- GONÇALVES, R.F.; ARAÚJO, V.L.; CHERNICHARO, C.A. (1998). Association of a UASB reactor and a submerged aerated biofilter for domestic sewage treatment. *Water Science & Technology* v. 38. n 8-9. p. 189-195.
- GONÇALVES, R.F.; CHERNICHARO, C.A.L.; ANDRADE NETO, C.O.; ALÉM SOBRINHO, P.; KATO, M.T.; COSTA, R.H.R.; AISSE, M.M.; ZAIAT, M. (2001) Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por reatores com biofilme. In: CHERNICHARO, C.A.L.(coordenador). *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. Belo horizonte. MG.p.171-278.
- GONÇALVES, R.F.; OLIVEIRA, F.F. (1996). Improving the effluent quality of a facultative stabilization ponds by means of submerged aerated biofilters. *Water Science & Technology* v. 33. n 3. p. 145-152.
- GRADY, C.P.L., DAIGGER, G.T., LIM, H.C.(1999). *Biological wastewater treatment* 2ªed. New York, EUA. Marcel Dekker.
- GRADY, C.P.L., LIM, H.C.(1980). *Biological wastewater treatment - Theory and applications* ed. New York, EUA. Marcel Dekker.
- GULLIVER, J.S.(1991). Introduction to air water mass transfer, In: AIR-WATER MASS TRANSFER. 2nd International Symposium on Gas Transfer at Water Surfaces, Minneapolis, American Society of Civil Engineering, New York, p. 1-7.
- GUPTA, A.B.(1997) *Thiosphaera pantotropha*: a sulfur bacterium capable of simultaneous heterotrophic nitrification and aerabic denitrification. *Enzyme and Microbial Technology*. v.21, December, p.589-595.
- HAO, X.; DODDEMA, H.J.; GROENESTIJN, J.W. van (1996). Use of contact tank to enhance denitrification in oxidation ditches. *Water Science & Technology* v. 34. n 1-2. p. 195-202.
- HAO, X.; DODDEMA, H.J.; van GROENESTIJN, J.W.(1997). Conditions and mechanisms affecting simultaneous nitrification and denitrification in a pasveer oxidation ditch. *Bioresource Technology*. n. 59. p.207-215.

- HENZE, M.; HARREMOES, P.; JANSEN, J.C.; ARVIN, E.(1997). *Wastewater treatment: biological and chemical processes* 2^o ed. .Springer p. 383 Lyngby, Germany.
- HOOIJMANS, C.M.; GERAATS, S.G.M.; van NIEL, E.W.J.; ROBERTSON, L.A.; HEIJNEN, J.J.; LUYBEN, K.Ch.A.M.(1990) Nitrification/denitrification by immobilized *Thiosphaera Pantotropha* in relation to oxygen profiles. In: BONT, J.A.M.; VISSER, J.; MATTIASSEN, B.; TRAMPER, J. (Editors.) *Physiology of immobilized cells*. Elsevier science publishers. Amsterdam, The Netherlands.
- HORAN, N.J.(1990). *Biological wastewater treatment systems: theory and operation*. Chichester, England. John Wiley & Sons.310p.
- HUNIK, J.H.; BOS, C.G.; de GOOIJER, C.D.; KORTEKAAS, S.; TRAMPER, J. (1991). Growth and substrate consumption of *Nitrobacter agilis* cells immobilized in carrageenan: Part 2. Model evaluation. *Biothechnology and Bioengineering*. v.38, p.232-240, July.
- HUNIK, J.H.; BOS, C.G.; van den HOOGEN, M.P.; de GOOIJER, C.D.; TRAMPER, J. (1994a). Co-immobilized *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter agilis* cells: Validation of a dynamic model for simultaneous substrate conversion and growth in κ -carrageenan gel beads. *Biothechnology and Bioengineering*. v.43, n.11, p.1153-1163, May.
- HUNIK, J.H.; TRAMPER, J.; WIJFFELS, R.H. (1994b). A strategy to scale up nitrification with immobilized cells of *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter agilis*. *Bioprocess Engineering*. n.11 p.73-82.
- JENKINS, D.; RICHARD, M.G.; DAIGGER, G.T.(1993). *Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming*.2^{ed.}, Lewis Publishers, Inc., 193p., EUA.
- JETTEN, M.S.M.; STROUS, M.; van de PAS-SCHOONEN, K.T.; SCHALK, J.; van DOGEN, U.G.J.M.; van de GRAAF, A.A.; LOGEMANN, S.; MUYZER, G.; van LOOSDRECHT, M.C.M.; KUENEN, J.G.(1999). The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiology Reviews*. v.22, p.421-437.
- JONES, W.L.; WILDERER, P.A.; SCHROEDER, E.D.(1990). Operation of a three-stage SBR system for nitrogen removal from wastewater. *Journal Water Polution Control Federation*, v. 62, n.3, p.268-274, Mai/Jun.
- KARGI, F.; MOO-YOUNG, M. (1985). *Transport phenomena in bioprocess*. In. *Comprehensive Biotechnology*, 1^a edição, Pergamon Press, v.2, p.5-56.
- KOTLAR, E.; TARTAKOVSKY, B.; ARGAMAN, Y.; SCHEINTUCH, M. (1996). The nature of interaction between immobilized nitrification and denitrification bacteria. *Journal of Biotechnology*. v.51. p. 251-258.
- LEENEN, E.J.T.M.; van BOXTEL, A.M.G.A.; ENGLUND, G.; TRAMPER, J.; WIJFFELS, R.H.(1997). Reduced temperture sensitivity of immobilized *Nitrobacter agilis* cells caused by diffusion limitation. *Enzyme and Microbial Technology*. n.20. p. 573-580.
- LEVENSPIEL, O. (1974). *Engenharia das reações químicas: Cálculo de Reatores*.v.2. São Paulo,SP. Ed. Edgard Buchler Ltda.
- LEVENSPIEL, O. (1999). *Chemical reaction engineering*: 3^a ed. John Wiley & Sons.

