

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

RAFAEL BRITO DE MOURA

Desempenho de um reator vertical de fluxo contínuo e leito estruturado com recirculação do efluente, submetido à aeração intermitente, na remoção de carbono e nitrogênio de um efluente sintético.

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Eugenio Foresti

Versão Corrigida
São Carlos – SP
2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

M929d Moura, Rafael Brito de
Desempenho de um reator vertical de fluxo contínuo e leito estruturado com recirculação do efluente, submetido à aeração intermitente, na remoção de carbono e nitrogênio de um efluente sintético / Rafael Brito de Moura ; orientador Eugenio Foresti. -- São Carlos, 2011.

Dissertação (Mestrado-Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Engenharia Hidráulica e Saneamento) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

1. Remoção de nutrientes. 2. Remoção simultânea de carbono e nitrogênio. 3. Leito ordenado. 4. Espuma de poliuretano. 5. Aeração intermitente. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): Engenheiro **RAFAEL BRITO DE MOURA**

Dissertação defendida e julgada em 18.03.2011 perante a Comissão Julgadora:



Prof. Titular **EUGENIO FORESTI - (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADO



Prof^ª. Dr^ª. **MÁRCIA HELENA RISSATO ZAMARIOLLI DAMIANOVIC**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADO



Prof. Assoc. **ROQUE PASSOS PIVELI**
(Escola Politécnica/USP)

APROVADO



Prof. Titular **EDSON CEZAR WENDLAND**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Hidráulica e Saneamento.



Prof. Associado **PAULO CÉSAR LIMA SEGANTINE**
Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente, pela minha vida, pela minha saúde, enfim, por tudo.

À minha família que sempre me apoiou e incentivou em todos os momentos da minha vida.

Ao professor Dr. Eugenio Foresti, pela excelente orientação, confiança e atenção disponível em todos os momentos que foram necessários.

Ao professor Dr. Marcelo Zaiat, professora Dra. Maria Bernadete Veresche e professora Dra. Márcia Damianovic pelas contribuições materiais e intelectuais.

À minha namorada que sempre me incentivou e esteve do meu lado em todas as escolhas da minha vida.

Aos meus amigos-irmãos Daniel e Tiago pelos apoios físicos e psicológicos.

À Marielle, Ana e Deise pela ajuda prestada durante a operação do meu reator.

Aos meus amigos Dagoberto, Carolina, Fabiana, Mariana, Priscila, Fabrício, Juliana, Guilherme, Jorge, Gustavo, Theo, Bruna, Eduardo, Lênin, Mara, Felipe e Regiane pela companhia agradável e harmoniosa no ambiente de trabalho.

À Eloisa pela força na parte de microscopia e ao Paulo do saneamento por me ensinar algumas análises.

Às técnicas Janja e Isabel pelo apoio em todos os momentos que precisei.

Ao meu primo Henrique que divide apartamento comigo e me ajuda a resolver as integrais da vida.

*Por mais distante que o horizonte se encontre,
alguém terá que construir a ponte.*
(Autor Desconhecido)

RESUMO

MOURA, R. B. **Desempenho de um reator vertical de fluxo contínuo e leito estruturado com recirculação do efluente, submetido à aeração intermitente, na remoção de carbono e nitrogênio de um efluente sintético.** Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Essa pesquisa teve como objetivo principal avaliar o desempenho de um reator de leito estruturado e fluxo contínuo, sob diferentes condições operacionais como aeração intermitente e recirculação do efluente, na remoção biológica de carbono e nitrogênio de uma água residuária sintética. Foi utilizado um reator vertical, construído em acrílico, com um volume total de 11,6 L e um volume útil de 6,1 L. O meio suporte utilizado para fixação dos microrganismos foi espuma de poliuretano na forma de cilindros dispostos verticalmente suportados por hastes, presos nas extremidades. A razão de recirculação utilizada durante todo o experimento foi igual a 5. Os períodos adotados de aeração e não aeração foram de 2 horas e 1 hora, respectivamente. Estabelecidos a vazão de recirculação e os períodos de aeração e não aeração, estudou-se o efeito da variação do TDH na eficiência de remoção de N-total e DQO. Como resultado, observou-se que a melhor condição operacional foi com TDH de 12 horas, que apresentou eficiência de remoção de N-total de 82% e remoção de DQO de 89%. O sistema mostrou-se estável ao ser operado nessas condições, apresentando pouca variação nos resultados. Por outro lado, quando o sistema foi operado com TDH de 8 horas e 10 horas, houve queda nas eficiências de remoção de N-total para valores de 49% e 45% respectivamente. Com relação à remoção de DQO, as eficiências com TDH de 8 horas e 10 horas foram de 85% e 88% respectivamente, indicando uma boa remoção de matéria orgânica mesmo com TDH menor. Não houve presença significativa de biomassa no efluente, indicando que a biomassa permaneceu fortemente aderida ao meio suporte. Foram realizados ensaios cinéticos para determinação das velocidades de nitrificação e desnitrificação da biomassa do reator operando em sua melhor condição operacional. Por meio de perfis temporais em reatores em batelada, obteve-se uma velocidade de nitrificação via N-amoniaco de $1,43 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$. As velocidades de nitrificação via N-nitrito foram $1,87 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $1,3 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Na desnitrificação de N-nitrato à N-nitrito, foram obtidas velocidades de $3,4 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $4,0 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Para a desnitrificação de N-nitrito a N_2 , as velocidades obtidas foram $2,3 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $2,9 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Palavras chaves: Remoção simultânea de carbono e nitrogênio, leito estruturado, espuma de poliuretano, aeração intermitente.

ABSTRACT

MOURA, R. B. **Performance of vertical reactor of continuous flow and bed structured with recirculation, submitted to intermittent aeration for the removal of carbon and nitrogen from a synthetic effluent.** Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

This research aimed at evaluating the performance of a structured bed reactor continuously fed, operated with intermittent aeration and effluent recirculation, in the biological removal of carbon and nitrogen from a synthetic effluent. A vertical reactor was built in acrylic, with a total volume of 11.6 L and a working volume of 6.1 L. Polyurethane foam cylinders supported by sticks vertically disposed were used for biomass attachment. The recirculation flow rate was 5. Aerated and non-aerated periods were 2 hours and 1 hour, respectively. Once established the recirculation flow and the length of aerated and non-aerated period, the study of effect of the hydraulic retention time (HRT) on the removal efficiencies of Total-N and COD was started. The best operating condition was achieved with HRT of 12 hours, with removal efficiency of Total-N and COD removal of 82% and 89% respectively. Under such condition, the system exhibited high stability with little variation of the monitoring parameters. On the other hand, when the system was operated with HRT of 8 hours and 10 hours, there was a decrease in removal efficiencies of Total-N, to 49% and 45% respectively. Regarding COD removal, the efficiencies at HRT of 8 hours and 10 hours were 85% and 88% respectively, indicating that organic matter removal efficiency is not limited in such range of HRT. The low concentration of suspended solids in the effluent indicates the biomass was firmly attached to the bed. Kinetic assays were performed to determine the rates of nitrification and denitrification in the reactor operating at its best operational condition. Temporal profiles obtained from batch reactors allowed for obtaining an ammonia oxidation rate of $1.43 \text{ mgN.gVSS}^{-1}.\text{h}^{-1}$. The nitrite oxidation rates were $1.87 \text{ mgN.gVSS}^{-1}.\text{h}^{-1}$ and $1.3 \text{ mgN.gVSS}^{-1}.\text{h}^{-1}$. The reduction rates of nitrate to nitrite were $3.4 \text{ mgN.gVSS}^{-1}.\text{h}^{-1}$ and $4.0 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$. The denitrification rate of nitrite to N_2 were $2.3 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ and $2.9 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Keywords: simultaneous removal of carbon and nitrogen, structured bed, polyurethane foam, intermittent aeration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Ciclo convencional do nitrogênio (Adaptado de AHN, 2006)	6
Figura 3.2 – Esquema de um floco de lodo ativado com regiões aeróbias e anóxicas (ZENG <i>et al.</i> , 2003).	10
Figura 3.3 – Processos não convencionais na remoção de nitrogênio	14
Figura 4.1 – Esquema ilustrativo do sistema utilizado.....	19
Figura 4.2 – Fotografia da instalação experimental.	20
Figura 4.3 – Esquema de distribuição das saídas laterais e entradas de ar no reator.	22
Figura 4.4 – Foto do lodo utilizado na inoculação do reator.....	24
Figura 4.5 – Fluxograma do experimento	30
Figura 4.6 - Esquema dos reatores em batelada utilizado no ensaio cinético.	35
Figura 5.1 – Variação da concentração de N-amoniacal, N-nitrito e N-nitrato no efluente do reator na fase de adaptação.....	40
Figura 5.2 – Variação da concentração de NTK no afluente, efluente e eficiência de oxidação de NTK durante todo o período experimental.	41
Figura 5.3 – Variação da concentração de N-amoniacal do afluente e do efluente durante todo o período experimental.....	44
Figura 5.4 – Variação da concentração de N-nitrito do afluente e do efluente durante todo o período experimental.....	44
Figura 5.5 – Variação da concentração de N-nitrato do afluente e do efluente durante todo o período experimental.....	45
Figura 5.6 - Variação da concentração de N-total no afluente, efluente e eficiência de remoção de N-total durante todo o período experimental.	46
Figura 5.7 – Polímero formado no interior do reator e no meio suporte.....	49

Figura 5.8 – Variação da concentração DQO no afluente, efluente e eficiência de remoção de DQO durante todo o período experimental.	52
Figura 5.9 – Variação do pH no afluente e no efluente durante todo o período experimental.	53
Figura 5.10 – Variação da alcalinidade total no afluente e no efluente durante todo o período experimental.	54
Figura 5.11 – Perfil das concentrações de OD durante um período de 6 horas na condição TDH 8h.	57
Figura 5.12 – Variação da concentração de sólidos no afluente e no efluente nas condições operacionais TDH 12h A, TDH 12h B, TDH 8h e TDH 10h.	60
Figura 5.13 – Gráfico <i>Box-plot</i> de distribuição dos resultados da eficiência de remoção de N-total do afluente e do efluente para cada TDH aplicado.	63
Figura 5.14 – Gráfico <i>Box-plot</i> de distribuição dos resultados da eficiência de remoção de DQO do afluente e do efluente para cada TDH aplicado.	64
Figura 5.15 – Esquema do meio suporte no interior do reator com regiões aeróbias e anóxicas.	66
Figura 5.16 – Variação da concentração de N-amoniacal, N-nitrato e N-nitrito durante um período de 6,5 horas com aeração intermitente na condição TDH 12h C.	67
Figura 5.17 – Imagens da microscopia óptica realizada com o sistema operando em sua melhor condição operacional (TDH 12h C)	69
Figura 5.18 – Imagens da microscopia óptica com coloração de Gram realizada com o sistema operando em sua melhor condição operacional (TDH 12h C)	70
Figura 5.19 – Imagens da microscopia realizada do polímero em suspensão no reator com o sistema operando na condição TDH 12h A.	71
Figura 5.20 - Imagens da microscopia com coloração de Gram realizada do polímero em suspensão no reator com o sistema operando na condição TDH 12h A.	72

Figura 5.21 – Variação da concentração de N-amoniacal, N-nitrato e N-nitrito do perfil de nitrificação via N-amoniacal durante um ciclo de 10 horas.	74
Figura 5.22 – Ajuste do modelo cinético considerando reação de ordem zero para a remoção de N-amoniacal.	75
Figura 5.23 – Variação da concentração de N-nitrato e N-nitrito do perfil de nitrificação via N-nitrito durante um ciclo de 5 horas (ensaio 1).	77
Figura 5.24 – Variação da concentração de N-nitrato e N-nitrito do perfil de nitrificação via N-nitrito durante um ciclo de 6 horas (ensaio 2).	78
Figura 5.25 – Ajuste do modelo cinético considerando reação de ordem zero para a remoção de N-nitrito nos ensaios 1 e 2.	78
Figura 5.26 - Variação da concentração de N-nitrato e N-nitrito do perfil de desnitrificação via N-nitrato durante um ciclo de 12 horas (ensaio 1).	80
Figura 5.27 - Variação da concentração de N-nitrato e N-nitrito do perfil de desnitrificação via N-nitrato durante um ciclo de 11 horas (ensaio 2).	80
Figura 5.28 – Ajuste do modelo cinético considerando reação de ordem zero para a remoção de N-nitrato e N-nitrito no ensaio 1.	82
Figura 5.29 – Ajuste do modelo cinético considerando reação de ordem zero para a remoção de N-nitrato e N-nitrito no ensaio 2.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Características físicas do reator.	20
Tabela 4.2 – Característica da espuma de poliuretano (Adaptado de Silva <i>et al.</i> , 2006).....	23
Tabela 4.3 – Caracterização dos componentes presentes no esgoto sintético.....	24
Tabela 4.4 – Composição do substrato sintético (Adaptado de TORRES, 1992).....	25
Tabela 4.5 – Composição da solução de sais minerais (TORRES, 1992).	25
Tabela 4.6 – Composição da solução de micronutrientes (TORRES, 1992).	26
Tabela 4.7 – Parâmetros analisados e métodos utilizados no experimento.	27
Tabela 5.1 – Vazão média e TDH medido nas condições operacionais TDH 12h A, TDH 12h B, TDH 8h e TDH 10h.....	39
Tabela 5.2 – Concentrações de NTK, N-amoniacal, N-nitrito, N-nitrato e N-total do afluente e efluente e eficiência de remoção de N-total para a condição TDH 12h A.	42
Tabela 5.3 – Concentrações de NTK, N-amoniacal, N-nitrito, N-nitrato e N-total do afluente e efluente e eficiência de remoção de N-total para a condição TDH 12h B.	43
Tabela 5.4 – Concentrações de NTK, N-amoniacal, N-nitrito, N-nitrato e N-total do afluente e efluente e eficiência de remoção de N-total para a condição TDH 8h.....	47
Tabela 5.5 – Concentrações de NTK, N-amoniacal, N-nitrito, N-nitrato e N-total do afluente e efluente e eficiência de remoção de N-total para a condição TDH 10h.....	50
Tabela 5.6 – Concentração de DQO do afluente, efluente e eficiência de remoção para condições operacionais TDH 12h A, TDH 12h B, TDH 8h e TDH 10h.	51
Tabela 5.7 - Concentração da alcalinidade do afluente e no efluente na fase de adaptação, condição TDH 12h A, TDH 12h B, TDH 8h e TDH 10h.	55
Tabela 5.8 – Concentração média de sólidos no afluente e no efluente durante as condições operacionais TDH 12h A e TDH 12h B.	59