- LEWIS, W.K.; WHITMAN, W.G. (1924). Principles of gas absorption-absorption symposium, *Industrial and Engineering Chemistry*, 16(12): p.1215-1220, Dec.
- LOPES, D. D. (2000). *Tratamento de esgoto sanitário empregando reatores compartimentados anaeróbio/aeróbio em série*. São Carlos. 178p. Tese(Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP.
- MARCKERETH, F.J.H.; HERON, J.; TALLING, J.F. (1978). *Water analysis: some revised methods for limnologists*. Scientific Publication n° 36. Freshwater Biological Association.
- MENDONÇA, L.C.(2002). *Microbiologia e cinética de sistemas de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido*. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 219p., São Carlos, SP.
- MENOUD, P.; WONG, C.H.; ROBINSON, H.A.; FASRQUHAR, A.; BARFORD, J.P.; BARON, G.W.(1999). Simultaneous nitrification and denitrification using siporaxTM packing. *Water science & technology*. v.40.,n.4-5., p.153-160.
- MERKEL, W.; SCHWARZ, A.; FRITZ, S.; REUSS, M.; KRAUTH, K. (1996). New strategies for estimating kinetic parameters in anaerobic wastewater treatment plants. *Water Science & Technology*, v.34, n. 5-6, p. 393-401.
- METCALF & EDDY.(1991). *Wastewater engineering: treatment disposal and reuse*. 3°. ed. New York, McGraw-Hill International Editions, 1334 p.
- MOMESSO, A.M.(1996). *Absorção e dessorção de gases através da interface ar-água em sistemas de agitação mecânica*. São Carlos. 145p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- NIR, A.; PISMEN, L. M. (1977). Simultaneous intraparticle forced convection, diffusion and reaction in a porous catalyst. *Chemical Engineering Science*, v.32, p.35-41.
- PERRY, R.H.; CHILTON, C.C.(1985). *Chemical engineers handbook*, 50th ed. McGraw-Hill, New York.
- PROCHANA, K.; KELLER, J.(1999). Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (snd). *Water Science and Technology*. v.39, n.6,p.61-68.
- RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 58, p.406-411.
- RITTMANN, B.E.; LANGELAND, W.E.(1985). Simultaneous denitrification with nitrification in a single-channel oxidation ditches. *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 57, n.4, p.300-307, Apr.
- ROŠ, M.; VRTOVSEK, J. (1998). Wastewater treatment and nutrient removal in the combined reactor *Water Science & Technology*, v.38, n. 1, p. 87-95.
- RODRIGUES A. E., AHN, B.J.; ZOULALIAN, A.(1982). Intraparticle-forced convection effect in catalyst diffusivity measurements and reactor design. *AIChE Journal* 28(4), 541-546.
- RODRIGUES A. E.; GRASMICK, A.; ELMALEH, S.(1983). Modeling of biofilm reactor. *Chemical Engineering Journal*. 27, p.B39-B48.

- RYU, D.D.Y.; KIM, H.S.; TAGUCHI, H.(1984). Intrinsic fermentation kinetic parameters of immobilized yeast cells. *Journal of Fermentation Thechnology*, v.62, n.3, p. 255-261.
- SANTOS, S.G.; ZAIAT,M.; VARESCHE, M.B.; FORESTI, E.(2002). Comparative research on the use of methanol, ethanol and methane as electron donors of denitrification. In: VII TALLER Y SIMPOSIO LATINO AMERICANO SOBRE DIGESTÃO ANAERÓBIA. Mérida, Yucatan, México.
- SANTOS, V.A.; TRAMPER, J.; WIJFFELS, R.H. (1993). Simultaneous nitrification and denitrification using immobilized microorganisms. *Biomaterials Artificial Cells & Immobilization Biotechnology*. v.21, n.3, p.317-322.
- SCHULZ, H.E.(1989). *Investigação dos mecanismos de reoxigenação da água em escoamento e sua correlação com o nível de turbulência junto à superfície*. Vol. 1, São Carlos. 348p. Tese(Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SEDLAK, R. (1.991). *Phosphorous and nitrogen removal from municipal wastewater. principles and pratice*. Lewis Publishers. Estados Unidos. 240p.
- SEM, P.; DENTEL, S.K.(1998). Simultaneous Nitrification and Desnitrification in a Fluidized Reactor, *Water Science & Technology*, v.38, n.1, p. 247-254.
- SIEGRIST, H., GUJER,W. (1985) Mass transfer mechanisms in a heterotrophic biofilm. *Water Research*. v.19, n. 11, p. 1369-1378.
- SOUSA, J. T. de (1996). *Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de fluxo ascendente em reator aeróbio seqüencial em batelada e coluna de lodo anaeróbia para desnitrificação*. São Carlos. Tese (Doutorado). 215p. Dissertação(Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP.
- STENSTROM, M.K.;GILBERT,R.G.(1981). Effects of alpha, beta and theta factor upon the design, specification and operation of aeration systems. *Water Research*. v.15., p.643-654.
- STROTMANN, U.J.; WINDECKER, G.(1997) Kinetics of ammonium removal with suspended and immobilized nitrifying bacteria in different reactor systema. *Chemosphere*. v. 35, n.12. p. 2939-2952.
- TAKIZAWA, S.; ARAVINTHAN, V.; FUJITA, K. (1996). Nitrogen removal from domestic wastewater using immobilized bacteria. *Water Science & Technology*, v. 34. n 1-2, p.431-440.
- TARTAKOVSKY, B.; KOTLAR, E.; SCHEINTUCH, M. (1996). Coupled nitrification-denitrification process in a mixed culture of coimmobilized cells: analysis and experiment.*Chemical Engineering Science*. v.51. n.10. p. 2327-2336.
- TAWFIK A., KLAPWIJK B., EL-GOHARY F. LETTINGA G.(2002). Treatment of anaerobically pre-treated domestic sewage by a rotating biological contactor. *Water Research*, 36(1), 147-155.
- THORN, M.; MATTSSON, A.; SORENSSON, F. (1998). Biofilm development in a nitrifying trickling filter *Water Science & Technology*, v. 34. n 1-2, p.83-90.