Tabela 5.9 – Concentração média de sólidos no afluente e no efluente durante as condições operacionais TDH 8h e TDH 10h.	59
Tabela 5.10 – Dias de descarte e concentração de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis do polímero na condição TDH 12h B.	61
Tabela 5.11 – Dias de descarte e concentração de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis do polímero na condição TDH 8h.	61
Tabela 5.12 – Dias de descarte e concentração de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis do polímero na condição TDH 10h.	62
Tabela 5.13 – Concentrações de NTK, N-amoniaco, N-nitrito, N-nitrato e N-total do afluente e efluente e eficiência de remoção de N-total para a condição TDH 12h C.	73
Tabela 5.14 – Velocidades de oxidação de N-amoniaco em sistemas que operam com NDS. ...	76
Tabela 5.15 - Velocidades de desnitrificação de N-nitrito em sistemas que operam com NDS...	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANAMMOX – Anaerobic ammonium oxidation

CANON – Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite

C_{N^*} – Concentração de nitrogênio por unidade de massa de SSV no tempo t

DQO – Demanda química de oxigênio

Ef.Ox.NTK – Eficiência de oxidação do NTK

Ef.Rem.N – Eficiência de oxidação de nitrogênio total

EPA – Environmental Protection Agency

$f(C_{N^*})$ – Função a ser avaliada, dependente da concentração de nitrogênio

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

k – Constante de velocidade dependente da ordem da reação e do modelo cinético

k_0 – Constante cinética específica de ordem zero

NDS – Nitrificação e desnitrificação simultânea

NDSQ – Nitrificação e desnitrificação seqüencial

$N-NH_4^+$ – Nitrogênio na forma amoniacal (N-amoniacal)

$N-NO_2^-$ – Nitrogênio na forma de nitrito (N-nitrito)

$N-NO_3^-$ – Nitrogênio na forma de nitrato (N-nitrato)

N-total – Nitrogênio total

NTK – Nitrogênio total Kjeldahl

OD – Oxigênio dissolvido

pH – Potencial Hidrogeniônico

$P-PO_4^{3-}$ – Fósforo na forma de fosfato

PVC – Cloreto de Polivinila

r_{N^*} – Velocidade específica de consumo de nitrogênio

RBN – Reator biológico com remoção de nutriente

SHARON – Single reactor system for high ammonia removal over nitrite

SSF – Sólidos suspensos fixos

SST – Sólidos suspensos totais

SSV – Sólidos suspensos voláteis

ST – Sólidos totais

STF – Sólidos totais fixos

STV – Sólidos totais voláteis

t – Tempo

TDH – Tempo de detenção hidráulica

UASB – Upflow anaerobic sludge blanket

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Saneamento básico no mundo e no Brasil	4
3.2 Processo convencional de remoção biológica de nitrogênio: nitrificação e desnitrificação	5
3.3 Novas tecnologias	9
3.3.1 Nitrificação e desnitrificação simultânea	9
3.3.2 Processos baseados na desnitrificação autotrófica	13
3.3.3 Remoção de nitrogênio em sistemas com aeração intermitente	14
3.4 Material suporte	16
4. MATERIAL E MÉTODOS	19
4.1 Reator	19
4.2 Material suporte	22
4.3 Inóculo	23
4.4 Substrato Sintético	24
4.5 Análises Físico-Químicas	26
4.6 Fase de adaptação da biomassa	28
4.7 Procedimento experimental	29
4.8 Cálculo das eficiências	31
4.9 Análises microbiológicas	32
4.9.1 Exames microscópios	32
4.10 Ensaios cinéticos	33
4.10.1 Nitrificação via N-amoniacal e N-nitrato	35
4.10.2 Desnitrificação via N-nitrato	37

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Fase de adaptação	40
5.2 Remoção de nitrogênio	41
5.2.1 THD 12h A	41
5.2.2 THD 12h B	43
5.2.3 THD 8h	46
5.2.4 TDH 10 h	49
5.3 Remoção de DQO	51
5.4 pH e Alcalinidade	52
5.5 Aeração intermitente e OD	56
5.6 Sólidos no afluente, efluente e períodos de descartes de polímero	59
5.7 Comparação estatística entre as eficiências de remoção de N-total e DQO com base na variação do TDH	62
5.8 Reator com leito estruturado com recirculação e aeração intermitente	65
5.9 Análises microbiológicas	68
5.10 Ensaio cinéticos	72
5.10.1 Velocidade específica de nitrificação via N-amoniaco e via N-nitrito	73
5.10.2 Velocidade específica de desnitrificação	79
6. CONCLUSÕES	86
7. REFERÊNCIAS	88

1. INTRODUÇÃO

Apesar de a sociedade ser dependente da água para a sobrevivência e para o desenvolvimento econômico, tanto as águas superficiais quanto as subterrâneas têm sua qualidade deteriorada pelas suas atividades. A diversificação dos usos múltiplos, o despejo de resíduos líquidos e sólidos em rios, lagos e represas e a destruição das áreas alagadas e das matas galeria têm produzido contínua e sistemática deterioração e perdas extremamente elevadas em quantidade e qualidade da água (TUNDISI, 2003).

Nos últimos 25 anos, houve grande quantidade de recursos investidos na elaboração e construção de sistemas de tratamento de águas residuárias, visando diminuir a carga de poluição lançada nos corpos d'água. Apesar disso, muitos desses sistemas não atingem níveis admissíveis de emissão de certos poluentes, necessitando de algumas adaptações ou modificações para o aumento do desempenho principalmente para atingir a remoção de nutrientes.

O lançamento de efluentes contendo concentrações elevadas de nutrientes pode causar vários danos ao ambiente aquático e à saúde humana. No aspecto ambiental, pode-se levar à eutrofização dos corpos d'água, favorecendo o crescimento de fitoplâncton e de macrófitas aquáticas que causa depleção do oxigênio dissolvido do corpo receptor, mudança na qualidade das águas, alteração da diversidade de espécies, mudanças de pH, floração de cianobactérias, produção de toxinas, entre outros (EPA, 1993; CALIJURI *et al.*, 2006). Quando se trata da saúde humana, a concentração elevada de nitrato nas águas de abastecimento está associada a doenças como metahemoglobinemia e à ocorrência de câncer no estômago (EPA, 1993; ALMASRI, 2007).

No Brasil, os sistemas convencionais de tratamento de águas residuárias não apresentam boa eficiência na remoção de nutrientes, como nitrogênio e fósforo. Sistemas de lodos ativados convencionais e reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB), que são tecnologias amplamente utilizadas no país, apresentam um bom desempenho quanto à remoção de matéria orgânica.

Entretanto, tais configurações não promovem a eliminação de nitrogênio, tornando-se necessário a implantação de sistemas de pós-tratamento para remoção desse nutriente.

A remoção biológica de nitrogênio convencional ocorre em duas etapas distintas, denominadas nitrificação e desnitrificação. Em grande parte dos processos atualmente existentes, essa remoção acontece em unidades independentes daquela que promove a remoção de matéria orgânica, resultando em elevados custos de construção, operação e manutenção dos sistemas.

Uma das formas de minimizar custos é com o desenvolvimento de sistemas de tratamentos compactos que integram os processos distintos de remoção de nitrogênio e matéria orgânica em uma mesma unidade. Várias tentativas bem sucedidas já foram obtidas na remoção de matéria orgânica e nitrogênio em um único reator, entretanto alguns aspectos ainda não estão completamente desenvolvidos, necessitando de pesquisas para a obtenção de parâmetros mais confiáveis.

Em função dos resultados obtidos por Nocko (2008) operando um reator de leito móvel e fluxo contínuo, sob aeração intermitente, observou-se um potencial em remover nitrogênio e matéria orgânica em um único reator. Sendo assim, decidiu-se dar prosseguimento a essa pesquisa, ajustando alguns fatores observados pela pesquisadora e determinando condições operacionais favoráveis, de modo a permitir uma remoção estável e eficiente de nitrogênio e carbono em um único reator.

Portanto, esse trabalho avaliou uma nova configuração de reator, composto de um leito estruturado constituído de espuma de poliuretano, operando sob condições específicas, como aeração intermitente e recirculação do efluente, com vistas à remoção de matéria orgânica e nitrogênio de águas residuárias.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral dessa pesquisa foi avaliar o desempenho de um reator de leito estruturado e fluxo contínuo, sob diferentes condições operacionais como aeração intermitente e recirculação do efluente, na remoção biológica de carbono e nitrogênio de uma água residuária sintética. Para isso, foram fixados os seguintes objetivos específicos:

- a. Estabelecimento da melhor condição operacional do reator em função da remoção de N-total e DQO, por meio da variação do tempo de detenção hidráulica (TDH);
- b. Avaliação da viabilidade técnica da aplicação desse tipo de reator para remoção de carbono e nitrogênio em uma única unidade;
- c. Identificação da morfologia das populações de microrganismos presentes no reator;
- d. Obtenção dos parâmetros cinéticos de nitrificação e desnitrificação do sistema após atingir as condições ótimas de operação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Saneamento básico no mundo e no Brasil

Os recursos hídricos exploráveis em nosso planeta estão diminuindo a um nível crítico. Segundo estimativa da Organização Mundial de Saúde, espera-se que aproximadamente 60% da população do mundo vão morar em áreas urbanas até o ano de 2030, indicando que haverá maior consumo dos recursos hídricos e estes estarão mais vulneráveis à poluição (WHO/UNICEF, 2006).

O esgoto doméstico é uma fonte de poluentes para corpos d'água, causando um aumento excessivo de matéria orgânica, nutrientes, fármacos e também a quantidade de patogênicos como bactérias, vírus e parasitas que são veiculados pela água (ASLAN-YILMAZ *et al.*, 2010).

No Brasil, houve um investimento tímido no setor de saneamento nos últimos anos. Segundo dados da Pesquisa Nacional de Saneamento - PNSB 2008 realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2008, pouco mais da metade dos municípios brasileiros (55,2%) apresentam serviço de esgotamento sanitário com rede coletora, que é o sistema apropriado, marca pouco superior à observada na pesquisa anterior, realizada em 2000, que registrava 52,2%.

Entretanto, não basta que o esgoto seja adequadamente coletado por meio de uma rede geral. É necessário que o mesmo seja tratado antes de seu despejo, caso contrário, os recursos hídricos serão poluídos e haverá proliferação de doenças, como a diarreia, devido à contaminação da água por patógenos presentes no esgoto, causando prejuízo à saúde da população e o aumento da mortalidade infantil. Nesse aspecto, apenas 28,5% dos municípios brasileiros fazem tratamento de esgoto, impactando negativamente a qualidade dos recursos hídricos do país (IBGE, 2008).

Atualmente existe uma gama de sistemas de tratamento de efluentes que são adequados para remoção de diversos tipos poluentes. A escolha de cada sistema, além de levar em conta fatores ambientais, também considera fundamental o custo para construção e operação de cada um. Com isso, torna-se fundamental o desenvolvimento de sistemas eficientes que apresentem baixos custos em sua construção e operação, principalmente nos países em desenvolvimento, que não realizam altos investimentos nesse setor.

3.2 Processo convencional de remoção biológica de nitrogênio: nitrificação e desnitrificação

Compostos nitrogenados podem ser removidos de águas residuárias por uma variedade de processos físico-químicos e biológicos. Pelo fato de os processos biológicos serem mais eficientes e relativamente mais baratos, eles têm sido preferencialmente adotados como alternativa para remoção de nitrogênio (AHN, 2006).

Em sistemas convencionais, a remoção biológica de nitrogênio é conseguida por meio dos processos de nitrificação e desnitrificação (Figura 3.1), sendo o nitrogênio amoniacal (NH_3 e NH_4^+) oxidado a nitrito, sob condições aeróbias (nitritação) e, sequencialmente, a nitrato (nitratação). Este é subsequentemente reduzido a gás nitrogênio (N_2) sob condições anóxicas (desnitrificação). Essas condições podem ser atingidas em sequência espacial ou temporal das fases anaeróbia, anóxica e aeróbia (IAMAMOTO, 2006).