- TIEDJE, J.M.(1988). Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium. In: ZEHNDER, A.J.B.; *Biology of Anaerobic Microorganisms*. New York, John Wiley & Sons, Inc. cap. 4, p. 179-245.
- TORRES LOZADA, P.(2000). *Tratamento de esgoto sanitário em sistema combinado anaeróbio-aeróbio (UASB - RSB)*. São Carlos. 136p. Tese(Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP.
- TRIBE, L.A.; BRIENS,C.L.; MARGARITIS,A. (1995). Determination of the volumetric mass transfer coefficient (K_La) using the dynamic "gas out-gas in": method: analysis of errors caused by dissolved oxygen probes. *Biotechnology and Bioengineering*, v.46, p. 388-392.
- USEPA (1993). *Manual .Nitrogen control*. EPA/625/R-93/010.Cincinnati, Ohio.EUA.310p.
- van de GRAAF, A.; MULDER, A.; de BRUIJN, P.; JETTEN, M.S.M.; ROBERTSON, L.; KUENEN, J.G.(1995). Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process. *Applied and Environmental Microbiology*. v.61, n.4, Apr. p.1246-1251.
- van HAANDEL, A.C.; LETTINGA,G. (1994). *Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate*. John Wiley & Sons Ltda. p 223.
- van HAANDEL, A.C.; MARAIS, G.(1999). *O comportamento do sistema de lodos ativados- Teoria e aplicações para projetos e operação*, Efgraf, 472p., Campina Grande.
- van LOOSDRECHT, M.C.M.; JETTEN, M.S.M. (1998). Microbiological conversions in nitrogen removal *Water Science & Technology*, v.38, n.1,p.1-7.
- van't RIET, K.;TRAMPER, J.(1991). *Basic bioreactor design*. Marcel Dekker, INC. NY. p.464.
- VIEIRA, L.G.T. (2000). *Desenvolvimento de sistema misto (aeróbio/anaeróbio) de leito fixo para remoção de nitrogênio de esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio*. São Carlos. 144p. Tese(Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- von SPERLING, M.(1996). *Princípios dos tratamento biológico de águas residuárias. Vol.1. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. DESA -UFMG. 2ª ed. p.243.
- von SPERLING, M.(1997). *Princípios dos tratamento biológico de águas residuárias. Vol.4. Lodos ativados*. DESA -UFMG. 2ª ed. p.4153.
- VOS, H.J.; HEEDERIK, P.J.; POTTERS, J.J.M. LUYBEN, K.Ch.A.M.(1990) Effectiveness factor for spherical biofilm catalysts. *Bioprocess Engineering* v.5 p.63-72
- WAGNER, M.; POPEL, H.J.(1996). Surface active agents and their influence on oxygen transfer. *Water Science & Technology*, v.34, n.3-4, p.249-256.
- WATANABE, Y.; MASUDA, S.; ISHIGURO, M. (1992). Simultaneous nitrification and denitrification in micro-aerobic biofilms. *Water Science & Technology*, v.26, p. 511-522.
- WEBER, J.R.; DIGIANO, F.A.(1996). *Process dynamics in environmental systems*, John Wiley & Sons, Inc., 943p. EUA..

- WELTY, J.R.; WICKS, C.E.; WILSON, R.E.(1984). *Fundamentals of momentum, heat and mass transfer*, 3ª edição, New York, John Wiley & Sons, Inc. 803 p.
- WIJFFELS, R.H.; TRAMPER, J.(1995). Review: nitrification by immobilized cells. *Enzyme and Microbial Technology*, v.17, p. 482-492.
- WIMPENNY, J.; MANZ, W.; SZEWEYK, U.(2000). Heterogeneity in biofilms. *FEMS Microbiology reviews*. n. 24, p.661-671.
- ZAIAT, M. (1996). *Desenvolvimento de reator anaeróbio horizontal de leito fixo para tratamento de águas residuárias*. São Carlos. SP. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ZAIAT, M.; PASSIG, F.H.; FORESTI, E. (2000). A mathematical model and criteria for designing horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactors for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, v. 71, n. 3, p. 235-243.
-

APÊNDICE A - Variação das velocidades observadas de consumo de oxigênio (R_{obs}) para frequências de rotação variando entre 100 e 1100 rpm, nas partículas com tamanho igual a 3 cm de aresta (Raio equivalente = 1,86 cm), e curvas de ajuste considerando-se cinética de ordem zero.

Figura A.1- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) para frequências de rotação variando de 100 a 450rpm e partículas com aresta de 3,0 cm, e curvas de ajuste ($—$) considerando-se o modelo cinético de ordem zero.

Figura A.2 - Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) para frequências de rotação variando de 500 a 1100rpm e partículas com aresta de 3,0 cm, e curvas de ajuste ($—$) considerando-se o modelo cinético de ordem zero.

Apêndice B - Variação das velocidades observadas de consumo de OD (Robs) para diferentes tamanhos de partículas.

Figura B1 - Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) para diversos valores iniciais, em reator agitado a 600 rpm e contendo partícula de 0,5 cm de aresta ($R_p=0,31$ cm), e curvas de ajuste (—) considerando-se o modelo cinético de ordem zero.....continua.

Figura B.2 - Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) para diversos valores iniciais, em reator agitado a 600 rpm e contendo partícula de 0,5 cm de aresta ($R_p=0,31$ cm), e curvas de ajuste ($—$) considerando-se o modelo cinético de ordem zero.

Figura B.3 - Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) para diversos valores iniciais, em reator agitado a 600 rpm e contendo partícula de 1,0 cm de aresta ($R_p=0,62$ cm), e curvas de ajuste (—) considerando-se o modelo cinético de ordem zero.....continua.

Figura B.4 - Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) para diversos valores iniciais, em reator agitado a 600 rpm e contendo partícula de 1,0 cm de aresta ($R_p=0,62$ cm), e curvas de ajuste (—) considerando-se o modelo cinético de ordem zero.....continua.

Figura B.5- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) para diversos valores iniciais, em reator agitado a 600 rpm e contendo partícula de 1,0 cm de aresta ($R_p=0,62$ cm), e curvas de ajuste ($—$) considerando-se o modelo cinético de ordem zero.

Figura B.6 - Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) para diversos valores iniciais, em reator agitado a 600 rpm e contendo partícula de 1,5 cm de aresta ($R_p=0,93$ cm), e curvas de ajuste (—) considerando-se o modelo cinético de ordem zero.....continua.

Figura B.7- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) para diversos valores iniciais, em reator agitado a 600 rpm e contendo partícula de 1,5 cm de aresta ($R_p=0,93$ cm), e curvas de ajuste ($—$) considerando-se o modelo cinético de ordem zero.

Figura B.8- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) para diversos valores iniciais, em reator agitado a 600 rpm e contendo partícula de 2,0 cm de aresta ($R_p=1,24$ cm), e curvas de ajuste (—) considerando-se o modelo cinético de ordem zero.....continua.

Figura B.9- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) para diversos valores iniciais, em reator agitado a 600 rpm e contendo partícula de 2,0 cm de aresta ($R_p=1,24$ cm), e curvas de ajuste ($—$) considerando-se o modelo cinético de ordem zero.

Figura B.10- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) para diversos valores iniciais, em reator agitado a 600 rpm e contendo partícula de 2,5 cm de aresta ($R_p=1,55$ cm), e curvas de ajuste (—) considerando-se o modelo cinético de ordem zero.....continua.

Figura B.11- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) para diversos valores iniciais, em reator agitado a 600 rpm e contendo partícula de 2,5 cm de aresta ($R_p=1,55$ cm), e curvas de ajuste (—) considerando-se o modelo cinético de ordem zero.

Figura B.12- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido (□) para diversos valores iniciais, em reator agitado a 600 rpm e contendo partícula de 3,0 cm de aresta (Rp=1,86 cm), e curvas de ajuste (—) considerando-se o modelo cinético de ordem zero.....continua.

Figura B.13- Variação temporal da concentração de oxigênio dissolvido ($\square$) para diversos valores iniciais, em reator agitado a 600 rpm e contendo partícula de 3,0 cm de aresta ($R_p=1,86$ cm), e curvas de ajuste (—) considerando-se o modelo cinético de ordem zero.

Apêndice C- Valores de Nitrogênio- Fase 1

14

1

14

14

Tabela C.1- Variação temporal da concentração de nitrogênio na forma amoniacal, para vazões de ar variando de 02 a 15 l.min⁻¹.

Tempo	Vazão de ar (l.min ⁻¹)													
(min)	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15
0	26	41	44	48	47	53	46	46	50	54	62	49	42	41
60	21	33	32	35	37	39	36	39	41	42	47	39	28	28
120	15	28	27	25	29	34	30	33	32	35	42	32	22	23
180	12	22	20	21	26	30	25	26	27	29	37	26	14	16
240	9	18	16	15	19	25	20	21	20	23	32	19	9	10
300	8	13	11	12	13	18	9	15	17	17	26	14	4	6
360	5	9	7	8	9	13	8	11	11	13	17	11	2	5

Tabela C.2- Variação temporal da concentração de nitrogênio na forma de nitrito para vazões de ar variando de 02 a 15 l.min⁻¹. nd. Não detectado

Tempo	Vazão de ar (l.min ⁻¹)													
(min)	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15
0	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
60	0,09	0,08	0,11	0,09	0,06	0,12	0,20	0,06	0,23	0,21	0,07	0,31	0,27	0,23
120	0,12	0,16	0,22	0,21	0,24	0,31	0,48	0,34	0,55	0,62	0,36	0,52	0,45	0,41
180	0,17	0,25	0,30	0,33	0,43	0,50	0,71	0,63	0,78	1,00	0,63	0,54	0,53	0,51
240	0,22	0,28	0,37	0,42	0,53	0,73	0,90	0,87	1,01	1,23	0,99	0,92	--	--
300	0,27	0,35	0,44	0,54	0,59	0,91	1,11	1,07	1,28	1,49	1,15	1,21	--	--
360	0,31	0,34	0,50	0,57	0,67	0,84	1,27	1,26	1,72	1,77	1,46	1,56	--	--

Tabela C.3- Variação temporal da concentração de nitrogênio na forma de nitrato para vazões de ar variando de 02 a 15 l.min⁻¹. nd. Não detectado.

Tempo	Vazão de ar (l.min ⁻¹)													
(min)	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15
0	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
60	5,64	9,05	8,87	11,43	10,04	13,00	11,25	8,43	8,83	9,85	9,85	9,08	10,59	12,09
120	8,43	12,89	13,81	17,29	17,4	18,06	17,88	13,85	14,80	17,84	16,01	16,16	17,07	17,88
180	11,80	15,83	17,99	21,87	23,59	23,04	23,48	20,15	19,96	24,14	22,42	22,20	23,19	24,91
240	14,95	19,75	23,34	26,60	27,95	30,30	28,57	26,16	25,61	29,60	28,94	29,31	30,33	30,95
300	17,77	25,06	27,84	32,79	31,8	35,53	34,03	31,80	32,42	35,68	33,67	35,09	36,23	34,18
360	21,61	29,12	32,68	37,92	37,07	39,42	38,35	36,67	40,19	41,69	42,57	36,52	38,43	37,44

Apêndice D- Valores de DQO - Fase 1

Tabela D.1- Variação temporal da concentração de DQO filtrada, para vazões de ar variando de 02 a 15 litros por minuto,

Tempo		Vazão de ar (l.min ⁻¹)												Tempo	
(min)	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	(min)	15
0	101	101	114	104	93	85	86	105	105	112	81	110	77	0	90
15	79	82	87	87	69	68	65	78	78	85	74	89	63	20	50
30	74	74	83	82	67	65	62	73	72	80	70	78	55	40	49
45	72	71	80	76	62	62	62	69	68	76	69	76	57	60	38
60	65	62	74	70	63	57	56	67	67	76	65	66	49	80	37
75	63	65	71	67	60	58	56	63	64	74	62	70	47	100	39
90	57	61	70	66	56	53	52	64	61	66	65	63	50	120	45
105	57	56	64	62	52	50	49	58	57	66	65	75	54	140	40
120	56	55	57	62	49	50	53	58	54	67	55	61	41	160	35
135	52	53	56	61	49	49	50	54	55	68	61	66	48	180	39

ANEXO E - Dados experimentais - Fase 2

Tabela E.1 - Valores experimentais para oxigênio dissolvido e temperatura no reator radial para vazão de ar de 12 l.min⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 5 horas.