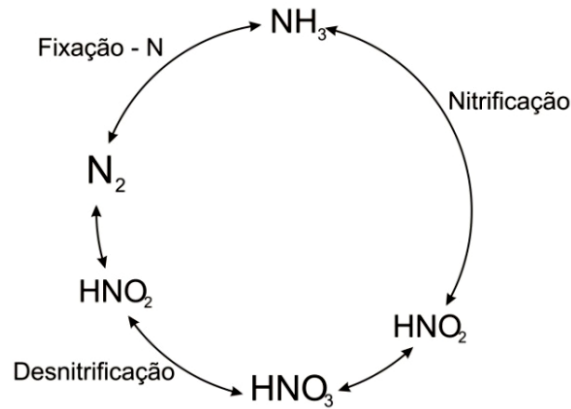


Figura 3.1 – Ciclo convencional do nitrogênio (Adaptado de AHN, 2006)

A nitrificação é um processo que ocorre sob condições estritamente aeróbias, em que organismos quimioautotrófos utilizam dióxido de carbono como fonte de carbono e oxigênio como receptor final de elétrons. A energia para manutenção e síntese celular é proveniente da oxidação de compostos inorgânicos como amônia e nitrito.

Os estágios envolvidos na nitrificação englobam diferentes gêneros de bactérias, sendo que os principais gêneros responsáveis pela nitrificação são *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus* e *Nitrosovibrio*. Na nitratação há destaque para o gênero *Nitrobacter*, sendo conhecidos também *Nitrococcus*, *Nitrospira* e *Nitrospina* (RITTMANN & MCCARTY, 2001). As equações 3.1 e 3.2 representam o processo de nitrificação e nitratação respectivamente.



A quantidade estequiométrica de oxigênio requerido, de acordo com as equações 1 e 2 é de 3,43 mg de O_2 para a nitrificação de 1 mg de N-NH_4^+ e de 1,14 mg de O_2 para nitratação de 1 mg de N-NO_2^- , totalizando uma demanda teórica de oxigênio para nitrificação de 4,57 mg de O_2 por mg de N-NH_4^+ (SHARMA & AHLERT, 1977; METCALF & EDDY, 2003).

A alcalinidade é outro fator muito importante na nitrificação, pois além de ajudar manter o pH do meio, o bicarbonato serve como fonte de carbono para os microrganismos quimioautotrófos. No processo de nitrificação, 1 mg de NH_4^+ consome 7,14 mg.L^{-1} de alcalinidade na forma de CaCO_3 (METCALF & EDDY, 2003)

Temperatura, pH, oxigênio dissolvido (OD) e tempo de retenção celular são parâmetros importantes que influenciam o processo de nitrificação. A taxa de nitrificação em sistemas de lodos ativados diminui com a queda da temperatura no sistema. A temperatura ótima para o processo encontra-se na faixa de 25°C a 35 °C. Com relação ao pH, o valor ótimo para a nitrificação ocorre no intervalo entre 7,5 e 9,0. Quando o sistema apresenta um pH abaixo de 7,0 ou acima de 9,8, a taxa de nitrificação cai para menos de 50% da taxa ótima de nitrificação. No que se diz respeito à concentração de OD, valores superiores a 2 mg.L^{-1} são ideais para que se atinja uma taxa ótima de nitrificação (EPA, 1993).

A desnitrificação é a segunda etapa do processo de remoção de nitrogênio. Trata-se de uma conversão anóxica onde os óxidos de nitrogênio (nitrito e nitrato) são reduzidos a nitrogênio gasoso por microrganismos heterotróficos que utilizam nitrito e/ou nitrato como receptor final de elétrons e matéria orgânica como fonte de carbono e energia. Essa fonte de carbono pode ser endógena ou exógena, dependendo da disponibilidade ou não de matéria orgânica no efluente (EPA, 1993). As equações 3.3 e 3.4 representam a estequiometria da desnitrificação via nitrito e nitrato respectivamente.



Microrganismos desnitrificantes são normalmente gram-negativos pertencentes às classes alfa e beta das Proteobactéria, tais como *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Paracoccus* e *Thiobacillus*. Existem também algumas bactérias gram-positivas (*Bacillus*) e algumas arqueias halofílicas (*Halobacterium*) que também são capazes de realizar a desnitrificação (RITTMANN & MCCARTY, 2001).

Fatores como temperatura, pH e OD também influenciam na taxa de desnitrificação em um reator. O processo de desnitrificação ocorre à temperaturas na faixa de 10-30°C. A taxa de desnitrificação torna-se reduzida com pH inferiores a 6,0 e superiores a 9,0, sendo o intervalo ideal entre 6,5 e 8,0. Com relação à concentração de OD, o processo de desnitrificação é inibido com concentrações superiores a 1 mg.L⁻¹ (SURAMPALLI *et al.*, 1997).

Diferentemente da nitrificação, no processo de desnitrificação existe uma produção de alcalinidade, havendo uma recuperação de 50% da alcalinidade consumida pela nitrificação, ou seja, cada mg NO₃⁻ reduzido à N₂ gasoso produz 3,57 mg de alcalinidade na forma de CaCO₃ (EPA, 1993).

Estudos recentes mostraram a existência de organismos capazes de desnitrificar autotroficamente utilizando compostos reduzidos (NH₄⁺, HS⁻, H₂S, S, S₂O₃²⁻, S₄O₆²⁻ ou SO₃²⁻) como doadores de elétrons e compostos inorgânicos como fonte de carbono (CO₂, HCO₃) (VILLAVARDE, 2004; AHN, 2006).

Alguns microrganismos, em condições específicas, têm a habilidade de nitrificar heterotroficamente e desnitrificar aerobicamente, tais como *Paracoccus denitrificans*, *Pseudomonas stutzeri*, *Thiosphaera pantotropha*, *Comamonas sp.* e *Alcaligenes faecalis*. Eles têm sido estudados pelos pesquisadores por apresentarem um grande potencial para resolver alguns problemas inerentes aos processos convencionais de remoção de nitrogênio (JOO *et al.*, 2005; JOO *et al.*, 2006).

Em geral, sistemas de tratamento de efluentes utilizam unidades separadas para promover a remoção de matéria orgânica e nitrogênio. Primeiramente, o afluente passa por um reator aeróbio onde há oxidação da matéria orgânica e dos compostos nitrogenados, gerando como produtos dióxido de carbono, nitrito e nitrato. Na sequência, o efluente é conduzido a um reator não-aerado onde o nitrito e o nitrato são reduzidos à gás nitrogênio, com adição de uma fonte externa de carbono. Esse sistema normalmente apresenta elevados custos de construção e operação, pois, além dos gastos com fonte externa de carbono e gastos com energia, torna-se necessário a construção de um segundo tanque para desnitrificação. Com isso, várias pesquisas estão sendo conduzidas na tentativa de combinar essas duas etapas de conversão (nitrificação e desnitrificação) em um único reator (MORITA *et al.*, 2008).

3.3 Novas tecnologias

3.3.1 Nitrificação e desnitrificação simultânea

Vários estudos têm mostrado a viabilidade de remover nitrogênio de águas residuárias em apenas uma unidade, sendo esse processo denominado nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS) (MUNCH *et al.*, 1996; POCHANA & KELLER, 1999; ZHANG & ZHOU, 2007; ZHU *et al.*, 2007; DO CANTO *et al.*, 2008). Na NDS, as reações de nitrificação e desnitrificação ocorrem concomitantemente em um único reator sob condições gerais idênticas de operação.

Sistemas com NDS tornam-se vantajosos quando comparado com processos convencionais devido a alguns fatores como: (a) em um sistema contínuo, o processo simultâneo não requer um segundo tanque anóxico, uma vez que a desnitrificação ocorre no tanque aerado juntamente com a nitrificação; (b) podem ser mantidas condições de operação constantes sem precisar de uma combinação complexa entre zona aerada e zona anóxica; (c) redução no custo de

operação do sistema e redução da demanda de oxigênio (MUNCH *et al.*, 1996; DO CANTO *et al.*, 2008).

Segundo Munch *et al.* (1996), o fenômeno da nitrificação e desnitrificação simultânea ocorre devido a dois tipos de fenômenos: físicos e biológicos. A explicação física, que é a mais convencional, diz que a NDS acontece devido à formação de um gradiente de concentração de OD dentro de um floco de lodo ou biofilme, causado pela limitação da difusão de OD (Figura 3.2). Sendo assim, os microrganismos nitrificantes se desenvolvem nas regiões externas do biofilme enquanto os microrganismos desnitrificantes se encontrarão preferencialmente em regiões com baixa concentração de OD, ou seja, no interior do floco.

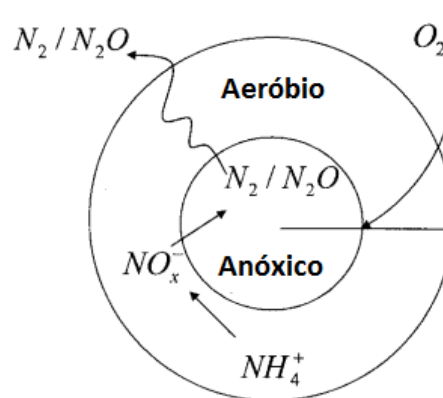


Figura 3.2 – Esquema de um floco de lodo ativado com regiões aeróbias e anóxicas (ZENG *et al.*, 2003).

Grânulos aeróbios com determinadas dimensões apresentam uma alta densidade de células e uma forte estrutura microbiana, portanto, microrganismos heterotróficos, bactérias nitrificantes (*Nitrosomonas* e *Nitrobacter*) e bactérias desnitrificantes podem existir em um único grânulo aeróbio posicionado em diferentes camadas (YUAN & GAO, 2010).

Já a explicação biológica para a NDS está em contraste com a concepção da engenharia tradicional sobre os processos de nitrificação e desnitrificação. Microbiologistas descobriram a existência de microrganismos capazes de desnitrificar aerobicamente, assim como microrganismos nitrificantes heterotróficos (MUNCH *et al.*, 1996). Esses microrganismos teriam

implicações significantes na engenharia, uma vez que traduziria em uma redução nos fluxos de recirculação e ainda haveria uma diminuição nos custos por não haver necessidade de adicionar uma fonte externa de carbono para desnitrificação (HOLMAN & WAREHAM, 2005).

Estudos realizados por Holman & Wareham (2005) investigaram a variação de matéria orgânica, nitrogênio e oxigênio dissolvido durante o processo de NDS com intuito de observar se a NDS é um fenômeno físico ou biológico. Após nove meses de operação do reator, os autores não chegaram a uma conclusão absoluta, indicando que tanto o fenômeno físico quando o biológico foram responsáveis pela NDS ocorrida no sistema, apresentando uma eficiência máxima de 75% de remoção de nitrogênio.

Existem alguns fatores que podem influenciar no processo de NDS. Segundo Pochana & Keller (1999), a presença de uma fonte biodegradável de carbono é fundamental para um bom desempenho da etapa de desnitrificação. Observou-se, também, que o tamanho do floco pode influenciar na eficiência do processo, uma vez que se pode criar uma zona anóxica no interior do floco devido fenômeno de difusão do oxigênio dissolvido, gerando condições para a nitrificação e desnitrificação. Outro fator que afeta o processo é a concentração de oxigênio dissolvido, podendo influenciar tanto na nitrificação quanto na desnitrificação.

Zhang & Zhou (2007) estudaram a NDS em um sistema de lodos ativados convencional operando com baixa concentração de OD. Como resultado, os autores obtiveram uma eficiência máxima de remoção de nitrogênio de 66,7% com o sistema operando sob condições específicas. Nesse experimento, os autores concluíram teoricamente que o processo de NDS foi controlado pelo fenômeno físico de difusão de oxigênio dissolvido no interior do floco de lodo, influenciados pelo tamanho do floco. Por outro lado, Zhu *et al.* (2006) observaram a ocorrência de nitrificação e desnitrificação simultânea operando com flocos de lodo relativamente pequenos, mostrando que o fenômeno físico de difusão não foi determinante em seu sistema.

Para estudar o efeito da aeração intermitente e da adição de fonte de carbono externo em processos de nitrificação e desnitrificação simultânea, Zhao *et al.* (1999) trabalharam com três sistemas diferentes compostos de reatores contínuos (um sistema Bardenpho e dois reatores contínuos com aeração intermitente). Com base em seus resultados, os autores sugeriram que a nitrificação heterotrófica e a desnitrificação aeróbia foram os maiores responsáveis pela remoção de NO_x no tanque de aeração. Entretanto, os autores não descartaram a teoria da NDS baseada na micro-zona anóxica no interior do floco de lodo.

Zeng *et al.* (2003) investigaram a possibilidade e os fatores interferentes nos processos de nitrificação, desnitrificação e remoção de fósforo em um sistema operando com alternâncias entre condições anaeróbias e aeróbias com baixa concentração de OD. Os autores concluíram que nitrogênio e fósforo podem ser removidos simultaneamente em um reator operando sob essas condições específicas. Entretanto, o principal produto final da etapa de desnitrificação não foi N_2 , mas sim N_2O , que é um dos gases responsáveis pelo efeito estufa.

Sistemas que trabalham com NDS são capazes de manter o pH do reator sem que seja adicionado uma fonte externa de ácidos ou bases. Durante o processo de nitrificação, alcalinidade é consumida, mas esta é produzida durante o processo de desnitrificação, mantendo-se um equilíbrio entre o pH que pode promover o desenvolvimento de diferentes populações de microrganismos em um único reator (YOO *et al.*, 1999).

A adoção de diferentes estratégias operacionais como desnitrificação por via curta, imobilização da biomassa, aeração intermitente e recirculação do efluente têm se mostrado uma alternativa promissora na NDS em sistemas contínuos (DO CANTO *et al.*, 2008; NOCKO, 2008). Todavia, essa tecnologia não se encontra completamente estabelecida, havendo a necessidade de mais pesquisas nessa área visando à obtenção de parâmetros específicos para a construção e operação desses sistemas.