Data	Tempo (d)	Anel externo						Anel intermediário						Anel central					
		08:00 h			18:00 h			08:00 h			18:00 h			08:00 h			18:00 h		
		Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)
05/08/02	73	84,5	6,93	19,3	83,0	6,30	23,5	5,9	0,48	18,9	2,5	0,18	23,5	0,0	0,00	18,9	0,0	0,00	23,6
07/08/02	75	87,0	7,33	18,1	83,0	6,37	25,0	1,5	0,12	18,0	1,2	0,07	25,2	1,3	0,11	18,2	0,0	0,00	25,2
08/08/02	76	85,3	6,91	19,9	83,9	5,99	26,6	1,7	0,10	20,0	1,0	0,05	26,3	1,7	0,12	19,9	0,7	0,04	26,2
09/08/02	77	85,5	6,78	21,0	82,4	6,12	24,5	5,4	0,42	20,6	2,6	0,18	24,6	0,0	0,00	25,0	0,0	0,00	24,5
12/08/02	80	84,0	7,13	17,9	78,9	6,68	17,8	1,4	0,08	17,7	3,0	0,22	17,9	0,6	0,05	17,7	0,8	0,70	17,9
	Média	85,3	7,02	19,2	82,2	6,29	23,5	3,2	0,24	19,0	2,1	0,14	23,5	0,7	0,06	19,9	0,3	0,15	23,5
	DP	1,1	7,13	17,9	78,9	6,68	17,8	1,4	0,08	17,7	3,0	0,22	17,9	0,6	0,05	17,7	0,8	0,70	17,9

Tabela E.2 - Valores experimentais para oxigênio dissolvido e temperatura no reator radial para vazão de ar de 12 l.min⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 6 horas.

Data	Tempo (d)	Anel externo								Anel intermediário				Anel central					
		08:00			18:00			08:00		18:00			08:00		18:00			18:00	
		Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)
22/07/02	59	82,2	6,89	18,2	79,2	6,66	18,0	8,2	0,7	18,3	5,6	0,46	18,2	5,4	0,45	18,3	4,9	0,41	18,2
23/07/02	60	70,7	6,21	16,3	-	-	-	59,0	5,13	16,1	-	-	-	2,3	0,21	16,2	-	-	-
24/07/02	61	71,0	6,02	16,6	75,8	5,76	23,5	55,5	4,81	16,7	19,5	1,52	23,3	11,0	0,95	16,8	5,0	0,36	23,3
25/07/02	62	77,5	6,62	17,2	76,8	5,73	24,4	51,0	4,38	17,0	36,7	2,77	23,8	30,0	2,54	17,0	5,0	0,38	23,8
26/07/02	63	78,9	6,68	17,8	70,4	5,7	21,6	47,7	4,05	17,6	8,0	0,63	21,7	27,1	2,29	17,5	3,0	0,22	21,6
19/08/02	87	78,4	6,46	19,1	70,4	5,19	24,8	14,5	1,24	18,8	7,2	0,53	24,6	8,0	0,65	18,9	6,7	0,45	24,6
21/08/02	89	72,0	5,99	18,6	71,0	5,38	23,8	6,5	0,54	18,4	0,5	0,01	23,2	6,4	0,5	18,5	1,3	0,09	23,0
23/08/02	91	84,5	6,71	20,0	84,0	6,16	25,0	4,1	0,31	19,8	2,7	0,18	25,2	3,2	0,26	19,8	2,5	0,15	25,5
	Média	76,9	6,45	18,0	75,4	5,80	23,0	30,8	2,65	17,8	11,5	0,87	22,9	11,7	0,98	17,9	4,1	0,29	22,9
	DP	5,2	0,30	1,3	5,2	0,5	2,5	24,4	2,1	1,2	12,7	1,0	2,3	10,8	0,9	1,2	1,9	0,1	2,4

Tabela E3 - Valores experimentais para oxigênio dissolvido e temperatura no reator radial para vazão de ar de 12 l.min⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 7 horas.

Data	Tempo (d)	Anel externo						Anel intermediário						Anel central					
		08:00			18:00			08:00			18:00			08:00			18:00		
		Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)
26/08/02	94	74,0	6,13	19,1	77,0	5,61	25,6	3,5	0,27	18,8	3,6	0,25	25,1	3,2	0,18	18,8	3,3	0,23	24,8
27/08/02	95	76,0	6,24	19,3	75,9	5,78	23,0	4,5	0,36	18,3	4,8	0,35	23,1	4,5	0,36	18,2	5,0	0,37	23,0
28/08/02	96	73,9	6,18	18,4	75,4	5,70	23,4	5,2	0,42	18,5	3,8	0,27	23,4	4,7	0,38	18,6	4,1	0,31	23,2
29/08/02	97	77,6	6,46	18,7	77,5	6,25	20,3	2,9	0,22	18,7	2,2	0,17	20,6	1,6	0,15	18,6	2,6	0,20	20,7
30/08/02	98	75,0	6,38	17,8	-	-	-	2,4	0,19	17,6	-	-	-	1,6	0,12	17,6	-	-	-
	Média	75,3	6,28	18,7	76,5	5,84	23,1	3,7	0,29	18,4	3,6	0,26	23,1	3,1	0,24	18,4	3,8	0,28	22,9
	DP	1,5	0,14	0,6	1,0	0,29	2,2	1,1	0,10	0,5	1,1	0,07	1,9	1,5	0,12	0,5	1,0	0,08	1,7

Tabela E4 - Valores experimentais para oxigênio dissolvido e temperatura no reator radial para vazão de ar de 08 l.min⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 6 horas.

Data	Tempo (d)	Anel externo						Anel intermediário						Anel central					
		08:00			18:00			08:00			18:00			08:00			18:00		
		Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)
02/09/02	101	74,5	7,07	12,7	72,9	6,44	15,8	10,4	0,99	12,7	1,0	0,08	15,4	4,8	0,42	12,9	0,5	0,03	15,1
03/09/02	102	74,3	7,38	10,6	-	-	-	9,8	0,99	9,8	-	-	-	4,0	0,38	9,9	-	-	-
06/09/02	105	65,0	5,26	19,9	64,0	4,62	25,6	0,0	0,00	19,6	0,0	0,00	25,2	0,0	0,00	19,5	0,0	0,00	25,1
09/09/02	108	72,3	5,95	19,0	66,0	5,04	23,0	0,0	0,00	18,6	0,0	0,00	22,7	0,0	0,00	18,6	0,0	0,00	22,6
10/09/02	109	72,3	5,73	21,2	66,7	4,94	24,8	0,0	0,00	20,8	0,0	0,00	24,7	0,0	0,00	20,7	0,0	0,00	24,7
11/09/02	110	74,5	5,92	19,9	70,5	5,09	26,3	0,0	0,00	20,0	0,0	0,00	26,1	0,0	0,00	20,0	0,0	0,00	25,9
	Média	72,2	6,22	17,2	68,0	5,23	23,1	3,4	0,33	16,9	0,2	0,02	22,8	1,5	0,13	16,9	0,1	0,01	22,7
	DP	3,7	0,82	4,4	3,6	0,70	4,3	5,2	0,51	4,5	0,4	0,04	4,3	2,3	0,21	4,4	0,2	0,01	4,4

Tabela E5 - Valores experimentais para oxigênio dissolvido e temperatura no reator radial para vazão de ar de 10 l.min⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 6 horas.

Data	Tempo (d)	Anel externo						Anel intermediário						Anel central					
		08:00			18:00			08:00			18:00			08:00			18:00		
		Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)	Sat. (%)	Conc. (mg.l ⁻¹)	Temp. (°C)
16/09/02	115	79,9	6,68	18,3	66,6	5,40	19,8	0,0	0,00	18,5	0,0	0,00	19,5	0,0	0,00	18,6	0,0	0,00	19,2
17/09/02	116	76,9	6,39	18,7	-	-	-	0,0	0,00	19,1	-	-	-	0,0	0,00	19,0	-	-	-
18/09/02	117	77,8	6,09	21,8	76,8	5,67	24,8	0,0	0,00	21,7	0,0	0,00	24,9	0,0	0,00	21,7	0,0	0,00	24,8
19/09/02	118	76,1	5,91	22,2	73,1	5,33	25,6	0,0	0,00	21,8	0,0	0,00	25,9	0,0	0,00	21,6	0,0	0,00	25,8
20/09/02	119	74,2	5,79	21,7	-	-	-	0,0	0,00	21,7	-	-	-	0,0	0,00	21,6	-	-	-
	Média	77,0	6,17	20,5	72,2	5,47	23,4	0,0	0,00	20,6	0,0	0,00	23,4	0,0	0,00	20,5	0,0	0,00	23,3
	DP	2,1	0,36	1,9	5,2	0,18	3,1	0,0	0,00	1,6	0,0	0,00	3,4	0,0	0,00	1,6	0,0	0,00	3,6

Tabela E7- Valores experimentais para DQO não filtrada, DQO filtrada e pH considerando-se diversas condições operacionais.....continua.

Fase	Data	Tempo (d)	DQOnf (mg DQO.l ⁻¹)				DQOf (mg DQO.l ⁻¹)				pH			
			Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente	Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente	Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente
Qar 12 l.min ⁻¹	26/08/02	94	363	95	54	45	255	78	38	33	7,01	7,20	7,47	7,52
	27/08/02	95	326	105	63	44	231	94	45	39	7,08	7,32	7,66	7,68
	28/08/02	96	327	102	58	52	228	86	42	40	6,97	7,28	7,64	7,91
TDH 7 h	29/08/02	97	206	107	47	34	151	82	42	41	7,00	7,18	7,59	7,83
	30/08/02	98	202	110	43	40	157	68	41	38	6,92	7,13	7,55	7,43
Média			285	104	53	43	204	82	42	38				
DP			75	6	8	7	47	10	3	3				
Qar 08 l.min ⁻¹	02/09/02	101	363	137	56	48	150	102	45	44	7,08	7,21	7,81	7,88
	03/09/02	102	297	154	67	59	193	113	59	50	7,1	7,13	7,74	7,74
	06/09/02	105	342	137	48	50	209	114	46	49	7,06	7,24	7,83	7,84
TDH 6 h	09/09/02	108	352	137	54	49	220	122	57	53	6,98	7,36	7,79	7,93
	10/09/02	109	367	133	67	44	189	102	45	44	7,01	7,31	7,86	7,91
	11/09/02	110	356	129	65	51	201	108	53	48	7,06	7,1	7,83	7,77
Média			346	138	60	50	194	110	51	48				
DP			26	9	8	5	24	8	6	4				
Qar 10 l.min ⁻¹	16/09/02	115	354	110	42	45	173	70	42	39	6,96	7,22	7,56	7,85
	17/09/02	116	320	125	52	51	162	153	42	42	7,03	7,14	7,66	7,82
	18/09/02	117	448	115	55	49	162	104	52	38	7,05	7,12	7,59	7,64
TDH 6h	19/09/02	118	266	109	40	43	168	82	41	34	7,06	7,17	7,26	7,28
	20/09/02	119	269	105	45	43	175	80	38	40	6,89	7,22	7,55	7,65
Média			331	113	47	46	168	98	43	39				
DP			75	8	6	4	6	33	5	3				

Tabela E8- Valores experimentais para alcalinidade, ácidos voláteis totais e N-orgânico, considerando-se diversas condições operacionais.....continua.

Fase	Data	Tempo (d)	Alcalinidade (mg CaCO ₃ .l ⁻¹)				Ácidos voláteis totais (mg Hac.l ⁻¹)				N-Orgânico			
			Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente	Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente	Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente
Qar12 l.min ⁻¹	22/07/02	59	194	372	182	178	68	46	20	17	8	7	5	5
	23/07/02	60	199	352	137	116	73	45	33	30	-	-	-	-
	24/07/02	61	194	362	133	122	66	23	17	17	11	4	5	5
	25/07/02	62	213	373	203	190	63	23	13	17	-	-	-	-
	26/07/02	63	223	416	186	180	66	23	17	14	-	-	-	-
TDH 6 h	19/08/02	87	186	252	17	19	78	28	20	18	6	4	3	3
	21/08/02	89	208	293	52	54	-	-	-	-	-	-	-	-
	23/08/02	91	214	381	118	113	67	23	17	14	9	5	2	2
Média			204	350	129	122	69	30	20	18	9	5	4	4
DP			13	53	66	61	5	11	6	5	2	1	2	2
Qar12 l.min ⁻¹	05/08/02	73	162	250	191	189	73	45	31	31	-	-	-	-
	07/08/02	75	207	277	209	206	93	56	35	31	9	8	4	2
	08/08/02	76	211	297	202	204	91	51	28	23	7	4	5	4
TDH 5 h	09/08/02	77	227	307	206	198	72	34	25	25	6	4	4	3
	12/08/02	80	229	333	235	230	86	38	28	28	-	-	-	-
Média			198	293	209	205	83	45	29	28	7	5	4	3
DP			46	31	16	15	10	9	4	4	2	2	1	1

Tabela E9 Valores experimentais para alcalinidade, ácidos voláteis totais e N-orgânico, considerando-se diversas condições operacionais.....continua.