3.3.2 Processos baseados na desnitrificação autotrófica

Entre os processos baseados na desnitrificação autotrófica, destacam-se o ANAMMOX (*Anaerobic Ammonium Oxidation*) e o CANON (*Complete Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite*).

O ANAMMOX é uma alternativa muito promissora quando comparada com sistemas convencionais de remoção de nitrogênio. Nesse processo, bactérias quimioautotróficas do grupo *Planctomycete* utilizam nitrogênio amoniacal como doador de elétrons e nitrito como receptor final de elétrons, gerando como principal produto nitrogênio gasoso e uma parcela de nitrato (aproximadamente 10%). Essas bactérias atuam especificamente sob condições anóxicas, sofrendo influência em seu desempenho na presença de oxigênio (MULDER *et al.*, 1995; JETTEN *et al.*, 1998; DAPENA-MORA *et al.*, 2004; KUENEN, 2008).

Pelo fato de o processo ANAMMOX demandar uma quantidade de nitrito, esse sistema pode ser combinado com uma etapa preliminar de nitrificação parcial do afluente, convertendo 50% do nitrogênio amoniacal em nitrito. Um dos processos de nitrificação parcial que pode ser utilizado em conjunto com o ANAMMOX é o SHARON (*Single Reactor for High Ammonia Removal Over Nitrite*) (SCHMIDT *et al.*, 2003; DAPENA-MORA *et al.*, 2004). SHARON é uma nova alternativa para a etapa de nitrificação biológica, na qual ocorre a nitrificação parcial da amônia à nitrito. Nesse processo, o tempo de retenção celular é igual ao tempo de detenção hidráulica. Esse sistema trabalha com elevadas temperaturas (30-40°C) e pH na faixa de 7 a 8 (HELLINGA *et al.*, 1998).

O processo CANON também é baseado na nitrificação parcial e na oxidação anóxica do nitrogênio amoniacal. Entretanto, esse processo é realizado em um único reator operando com concentrações de oxigênio dissolvido limitadas (KHIN & ANNACHHATRE, 2004). Sendo assim, para promover um ambiente adequado entre os microrganismos aeróbios do gênero *Nitrosomonas* e os microrganismos anaeróbios do gênero *Planctomicetos*, a concentração

máxima de oxigênio no reator não deve ultrapassar 0,5% da concentração de saturação (AHN, 2006).

A Figura 3.3 ilustra os processos de remoção de nitrogênio baseados no sistema ANAMMOX, SHARON e CANON.

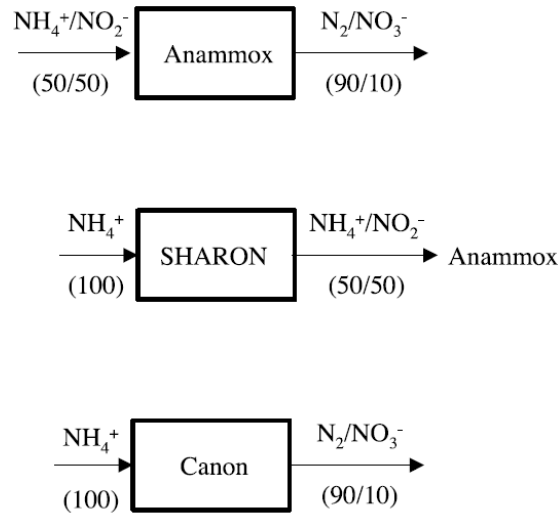


Figura 3.3 – Processos não convencionais na remoção de nitrogênio (Adaptado de SCHMIDT *et al.*, 2003).

3.3.3 Remoção de nitrogênio em sistemas com aeração intermitente

Sistemas que operam com aeração intermitente utilizam de períodos cíclicos nos quais o aerador é ligado e desligado periodicamente. Durante a fase de não aeração, o reator opera essencialmente em condições anóxicas, sendo o nitrito e nitrato utilizados como receptor de elétrons na oxidação da matéria orgânica. Já na etapa de aeração, o nitrogênio amoniacal presente na água residuária é oxidado a nitrito ou nitrato. A determinação dos períodos anóxicos e aeróbios são essenciais para um bom desempenho do sistema (METCALF & EDDY, 2003).

De acordo com Chen *et al.* (2000), a incorporação de um período não aerado no sistema oferece muitas vantagens, como a melhoria de remoção de nitrogênio, economia de energia, menor produção de lodo quando comparado aos sistemas convencionais de lodos ativados e pH estável devido à desnitrificação.

Sistemas com aeração intermitente são capazes de remover nitrogênio em um único reator, reduzindo custos na construção e operação desses sistemas. Além disso, reatores contínuos e reatores em batelada com aeração intermitente são capazes de promover resultados similares na remoção de nitrogênio e matéria orgânica. Portanto, a aplicação de reatores com alimentação contínua torna-se mais atraente pela simplicidade de operação (LUOSTARINEN *et al.*, 2006).

O processo de desnitrificação acontece no início da fase aeróbia, enquanto a concentração de OD é inferior a $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Durante o período de aeração, o qual a concentração de OD excede $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, o processo de nitrificação torna-se mais ativo. A desnitrificação será iniciada novamente na etapa em que o aerador for desligado, com a diminuição da concentração de OD do meio (YOO *et al.*, 1999).

Luostarinen *et al.* (2006) trabalharam com reatores de leito móvel na remoção de carbono, nitrogênio e fósforo de águas residuária proveniente de laticínio e frigorífico de aves. Os autores verificaram que, operando com aeração contínua, o sistema apresentou eficiências de remoção de nitrogênio total semelhantes ao sistema operando com aeração intermitente. Observou-se também que a concentração de OD entre $2,0\text{-}3,5 \text{ mg.L}^{-1}$ foi suficiente para promover a nitrificação completa. O tempo necessário para aeração variou entre o sistema operando com alimentação contínua (tempo mínimo de 1 hora) e bateladas seqüenciais (2,5 horas). A eficiência de remoção de nitrogênio total, nos reatores com alimentação contínua foi de 65% e 70%, referentes ao efluente de laticínio e de frigorífico de aves, respectivamente.

Na pesquisa realizada por Zhao *et al.* (1999), foi observado que concentrações baixas de OD, juntamente com uma aeração intermitente, melhorou na eficiência de remoção de nitrogênio total quando comparado com sistemas de aeração contínua.

Os períodos de aeração e não aeração podem variar em função do modelo do reator utilizado e do modo que ele será operado. Yamagiwa *et al.* (1995), utilizando um reator contínuo

com biomassa suspensa, concluíram que 3 horas de aeração não foram suficientes para completa nitrificação. Todavia, o período de 1 hora com aeração desligada foi suficiente para que houvesse a desnitrificação completa. A melhor configuração desse sistema com relação à aeração foi de 6 horas com aeração ligada seguido de 1 hora sem aeração, obtendo-se eficiência média de remoção de nitrogênio de 50%. Já no trabalho de Osada *et al.* (1991), foi obtida maior eficiência na remoção de nitrogênio com ciclos de 1 hora com aeração seguido de 1 hora sem aeração.

Horntvedt *et al.* (1998) observaram a competição entre organismos nitrificantes, desnitrificantes e bactérias aeróbias heterotróficas em sistemas com oscilação na concentração de OD. Com oscilações variando entre $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e 0 mg.L^{-1} , observou-se que a taxa de crescimento dos organismos heterotróficos diminuiu 16% quando comparado com valores constantes de OD. Além disso, com essa variação na concentração de OD, houve um aumento de 59% na taxa de crescimento dos organismos desnitrificantes, podendo resultar em um aumento da remoção de nitrogênio total do sistema.

3.4 Material suporte

Reatores com biomassa imobilizada têm se mostrado uma alternativa interessante quando aplicados a sistemas de tratamento de efluentes. Com a biomassa imobilizada, os reatores apresentam elevados tempos de retenção celular, mesmo operando com baixos tempos de detenção hidráulica, levando a um maior desempenho e estabilidade do sistema (SARTI *et al.*, 2001).

Para a remoção de nitrogênio, sistemas com biomassa imobilizada apresentam vantagens quando comparados a sistemas de biomassa suspensa. O fato de as bactérias nitrificantes apresentarem um crescimento lento, a presença de um meio suporte facilita o acúmulo desses organismos no reator, aumentando o tempo de retenção celular. Com uma maior concentração de microrganismos no reator, há um aumento na eficiência de remoção de

nitrogênio mesmo em reatores com dimensões menores (WIJFFELS & TRAMPER, 1995; ROSTRON *et al.*, 2001).

Segundo Wijffels & Tramper (1995), a difusividade do oxigênio no interior de um biofilme fixado em um meio suporte pode possibilitar a integração dos processos de nitrificação e desnitrificação simultânea, uma vez que no interior do biofilme não haverá oxigênio dissolvido, favorecendo o processo de desnitrificação.

Yamagiwa *et al.* (1995) estudou o efeito da biomassa aderida para a remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogênio. O sistema era composto por um reator biológico com aeração intermitente seguido de um filtro de membrana. Como resultado, concluiu-se que o meio suporte não influenciou significativamente na eficiência de remoção de matéria orgânica. Por outro lado, houve uma diferença relevante na remoção de nitrogênio total com a presença de um meio suporte, aumentando a eficiência de remoção de 56% para 85%.

A espuma de poliuretano tem sido amplamente estudada como meio suporte para imobilização de biomassa. Esse material tem sido usado principalmente em reatores de leito empacotado e tem promovido condições ambientais adequadas para o crescimento e retenção de biomassa (RIBEIRO *et al.*, 2005). Nocko (2008) comparou a utilização de espuma de poliuretano e anéis plásticos na fixação de biomassa e concluiu que a espuma apresentou um melhor resultado em relação aos anéis plásticos, havendo uma maior fixação dos microrganismos no suporte de espuma de poliuretano.

A aplicação de diferentes estratégias operacionais em sistemas de tratamento que promove a remoção biológica de nitrogênio é um tema de grande relevância. Isso se deve ao fato de haver pouco conhecimento específico sobre como a utilização de novas condições operacionais pode influenciar nos processos de nitrificação e desnitrificação. Com isso, pesquisas que tem por objetivo avaliar o desempenho de reatores que utilizam medidas operacionais inovadoras são de grande importância para o desenvolvimento de novas

tecnologias, buscando sempre sistemas com uma eficiência elevada juntamente com uma operação estável e economicamente favorável.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reator

O sistema foi composto por um reator contínuo de fluxo ascendente, fabricado em acrílico, com diâmetro interno de 14,5 cm e altura de 80 cm. As Figuras 4.1 e 4.2 representam esquematicamente o sistema de tratamento usado na pesquisa.

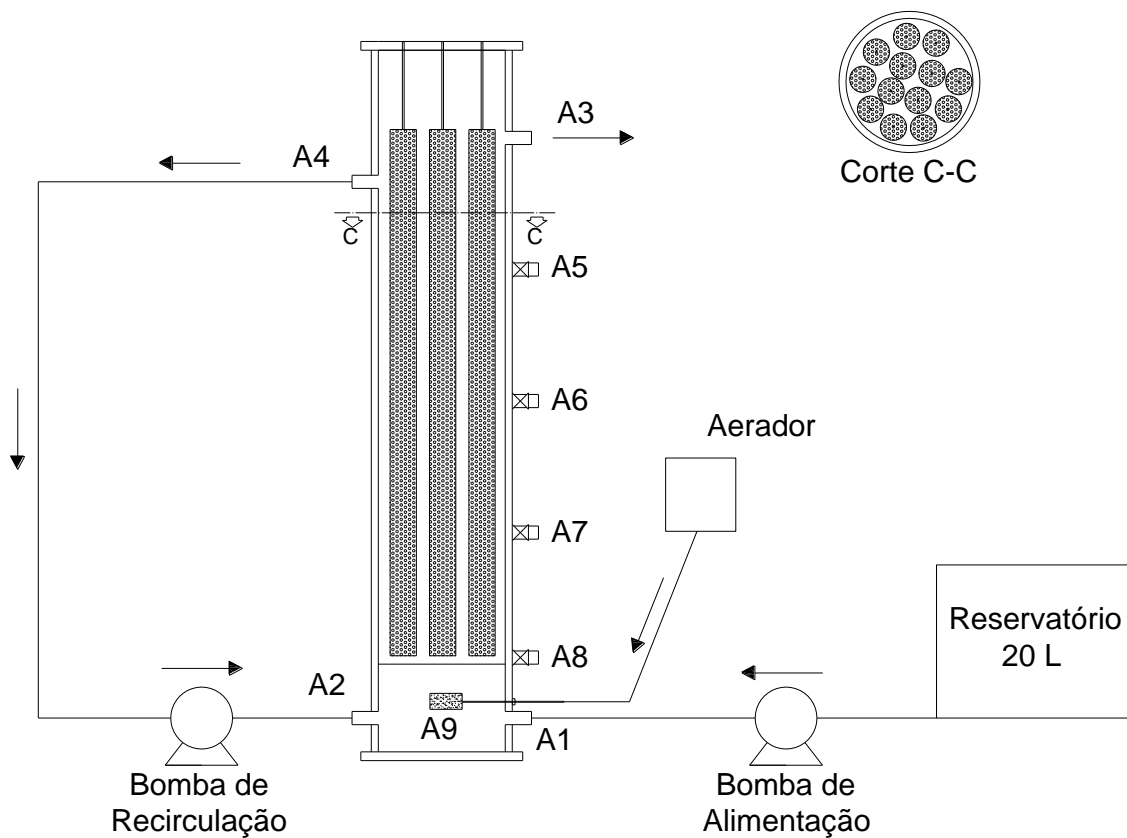


Figura 4.1 – Esquema ilustrativo do sistema utilizado.