Fase	Data	Tempo (d)	Alcalinidade (mg CaCO ₃ .l ⁻¹)				Ácidos (mg Hac.l ⁻¹)				N-Orgânico			
			Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente	Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente	Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente
Qar12 l.min ⁻¹	26/08/02	94	220	394	119	121	73	42	21	18	8	6	1	1
	27/08/02	95	215	386	113	108	85	38	17	17				
	28/08/02	96	218	403	112	111	61	22	19	17	7	5	2	1
TDH 7 h	29/08/02	97	236	405	123	121	-	-	-	-				
	30/08/02	98	231	428	162	155	65	23	16	17				
Média			224	403	126	123	71	31	18	17	8	6	2	1
DP			9	16	21	19	11	10	2	1	0,7	0,7	0,7	0
Qar08 l.min ⁻¹	02/09/02	101	145	240	139	137	75	34	22	18				
	03/09/02	102	154	259	159	153	-	-	-	-				
	06/09/02	105	176	446	309	307	84	26	18	13	13	15	7	5
TDH 6 h	09/09/02	108	189	352	232	222	72	31	17	17	15	12	6	4
	10/09/02	109	191	311	183	180	-	-	-	-				
	11/09/02	110	160	323	160	160	76	36	21	18	10	8	5	4
Média			169	322	197	193	77	32	20	17	13	12	6	4
DP			19	74	63	63	5	4	2	2	3	4	1	1
Qar10 l.min ⁻¹	16/09/02	115	213	401	204	189	56	23	19	16	13	11	4	4
	17/09/02	116	206	414	223	211	-	-	-					
	18/09/02	117	211	422	229	222	68	39	24	19	9	10	5	4
TDH 6 h	19/09/02	118	212	423	202	200	-	-	-	-				
	20/09/02	119	218	414	190	186	66	26	17	17				
Média			212	415	210	202	63	29	20	17	11	11	5	4
DP			4	9	16	15	6	9	4	2	3	1	1	0

Tabela E10-Valores experimentais para N-amoniaco, N-nitrito e N-nitrato, considerando-se diversas condições operacionais.....continua.

Fase	Data	Tempo (d)	N-Amoniacal				N-Nitrito				N-Nitrato			
			Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente	Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente	Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente
Qar12 l.min ⁻¹	22/07/02	59	33	35	3	2	nd	nd	1,16	1,37	nd	nd	28,40	29,40
	23/07/02	60	32	34	4	4	nd	nd	0,81	0,99	nd	nd	26,43	28,00
	24/07/02	61	32	31	4	3	nd	nd	0,85	0,99	nd	nd	25,87	26,35
	25/07/02	62	35	33	2	2	nd	nd	0,75	0,83	nd	nd	28,44	29,86
TDH 6 h	26/07/02	63	38	36	2	2	nd	nd	0,83	0,85	nd	nd	29,90	30,39
	19/08/02	87	29	33	2	2	nd	nd	1,23	0,95	nd	nd	30,69	30,28
	21/08/02	89	33	34	2	2	nd	nd	1,46	1,07	nd	nd	28,78	28,52
	23/08/02	91	35	36	1	1	nd	nd	0,95	0,70	nd	nd	30,76	30,16
Média			33	34	2	2	nd	nd	1,01	0,97	nd	nd	28,66	29,12
DP			3	2	1	1	nd	nd	0,25	0,20	nd	nd	1,81	1,41
Qar12 l.min ⁻¹	05/08/02	73	29	32	22	23	nd	nd	1,31	1,67	nd	nd	1,05	2,40
	07/08/02	75	37	36	23	23	nd	nd	1,86	1,76	nd	nd	4,30	4,00
	08/08/02	76	36	35	25	25	nd	nd	0,80	0,73	nd	nd	4,90	4,04
TDH 5h	09/08/02	77	40	37	25	24	nd	nd	1,47	1,18	nd	nd	7,44	7,07
	12/08/02	80	35	36	22	20	nd	nd	2,08	2,11	nd	nd	9,25	10,41
Média			35	35	23	23	nd	nd	1,50	1,49	nd	nd	5,39	5,58
DP			4	2	2	2	nd	nd	0,50	0,54	nd	nd	3,14	3,18

Tabela E11- Valores experimentais para N-amoniaco, N-nitrito e N-nitrato, considerando-se diversas condições operacionais.....continua.

Fase	Data	Tempo	N-Amoniacal				N-Nitrito				N-Nitrato			
			Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente	Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente	Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente
Qar12 l.min ⁻¹	26/08/02	94	35	39	1	1	nd	nd	0,44	0,34	nd	nd	36,11	35,77
	27/08/02	95	35	40	0	0	nd	nd	0,47	0,42	nd	nd	35,10	35,73
	28/08/02	96	36	38	1	0	nd	nd	0,51	0,40	nd	nd	34,87	35,51
TDH 7h	29/08/02	97	35	38	1	1	nd	nd	0,48	0,40	nd	nd	34,83	34,72
	30/08/02	98	36	37	2	1	nd	nd	0,63	0,61	nd	nd	32,52	33,23
Média			35	39	1	1	nd	nd	0,51	0,43	nd	nd	34,69	34,99
DP			0	1	1	0	nd	nd	0,07	0,10	nd	nd	1,32	1,07
Qar08 l.min ⁻¹	02/09/02	101	24	30	15	14	nd	nd	0,41	0,10	nd	nd	12,82	13,05
	03/09/02	102	26	27	14	13	nd	nd	0,42	0,34	nd	nd	11,98	12,02
	06/09/02	105	29	29	16	15	nd	nd	0,63	0,63	nd	nd	10,00	10,20
	09/09/02	108	30	30	13	14	nd	nd	0,56	0,68	nd	nd	13,23	14,36
TDH 6h	10/09/02	109	32	31	13	12	nd	nd	0,54	0,70	nd	nd	12,45	13,38
	11/09/02	110	32	33	12	12	nd	nd	0,63	0,67	nd	nd	15,70	15,70
Média			29	30	14	13	nd	nd	0,53	0,52	nd	nd	12,70	13,12
DP			3	2	2	1	nd	nd	0,10	0,25	nd	nd	1,85	1,90
Qar10 l.min ⁻¹	16/09/02	115	33	34	7	6	nd	nd	0,53	0,70	nd	nd	24,84	23,94
	17/09/02	116	33	35	8	8	nd	nd	0,63	0,67	nd	nd	22,93	23,04
	18/09/02	117	35	33	8	8	nd	nd	0,58	0,61	nd	nd	22,37	22,56
TDH 6 h	19/09/02	118	34	35	4	4	nd	nd	0,55	0,48	nd	nd	27,34	25,44
	20/09/02	119	35	36	3	4	nd	nd	0,41	0,46	nd	nd	28,35	27,38
Média			34	35	6	6	nd	nd	0,54	0,58	nd	nd	25,17	24,67
DP			1	1	2	2	nd	nd	0,08	0,11	nd	nd	2,64	2,13