Os pontos A1 e A2 representam entradas para alimentação e recirculação do efluente respectivamente. O local de descarte do efluente e coleta de amostras está representado pelo ponto A3, instalado à 70 cm da base do reator. A saída para recirculação foi projetada 5 cm abaixo do ponto de coleta do efluente. Os pontos A5, A6, A7 e A8 foram utilizados para coleta

de amostra de lodo e drenagem da biomassa excedente no reator. As características físicas do reator estão apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e na Tabela 4.1

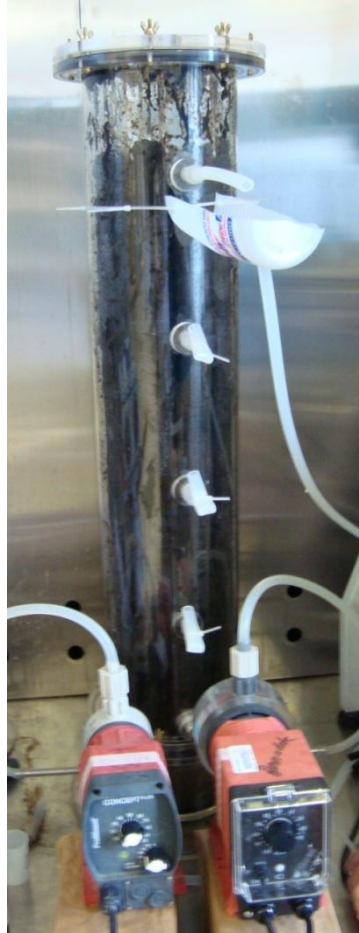


Figura 4.2 – Fotografia da instalação experimental.

Tabela 4.1 – Características físicas do reator.

Parâmetros do Reator	
Altura	80 cm
Diâmetro	14,5 cm
Volume total	11,6 L
Volume útil	6,1 L
Porosidade do leito	52%

A água residuária ficou armazenada em um galão de 20 L, mantida sob refrigeração a uma temperatura de 4°C para evitar a fermentação do meio. A alimentação foi realizada por meio

de uma bomba de diafragma modelo ProMinent Contact, que possuía uma vazão máxima de 1,0 L.h⁻¹.

Para a recirculação do efluente no reator, foi utilizada uma bomba de diafragma modelo ProMinent Contact, apresentando uma vazão máxima de 23,0 L.h⁻¹. O efluente era succionado na parte superior do reator e se misturava na base com a vazão de alimentação. Inicialmente foi adotada uma vazão de recirculação de 35 vezes a vazão de alimentação, de acordo com o utilizado por Nocko (2008). Entretanto, devido a diferença da configuração entre os reatores, verificou-se que uma razão de recirculação de 5 vezes era suficiente para que o escoamento no reator fosse considerado como mistura completa.

A primeira configuração do reator foi composta por apenas uma entrada de ar instalada na base do reator. Devido alguns problemas verificados no sistema, foi necessário adicionar outra entrada de ar no interior do reator, conforme ilustrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada..** O fornecimento de oxigênio no sistema foi realizado por meio de um aerador para aquário modelo Regent 8500, com duas saídas de ar de vazão média de 0,7 L.min⁻¹. Foram utilizadas pedras porosas para a difusão de ar no meio líquido, sendo estas trocadas periodicamente devido a desgastes mecânicos. A concentração de OD mantida durante a fase aeróbia ficou entre 2,0 e 3,5 mg.L⁻¹.

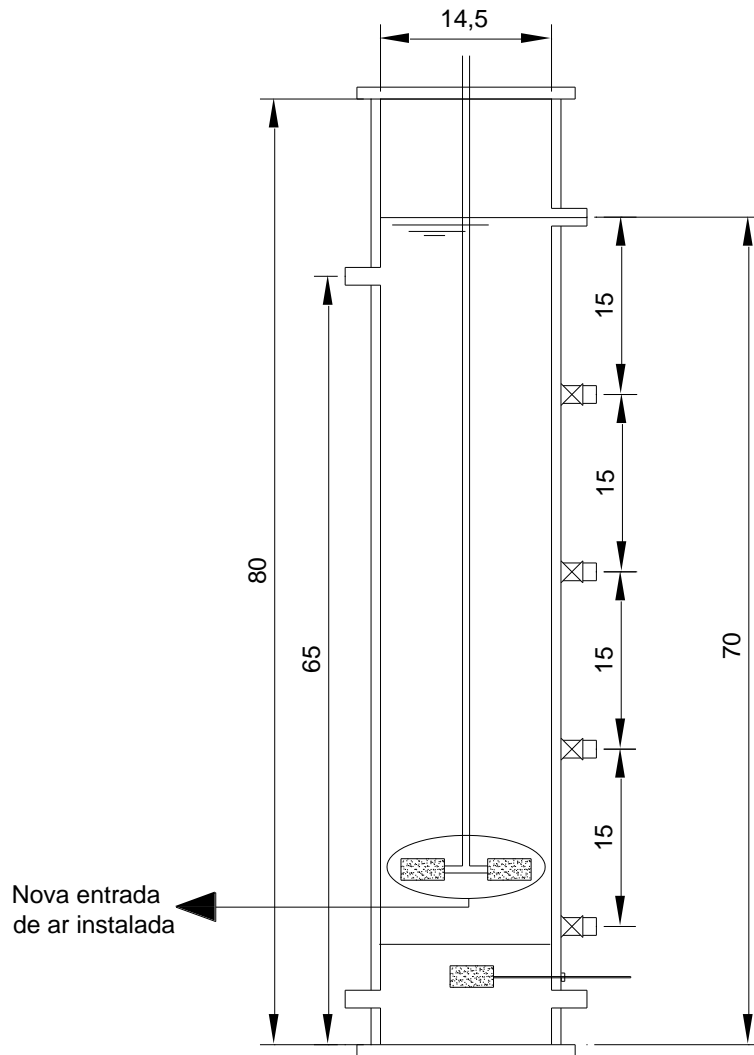


Figura 4.3 – Esquema de distribuição das saídas laterais e entradas de ar no reator.

4.2 Material suporte

Foi utilizado como meio suporte no reator estruturas cilíndricas de espuma de poliuretano com 3 cm de diâmetro e altura de 60 cm, totalizando 13 estruturas no interior do reator como pode ser verificado no Corte A-A da Figura 4.1. Para a fixação das estruturas cilíndricas verticalmente no reator, foram utilizadas hastes de PVC, sendo estas presas às extremidades do reator.

As características do meio suporte estão representadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Característica da espuma de poliuretano (Adaptado de Silva *et al.*, 2006).

Característica	Valor	Unidade
Forma	cilíndrica	
Diâmetro	3,0	cm
Densidade aparente	23	g.L ⁻¹
Porosidade	92	%
Principal diâmetro de poro	543	µm
Área de superfície*	43,8	m ² .g ⁻¹

* medido pelo método BET multiponto

O volume ocupado pelas estruturas de espuma de poliuretano no interior do reator foi de 5,5 L, gerando um leito com porosidade igual a 52% conforme apresentado na Tabela 4.1.

O lodo foi imobilizado nas estruturas cilíndricas de espuma de poliuretano de acordo com a metodologia proposta por Zaiat *et al.* (1994). As estruturas cilíndricas foram colocadas em um recipiente e adicionou-se lodo até que todo o meio suporte estivesse em contato com o mesmo. Após um período de 24 horas, retirou-se o excesso de lodo das estruturas e a biomassa já aderida foi inserida no reator.

4.3 Inóculo

O inóculo utilizado no reator foi lodo biológico proveniente da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Abatedouro de Aves, da Avícola Dacar, localizada em Tietê, Estado de São Paulo. Esse lodo tem sido amplamente utilizado na inoculação de reatores no Laboratório de Processos Biológicos (LPB) da EESC-USP. A Figura 4.4 mostra o lodo utilizado para a inoculação do reator.

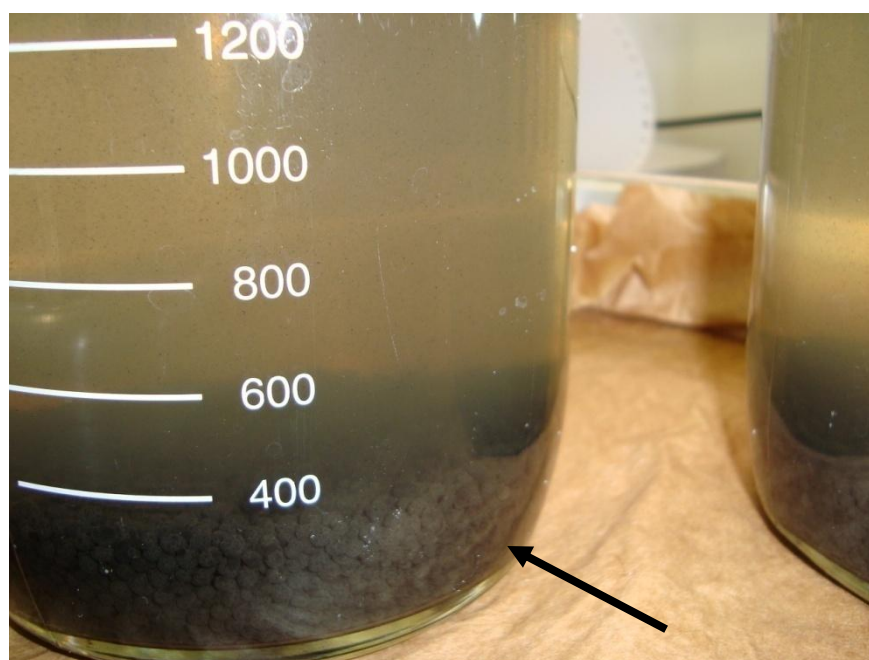


Figura 4.4 – Foto do lodo utilizado na inoculação do reator.

4.4 Substrato Sintético

A água residuária sintética utilizada no experimento possuía características físico-químicas semelhantes à de um esgoto sanitário após tratamento preliminar (após remoção de sólidos e gordura). Sendo assim, não havia lipídeos na composição do substrato sintético.

As características desse substrato sintético estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Caracterização dos componentes presentes no esgoto sintético.

DQO (mg.L ⁻¹)	Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	NTK (mg.L ⁻¹)	N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	N-NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	P-total (mg.L ⁻¹)	pH
364 ± 30	606 ± 14	25 ± 3,5	2,6 ± 1	4,4 ± 0,2	Não detectado*	Não detectado*	7,71 ± 0,2

*Valores obtidos abaixo do limite de detecção do método

A Tabela 4.4 mostra os componentes utilizados na preparação do substrato sintético.

Tabela 4.4 – Composição do substrato sintético (Adaptado de TORRES, 1992).

Fração Orgânica	Composto Orgânico	Concentração (mg.L⁻¹)
Fonte de proteína	Extrato de carne	208,0
Fonte de carboidratos	Sacarose (20%)	35,0
	Amido Comercial (60%)	114,0
	Celulose em pó (20%)	34,0

Adicionou-se ao substrato sintético uma solução de sais minerais com uma proporção de 2,5 mL de solução para cada litro de afluente preparado. A composição da solução de sais está apresentada na Tabela 4.5. Também foi adicionado bicarbonato de sódio ao substrato a fim de manter uma concentração de 1 g.L⁻¹.

Tabela 4.5 – Composição da solução de sais minerais (TORRES, 1992).

Sais Minerais	Concentração (mg.L⁻¹)
NaCl	100000
MgCl ₂ .6H ₂ O	2800
CaCl ₂ .2H ₂ O	1800

De acordo com o trabalho realizado por Nocko (2008), observou-se que uma fonte de micronutrientes é fundamental para suprir as necessidades nutricionais e promover o desenvolvimento dos microrganismos presentes no sistema. Sendo assim, foi adicionada ao afluente sintético uma solução de micronutrientes, conforme utilizado por Torres (1992), apresentado na Tabela 4.6. Para cada litro de afluente preparado, foi adicionado 1 mL da solução de micronutrientes.

Tabela 4.6 – Composição da solução de micronutrientes (TORRES, 1992).

Componente	Concentração (g.L⁻¹)
Acido Nitrilotriacético (NTA)	12,800
FeCl ₃ .6H ₂ O	1,350
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,100
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,024
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,100
ZnCl ₂ anidro	0,100
CuCl ₂ .2H ₂ O	0,025
H ₃ BO ₃	0,010
Molibdato de sodio.H ₂ O	0,024
NaCl	1,000
Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O	0,026
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,120

A alimentação do reator foi realizada diariamente com o preparo de 20 L de afluente. Durante os finais de semana, um volume maior de substrato sintético era preparado, garantindo a alimentação do reator por 2 dias.

Como o meio foi armazenado sob refrigeração, não havia alterações significativas em sua característica no período em que ele ficava armazenado. Entretanto, para evitar possíveis erros na caracterização do afluente pela fermentação do meio, não foram realizadas análises de monitoramento em dias posteriores a um período em que o sistema permaneceu com o meio armazenado por mais de 2 dias.

4.5 Análises Físico-Químicas

Os parâmetros que foram analisados durante o experimento estão representados na Tabela 4.7. Todas as análises apresentadas foram realizadas de acordo com os padrões descritos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998).

Tabela 4.7 – Parâmetros analisados e métodos utilizados no experimento.

Parâmetro/Unidade	Metodologia	
	Nome	Número
pH	Potenciométrico	4500-H+ B
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	Titulométrico	2320 B
NTK	Método Semi-micro- Kjeldahl	4500-Norg C
N-NH ₄ ⁺ (mgN.L ⁻¹)	Método do Fenato (FIA)	4500-NH3 C
N-NO ₂ ⁻ (mg N.L ⁻¹)	Colorimétrico (FIA)	4500-NO3 I
N-NO ₃ ⁻ (mg N.L ⁻¹)	Espec. Ultravioleta	4500-NO3 B
P-PO ₄ ⁻³ (mg.L ⁻¹)	Colorimétrico	4500-P C
ST (mg.L ⁻¹)	Sólidos Totais	2540 G
SST (mg.L ⁻¹)	Sólidos Suspensos Totais	2540 D
SSV (mg.L ⁻¹)	Sólidos Fixos e Voláteis	2540 E
DQO	Colorimétrico	5220 D

Os métodos utilizados na pesquisa, descritos na Tabela 4.7, estão bem consolidados, exceto os métodos por Análise por Injeção de Fluxo (FIA) para o monitoramento do N-nitrito e N-amoniaco. Sendo assim, segue um detalhamento desse método.

N-NO₂⁻ - Nitrito (FIA)

A determinação de nitrito por esse método consiste na reação de diazotização do nitrito com a sulfanilamida seguida pelo acoplamento com o N-(1 naftil)etilenodiamina dihidroclorato. O produto resultante tem coloração rosa. O valor da absorbância obtido a 540 nm é proporcional a concentração de nitrito da amostra, sendo necessário traçar uma curva com padrões conhecidos.

N-NH₄⁺ - Amônia (FIA)

Uma amostra de água contendo amônia ou íons amônio é injetada ao fluxo carregador através do qual uma solução alcalina, uma solução mista (ácido salicílico, citrato de sódio e nitroprussiato) e hipoclorito são adicionados. Esta reação, de Berthelot, forma um complexo azul de indofenol. O sinal de absorbância resultante é medido a 690 nm. O valor da absorbância é proporcional à quantidade de amônia na amostra, tornando-se necessário traçar uma curva com padrões conhecidos.

As amostras do afluente foram coletadas diretamente no reservatório de alimentação do reator, enquanto a coleta do efluente foi realizada diretamente no ponto de saída de efluente no reator, representado por A3 na Figura 4.1.

4.6 Fase de adaptação da biomassa

Após a fixação do lodo no meio suporte, as estruturas cilíndricas foram introduzidas no reator para dar início a fase de adaptação da biomassa. Essa fase foi de fundamental importância, pois a biomassa utilizada para inoculação possuía características anaeróbias, havendo baixa concentração de microrganismos nitrificantes.

Para a adaptação da biomassa a um ambiente aeróbio, iniciou-se a operação do reator com aeração contínua. O TDH utilizado na fase de adaptação foi de 24 horas, sendo que esse tempo foi estabelecido para que houvesse um melhor desenvolvimento dos microrganismos nitrificantes, que possuem uma velocidade de crescimento menor que os microrganismos desnitrificantes heterotróficos. Inicialmente, a razão de recirculação adotada foi igual a 35. Entretanto, conforme dito anteriormente, esse valor foi alterado para 5 vezes logo no 20º dia de operação.

Determinou-se o fim da fase de adaptação da biomassa o momento em que todo o N-amoniaco foi oxidado a nitrato, não havendo presença de amônia e nitrito no efluente.

4.7 Procedimento experimental

Após o período de adaptação da biomassa, deu-se início ao estudo do sistema propriamente dito. A primeira condição operacional testada teve como base os melhores resultados obtidos por Nocko (2008) em sua pesquisa. A Figura 4.5 mostra um fluxograma de todo o experimento.

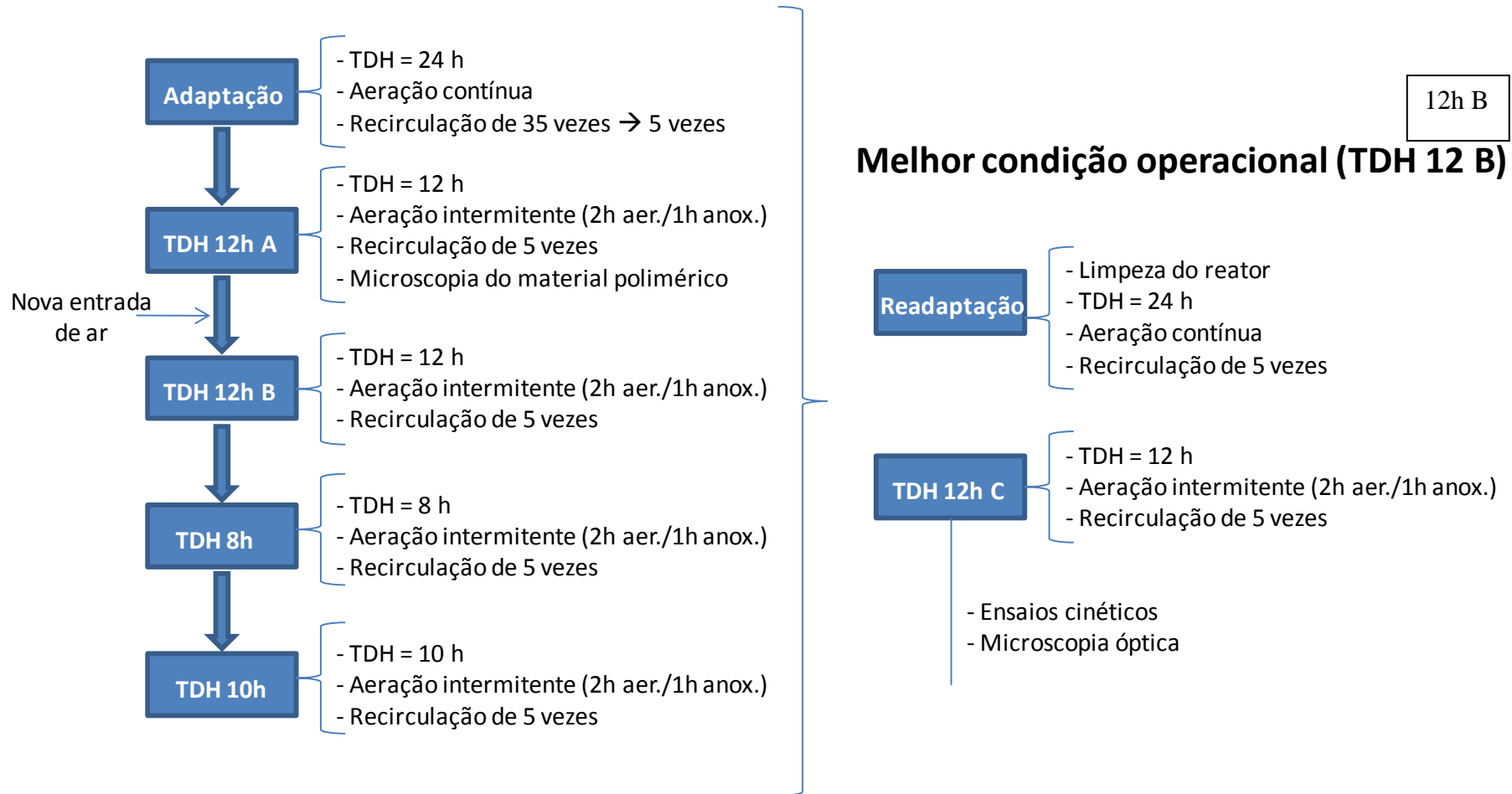


Figura 4.5 – Fluxograma do experimento

Inicialmente utilizou-se um TDH de 12 horas com ciclos de aeração ligada e aeração desligada de 2 horas e 1 hora respectivamente. A razão de recirculação do efluente foi igual a 5.

Após análises dos resultados obtidos nessa primeira condição operacional, foi avaliado o efeito da variação do TDH na eficiência de remoção de N-total e DQO. Sendo assim, foram testadas outras duas condições operacionais diferentes, sendo a primeira com TDH de 8 horas e a segunda com TDH de 10 horas. É importante salientar que a duração de cada condição operacional foi estabelecida de acordo com os resultados obtidos diariamente no decorrer da pesquisa, ou seja, as condições operacionais foram alteradas após terem sido obtidos dados suficientes para caracterizá-la.

Durante toda a operação do sistema, as análises de NTK, N-amoniaco, N-nitrito, N-nitrato, DQO, pH e alcalinidade foram feitas 3 vezes por semana. Já as análises de série de sólidos e fósforo total foram realizadas 1 vez por semana.

Após a realização da primeira análise das amostras acumuladas de fósforo, que foi no 4º mês de operação do reator, observou-se que não havia a presença desse elemento no afluente, apresentando concentrações abaixo do limite de detecção do método utilizado. Com isso, decidiu-se não realizar mais essa análise.

Com exceção à nova entrada de ar inserida no reator, nenhuma modificação física foi realizada no reator, como também não houve alterações químicas na composição do substrato sintético.

4.8 Cálculo das eficiências

Para o cálculo das eficiências de oxidação do N-amoniaco e da remoção de N-total, foram utilizadas as equações 4.1 e 4.2. A eficiência de oxidação de N-amoniaco (nitrificação) foi calculada comparando-se as concentrações de NTK do afluente e do efluente. A concentração

de N-total foi obtida pela soma das concentrações de nitrogênio nas formas de NTK, N-nitrito e N-nitrato.

$$Ef. Ox. NTK = \frac{[NTK]_{af} - [NTK]_{ef}}{[NTK]_{af}} \times 100, \quad (4.1)$$

Sendo:

$Ef. Ox. NTK$ = eficiência de oxidação do NTK;

$[NTK]_{af}$ = concentração de NTK afluente;

$[NTK]_{ef}$ = concentração de NTK efluente

$$Ef. Rem. N = \frac{([NTK] + [N-NO_2] + [N-NO_3])_{af} - ([NTK] + [N-NO_2] + [N-NO_3])_{ef}}{([NTK] + [N-NO_2] + [N-NO_3])_{af}} \times 100, \quad (4.2)$$

Sendo:

$Ef. Rem. N$ = eficiência de remoção de nitrogênio total,

$([NTK] + [N-NO_2] + [N-NO_3])_{af}$ = soma da concentração de NTK, N-nitrito e N-nitrato afluente;

$([NTK] + [N-NO_2] + [N-NO_3])_{ef}$ = soma da concentração de NTK, N-nitrito e N-nitrato efluente.

4.9 Análises microbiológicas

Os exames microbiológicos foram realizados pela pesquisadora Eloísa Pozzi, técnica do Laboratório de Processos Biológicos, do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, USP.

4.9.1 Exames microscópios

As amostras examinadas ao microscópio foram provenientes do reator contínuo no momento em que ele se apresentou mais eficiente. As amostras foram examinadas sob luz

contraste de fase. Uma gota de amostra foi colocada em fina camada de Agar 2% solidificado, disposto entre lâminas e lamínulas, para diminuir o movimento das células.

Também foi realizado um exame microscópico do material polimérico formado logo na primeira condição operacional do reator (TDH 12h A) a fim de verificar se existiam microrganismos presentes nesse material em suspensão.

Para essa análise, foi utilizado um microscópio Olympus BX60, acoplado a câmara Evolution QE e software Image-Pro plus. Foram utilizadas as seguintes condições de aumento: ocular 10, objetiva 100 e zoom de 1,25.

4.10 Ensaios cinéticos

Com a obtenção da melhor condição operacional do sistema, foram realizados ensaios cinéticos com a biomassa proveniente do reator para determinar as velocidades aparentes de nitrificação e desnitrificação.

A modelagem cinética foi baseada na remoção de nitrogênio nas formas de N-amoniaco (ensaio de nitrificação), N-nitrito (ensaio de nitrificação) e N-nitrato (ensaio de desnitrificação), por meio de perfis temporais de concentração do substrato no meio líquido ao longo do tempo, medidos experimentalmente.

Foi utilizado o método integral para a determinação da ordem da reação. Trata-se de um método que supõe uma determinada ordem de reação e a integra para modelar o sistema em batelada. A consistência da equação resultante foi avaliada graficamente, utilizando o método de tentativas e erros.

A função de velocidades de nitrificação e desnitrificação foi determinada de acordo com a equação 4.3.

$$(-r_{N'}) = \frac{dC_{N'}}{dt} = k \cdot f(C_{N'}) \quad (4.3)$$

Onde:

$r_{N'}$ = velocidade específica de consumo de nitrogênio ($\text{mgN.L}^{-1}.\text{gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$);

$C_{N'}$ = concentração de nitrogênio por unidade de massa de SSV no tempo t ($\text{mgN.L}^{-1}.\text{gSSV}^{-1}$);

k = constante de velocidade dependente da ordem da reação e do modelo cinético;

$f(C_{N'})$ = função a ser avaliada, dependente da concentração de nitrogênio;

t = tempo (horas)

No experimento, foi observado que os dados obtidos pelos perfis temporais consistiram em reações de ordem zero, na qual a velocidade da reação não é afetada pela concentração dos substratos. A equação 4.4 mostra a modificação da equação 4.3 para ordem zero.

$$(-r_{N'}) = \frac{dC_{N'}}{dt} = k_0 \quad (4.4)$$

Em que:

k_0 = constante cinética específica de ordem zero ($\text{mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$)

Integrando a equação 4.4 de uma concentração inicial de nitrogênio ($C_{N0'}$) em um tempo inicial t_0 para uma concentração $C_{N'}$ no tempo t , obtém-se a expressão que indica a variação da concentração específica de nitrogênio linearmente com o tempo (equação 4.5).

$$C_{N'} = C_{N0'} - k_0 \cdot (t - t_0) \quad (4.5)$$

No ensaio cinético de desnitrificação via N-nitrato, verificou-se um comportamento de cinética em série, havendo a formação de N-nitrito como intermediário, como pode ser visualizado na equação 4.6.