Tabela E12 Valores experimentais para DQO não filtrada, DQO filtrada e pH considerando-se diversas condições operacionais

Fase	Data	Tempo (d)	DQOnf (mg DQO.l ⁻¹)				DQOf (mg DQO.l ⁻¹)				pH			
			Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente	Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente	Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente
Qar 10 l.min ⁻¹ TDH 6 h	27/09/02	126	361	137	83	84	219	117	51	73	7,05	7,23	7,59	7,48
	01/10/02	130	286	140	126	59	189	110	70	43	7,02	7,22	7,34	7,45
	04/10/02	133	273	120	140	112	174	107	94	82	6,98	7,16	7,44	7,51
	07/10/02	136	217	118	141	68	142	100	64	52	7,00	7,21	7,65	7,81
	08/10/02	137	224	116	138	56	165	98	68	54	6,91	7,23	7,36	7,59
	10/10/02	139	230	113	119	68	178	92	71	43	7,09	7,30	7,58	7,79
	11/10/02	140	281	105	104	52	190	82	67	46	7,05	7,28	7,64	7,81
	14/10/02	143	227	100	98	43	174	74	68	37	7,12	7,41	7,76	7,99
	16/10/02	145	236	112	125	42	183	83	78	42	7,03	7,23	7,68	7,87
	17/10/02	146	268	102	138	53	176	67	116	51	7,09	7,39	7,66	7,89
	18/10/02	147	357	100	153	45	260	84	133	44	6,89	7,37	7,68	7,98
	Média		269	115	124	62	186	92	80	52	-	-	-	-
	DP		51	14	21	21	31	16	25	14	-	-	-	-

Tabela E13- Valores de alcalinidade, ácidos e N-Orgânico

Fase	Data	Tempo (d)	Alcalinidade (mg CaCO ₃ .l ⁻¹)				Ácidos (mg Hac.l ⁻¹)				N-Orgânico			
			Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente	Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente	Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente
Qar 10 l.min ⁻¹	27/09/02	126	203	306	172	178	-	-	-	-	-	-	-	-
	01/10/02	130	164	247	92	136	68	32	44	23	8	4	6	3
	04/10/02	133	138	262	99	146	-	-	-	-	-	-	-	-
	07/10/02	136	143	304	143	169	56	36	43	19	-	-	-	-
	08/10/02	137	158	312	142	171	-	-	-	-	7	3	5	2
TDH 6 h	10/10/02	139	176	396	178	219	-	-	-	-	6	6	5	5
	11/10/02	140	188	398	189	228	40	25	34	20	-	-	-	-
	14/10/02	143	219	465	223	252	33	23	30	17	-	-	-	-
	16/10/02	145	216	437	211	282	-	-	-	-	7	9	6	6
	17/10/02	146	225	435	228	287	41	26	42	21	-	-	-	-
	18/10/02	147	167	443	230	305	-	-	-	-	10	8	5	2
Média			182	364	173	216	48	28	39	20	8	6	5	4
DP			31	79	49	60	14	05	06	02	2	3	1	2

Tabela E - Valores de nitrogênio durante etapa de nitrificação e desnitrificação

Fase	Data	Tempo (d)	N-Amônia (mg N.l ⁻¹)				N-Nitrato (mg N.l ⁻¹)				N-Nitrato (mg N.l ⁻¹)			
			Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente	Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente	Bruta	Af. Radial	Anel Int.	Efluente
Qar 10 l.min ⁻¹	27/09/02	126	33	33	6	5	n.d.	n.d.	0,50	0,65	n.d.	n.d.	15,93	8,59
	01/10/02	130	26	28	2	2	n.d.	n.d.	0,82	0,96	n.d.	n.d.	13,65	2,86
	04/10/02	133	25	28	1	1	n.d.	n.d.	1,17	0,75	n.d.	n.d.	8,11	nd
	07/10/02	136	28	27	0	0	n.d.	n.d.	1,09	0,82	n.d.	n.d.	12,64	4,79
	08/10/02	137	28	29	2	2	n.d.	n.d.	1,35	0,90	n.d.	n.d.	4,79	nd
TDH 6 h	10/10/02	139	32	33	2	2	n.d.	n.d.	1,86	1,67	n.d.	n.d.	17,50	1,54
	11/10/02	140	35	34	3	2	n.d.	n.d.	1,26	1,09	n.d.	n.d.	18,50	4,27
	14/10/02	143	35	38	2	1	n.d.	n.d.	1,62	1,45	n.d.	n.d.	24,90	12,90
	16/10/02	145	35	36	2	2	n.d.	n.d.	1,52	1,43	n.d.	n.d.	23,40	3,12
	17/10/02	146	35	35	0	0	n.d.	n.d.	2,71	2,43	n.d.	n.d.	15,78	nd
	18/10/02	147	32	35	0	0	n.d.	n.d.	2,16	1,54	n.d.	n.d.	15,89	nd
Média			31	32	2	2	-	-	1,46	1,24	-	-	15,55	3,46
DP			4	4	2	1	-	-	0,62	0,52	-	-	5,87	4,12