Sendo assim, foram determinadas as velocidades específicas de consumo de N-nitrato (k_1) e de consumo de N-nitrito (k_2). Ambas apresentaram comportamento de reações de ordem zero.

Para a realização dos ensaios, foram utilizados reatores em batelada baseada na metodologia utilizada por Gavazza *et al.* (2004). Os ensaios foram divididos em 3 estudos distintos: nitrificação via N-amoniacal, nitrificação via N-nitrito e desnitrificação via N-nitrato. A Figura 4.6 mostra uma representação dos reatores utilizados nos ensaios cinéticos em batelada.

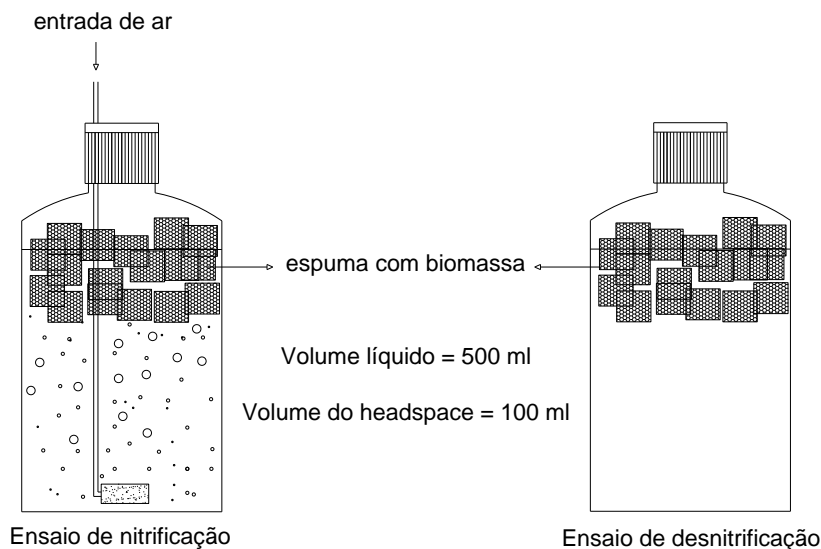


Figura 4.6 - Esquema dos reatores em batelada utilizado no ensaio cinético.

4.10.1 Nitrificação via N-amoniacal e N-nitrito

Para o ensaio de nitrificação via N-amoniacal, preparou-se um meio contendo NH_4Cl de modo a se obter uma concentração final de 30 mg.L^{-1} de nitrogênio na forma de amônia. Já no ensaio via N-nitrito, preparou-se um meio contendo $NaNO_2$, com uma concentração de aproximadamente 15 mg.L^{-1} de nitrogênio na forma de nitrito. Essas concentrações foram

escolhidas de modo a não limitar a disponibilidade de nitrogênio para cada ensaio e também para assemelhar às características do substrato sintético utilizado na alimentação do reator contínuo.

Em ambos os ensaios, adicionou-se uma solução de micronutrientes e macronutrientes, sendo estas as mesmas utilizadas no preparo do substrato sintético utilizados na alimentação do reator contínuo, descrita na Tabela 4.6. Também foi adicionado bicarbonato de sódio para que não houvesse limitação de fonte de carbono para os microrganismos nitrificantes, obtendo uma concentração de 2 g.L^{-1} no meio.

Depois da preparação dos meios, foram introduzidas nos reatores em batelada as espumas contendo a biomassa imobilizada que foi retirada do reator na condição TDH 12h C. As estruturas cilíndricas de espuma foram retiradas do reator e cortadas em cilindros menores, com altura de 1 cm. Esses cilindros menores foram divididos em 4 partes, sendo essas partes inseridas nos reatores em batelada para a realização do estudo cinético.

Utilizou-se um aerador de aquário para promover o fornecimento de oxigênio ao sistema em excesso. Também foi utilizada uma pedra porosa para promover a difusão de ar no meio líquido.

Com o sistema já montado, os reatores em batelada foram colocados em um *shaker* para promover agitação e manter a temperatura do ensaio. A agitação para esse ensaio foi de 150 rpm com temperatura constante de $30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Para a obtenção da curva de variação dos elementos durante o ensaio, foram coletadas amostras de hora em hora e determinaram-se as concentrações de N-amoniacal, N-nitrito e N-nitrato para o ensaio de nitrificação via N-amoniacal e N-nitrito e N-nitrato para o ensaio de nitrificação via N-nitrito. Foi considerado o término de cada ensaio no instante em que não se detectou nitrogênio na forma adicionada inicialmente em cada meio.

Ambos os ensaios foram realizados em duplicata. Entretanto, devido problemas ocorridos no armazenamento das amostras em um dos perfis de nitrificação via N-amoniaco, não foi possível obter os resultados em duplicata desse ensaio.

Com o término do ensaio, foram determinadas as concentrações de SST, SSV e SSF contidos no reator em cada ensaio.

Para a determinação dos sólidos suspensos, foram retiradas as espumas utilizadas no ensaio e transferidas para um tubo falcon (50 mL) com água destilada e os sólidos foram removidos com o auxílio de um bastão de vidro. O volume de enxágue foi centrifugado a 1000 rpm por 5 minutos e o precipitado foi colocado em uma cápsula para secagem em uma estufa à 100°C, sendo posteriormente colocados em uma mufla à 500°C. Por meio de cálculos entre as diferenças da massa da cápsula vazia, da cápsula após a estufa e da cápsula após a mufla, determinou-se as concentrações de SST, SSV e SSF.

4.10.2 Desnitrificação via N-nitrato

No ensaio cinético de desnitrificação via N-nitrato, utilizou-se um meio contendo NaNO_3 , resultando uma concentração de 30 mg.L^{-1} de nitrogênio na forma de nitrato. Assim como nos ensaios de nitrificação, foram adicionadas soluções de micronutrientes, macronutrientes e bicarbonato de sódio 2 g.L^{-1} .

Também foi adicionado ao meio acetato de sódio de modo a manter uma concentração de DQO teórica no reator de 240 mg.L^{-1} , resultando uma relação C/N igual a 8. Essa relação foi escolhida para que não houvesse limitação de doadores de elétrons para a desnitrificação, que poderia interferir nas velocidades de desnitrificação.

Depois da preparação do meio, retirou-se a espuma contendo a biomassa imobilizada do reator contínuo e cortou-a do mesmo modo realizado no ensaio de nitrificação. Introduzida as

espumas no reator, fluxionou-se nitrogênio gasoso por 5 minutos a fim de diminuir a concentração de OD presente no meio.

Com o meio já fluxionado, tampou-se o reator em batelada e colocou-o em um *shaker* para promover agitação do meio e também para manter a temperatura do ensaio. A agitação para esse ensaio foi de 200 rpm com temperatura constante de $30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Amostras para a determinação da concentração de N-nitrito e N-nitrato foram coletadas de hora em hora e o ensaio foi encerrado quando não havia mais nitrogênio na forma oxidada no meio. Esse ensaio foi realizado em duplicata.

Com o término do ensaio, foram determinadas as concentrações de SST, SSV e SSF contidos no reator em cada ensaio do mesmo modo como explicado anteriormente no item 4.10.1.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos durante todo o período de operação do sistema. O experimento foi dividido basicamente em 5 condições operacionais diferentes, divididos cronologicamente em: fase de adaptação, TDH 12h A, TDH 12h B, TDH 8h e TDH 10h. As características operacionais de cada condição estudada e os resultados todos os parâmetros descritos no item 4.7 serão apresentadas nos itens subseqüentes.

Para cada condição operacional estudada, foi realizado o monitoramento do TDH com base no volume útil do reator e no consumo diário de afluente. Os resultados desse monitoramento estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Vazão média e TDH medido nas condições operacionais TDH 12h A, TDH 12h B, TDH 8h e TDH 10h.

	Vazão (L.h⁻¹)	TDH (h)
TDH 12h A	0,48 ± 0,02	12,5 ± 0,6
TDH 12h B	0,5 ± 0,02	11,9 ± 0,5
TDH 8h	0,72 ± 0,03	8,4 ± 0,4
TDH 10h	0,63 ± 0,02	9,6 ± 0,4

Como pode ser observado, o TDH realizado de cada condição operacional foi bem semelhante ao TDH realizado. Também se observou que houve pouca variação da vazão de alimentação durante a operação do sistema, indicando que não ocorreram períodos de sobrecarga não intencional de matéria orgânica e nitrogênio durante o experimento.

Após o estudo com todas as condições citadas anteriormente, realizou-se uma limpeza no reator e iniciou-se a operação do mesmo com os parâmetros da melhor condição operacional obtida durante todo o experimento. Essa etapa, denominada TDH 12h C, foi necessária para a realização do estudo cinético do reator, sendo esta explicada com maior detalhe no item 5.10.

5.1 Fase de adaptação

A fase de adaptação da biomassa no reator teve duração de 35 dias. Nesse período, decidiu-se manter o TDH em 24 horas e aeração contínua com intuito de promover o desenvolvimento dos microrganismos nitrificantes. A Figura 5.1 ilustra a variação da concentração de N-amoniacal, N-nitrito e N-nitrato nessa fase.

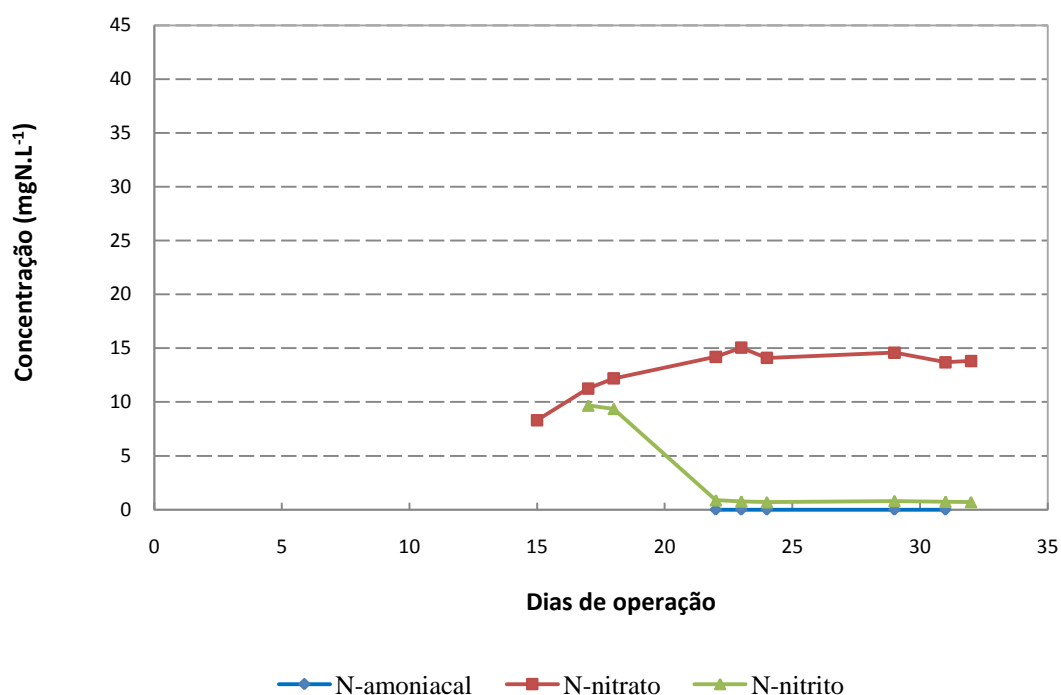


Figura 5.1 – Variação da concentração de N-amoniacal, N-nitrito e N-nitrato no efluente do reator na fase de adaptação.

No início da operação do reator, não foram realizadas análises de amostras para todos os parâmetros do efluente devido ao excesso de biomassa presente no efluente reator, que interferisse em alguns métodos analíticos. Essa biomassa excedente foi proveniente do lodo inoculado nas espumas de poliuretano, desprendido no início da operação.

Como pode ser observado na Figura 5.1, houve um aumento da concentração de N-nitrato até o 22º dia de operação, tornando-se constante após essa data. Após esse período, as concentrações de N-amoniacal e N-nitrito ficaram praticamente iguais a zero. Esses dados permitem dizer que houve oxidação de todo N-amoniacal do meio à N-nitrato, indicando o

desenvolvimento dos microrganismos nitrificantes. Com isso, partiu-se para a operação do reator com aeração intermitente.

5.2 Remoção de nitrogênio

5.2.1 THD 12h A

Após a fase de adaptação, iniciou-se a operação do reator com TDH de 12 horas e aeração intermitente. O período com aeração foi de 2 horas, seguido de um período sem aeração de 1 hora. A vazão de recirculação foi 5 vezes maior que a vazão de alimentação.

A Figura 5.2 ilustra a variação da concentração de NTK do afluente, efluente e a eficiência de oxidação de NTK.

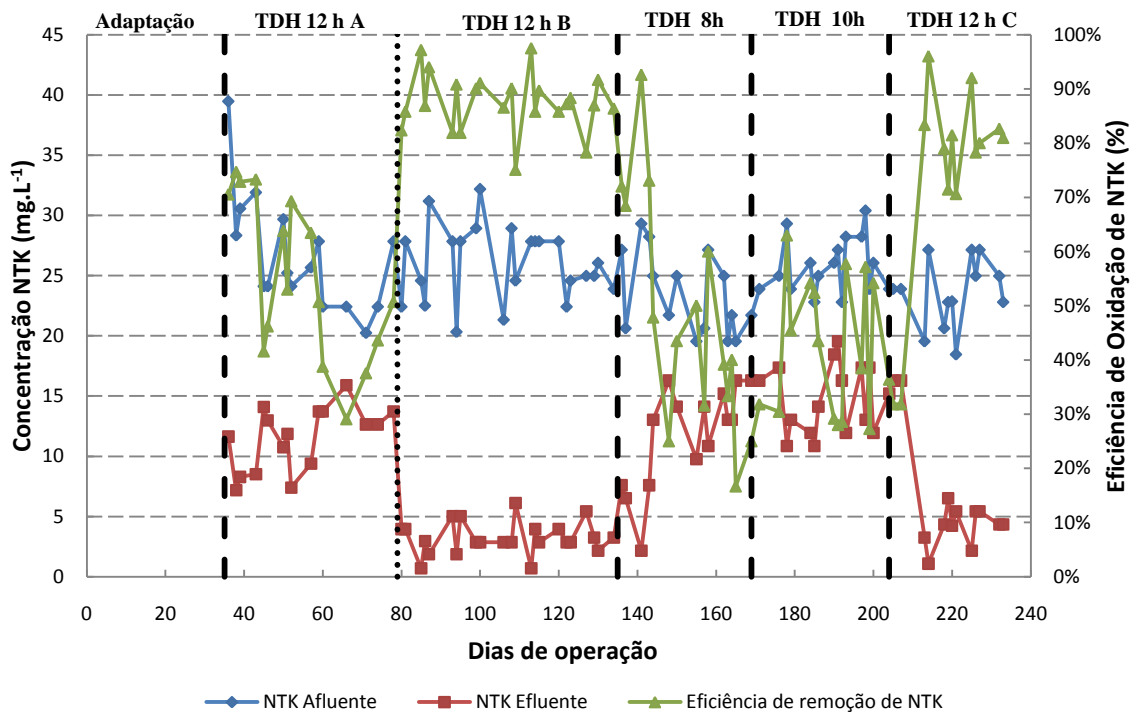


Figura 5.2 – Variação da concentração de NTK no afluente, efluente e eficiência de oxidação de NTK durante todo o período experimental.

Observando a Figura 5.2, no início da condição TDH 12 h A, foi constatada uma queda na eficiência de oxidação de NTK, passando de uma eficiência máxima de 75% para 29%. Nesse período, foi verificado que a concentração de OD no interior do reator não se mantinha na faixa

desejada para o período de aeração, entre 2,0-3,5 mg.L⁻¹. Com isso, formulou-se a hipótese de que algum problema teria ocorrido com a difusão de ar no interior do reator, interferindo na transferência de massa de oxigênio para o meio líquido.

Esse problema poderia ter surgido pelo entupimento ou quebra da pedra porosa utilizada para difusão de oxigênio no meio líquido. Com o entupimento ou quebra do difusor, poderia ter havido uma diminuição na quantidade de bolhas ou então um aumento na dimensão das bolhas, diminuindo a transferência de massa do gás para o líquido.

Uma alternativa utilizada para solucionar esse problema foi estabelecer limpezas e substituições das pedras porosas sempre que o reator apresentasse uma concentração de OD menor do que o estabelecido. Outra alteração realizada a fim de solucionar esse problema de transferência de OD foi a inserção uma nova entrada de ar no reator, apresentada na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Com a instalação de uma nova entrada de ar, a vazão de ar no reator passou da faixa de 0,7 L.min⁻¹ para 1,4 L.min⁻¹.

A Tabela 5.2 mostra os valores médios de NTK, N-amoniacal, N-nitrito e N-nitrato do afluente e do efluente para essa condição operacional, além da eficiência de remoção de N-total.

Tabela 5.2 – Concentrações de NTK, N-amoniacal, N-nitrito, N-nitrato e N-total do afluente e efluente e eficiência de remoção de N-total para a condição TDH 12h A.

Parâmetros	Afluente		Efluente	
	Média (mg.L ⁻¹)	Desvio padrão	Média (mg.L ⁻¹)	Desvio padrão
NTK	25,8	3,4	11,5	2,7
N-NH ₄	1,9	1,1	11,8	4,8
N-NO ₂	0,2	0,4	0,2	0,5
N-NO ₃	4,5	0,4	0,2	0,2
N-total	30,4	3,7	11,9	2,5
Eficiência média de remoção de N-total			55 ± 13 %	

A eficiência de remoção de N-total foi de 55 ± 13 %, apresentando uma concentração de N-total no efluente de $11,8 \pm 2,5$ mg.L⁻¹. Não houve uma concentração significativa de N-nitrito e N-nitrato durante essa condição.

Nessa condição operacional, foi observada a formação de um material polimérico no interior do reator, porém não houve descarte desse material nessa etapa.

5.2.2 THD 12h B

Com a inserção de uma nova entrada de ar no sistema, a eficiência de nitrificação e de remoção de N-total aumentou significativamente, como pode ser visto nas Figuras 5.2 e 5.6. A Tabela 5.3 mostra a eficiência de remoção de N-total e as concentrações de NTK, N-amoniacoal, N-nitrito e N-nitrato do afluente e efluente.

Tabela 5.3 – Concentrações de NTK, N-amoniacoal, N-nitrito, N-nitrato e N-total do afluente e efluente e eficiência de remoção de N-total para a condição TDH 12h B.

Parâmetros	Afluente		Efluente	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
NTK	26,0	3,1	3,2	1,4
N-NH ₄	2,3	1,1	1,2	0,9
N-NO ₂	0,0	0,0	0,5	0,5
N-NO ₃	4,4	0,1	1,6	0,7
N-total	30,5	3,1	5,3	1,7
Eficiência média de remoção de N-total			82 ± 5,7 %	

A eficiência de remoção de N-total nessa condição operacional foi de $82 \pm 5,7$ %. As Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 mostram respectivamente a variação das concentrações de N-amoniacoal, N-nitrito e N-nitrato do afluente e do efluente das condições operacionais estudadas durante o período de operação do sistema.

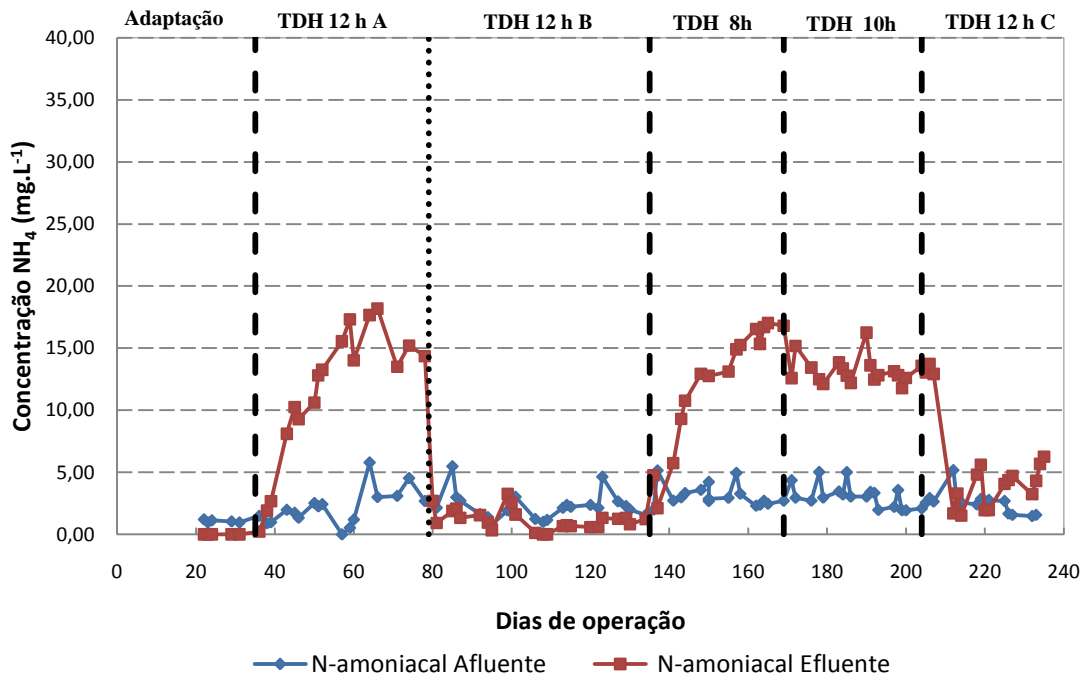


Figura 5.3 – Variação da concentração de N-amoniaco do afluente e do efluente durante todo o período experimental.

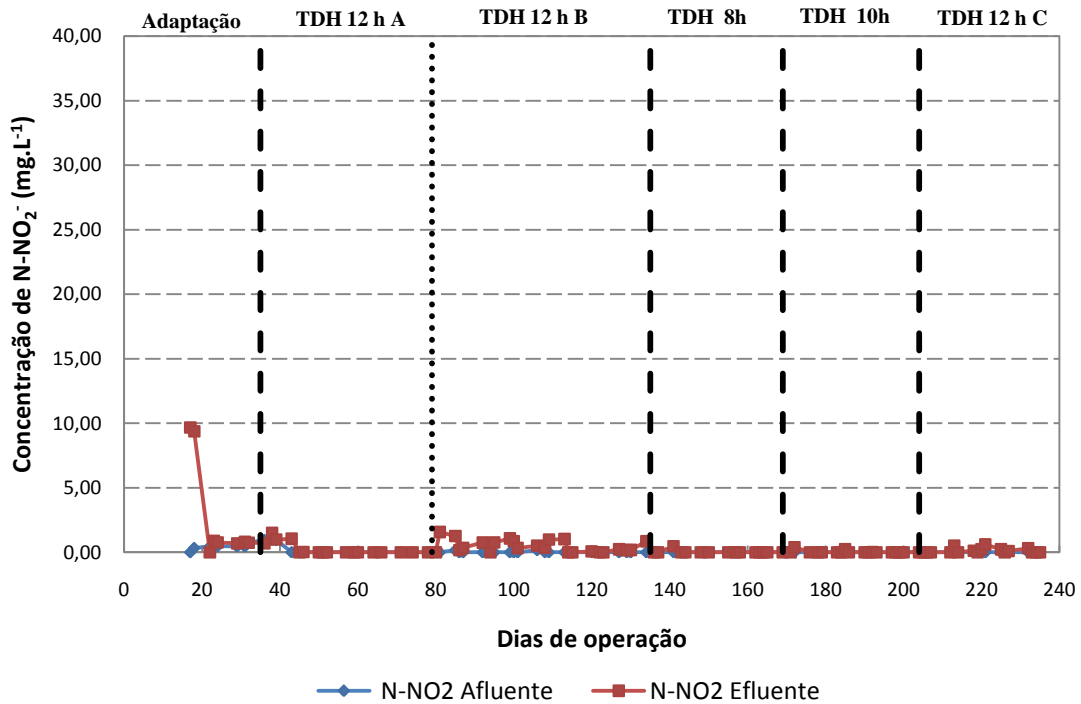


Figura 5.4 – Variação da concentração de N-nitrito do afluente e do efluente durante todo o período experimental.

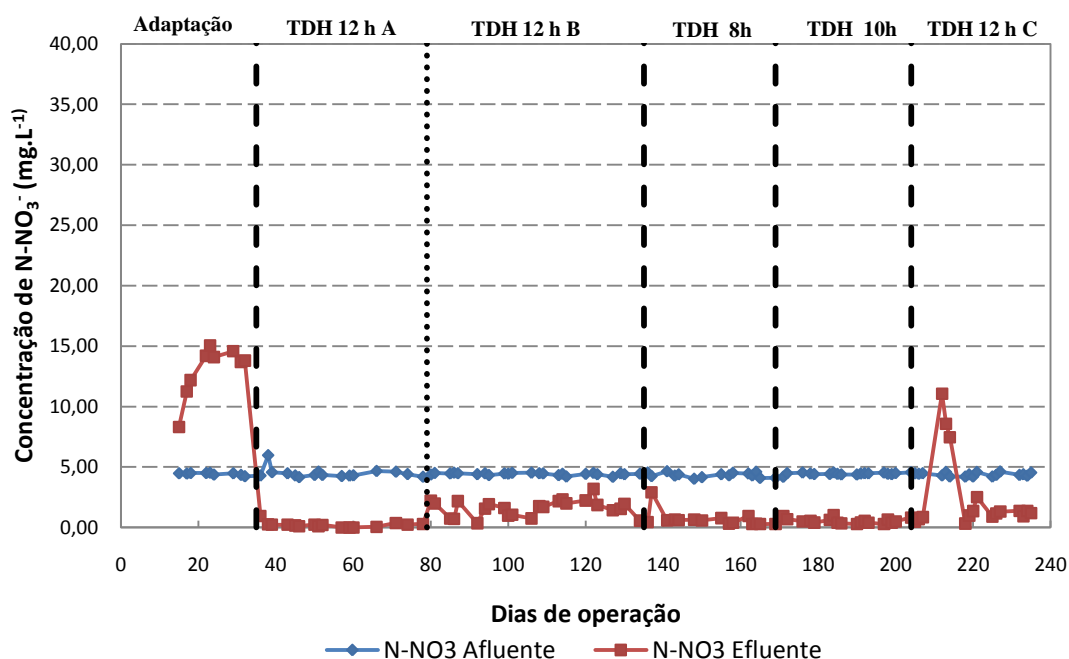


Figura 5.5 – Variação da concentração de N-nitrato do afluente e do efluente durante todo o período experimental.

A concentração média de N-total no efluente foi de $5,3 \pm 1,7 \text{ mg.L}^{-1}$. Não foi verificado o acúmulo de N-nitrito e N-nitrato nesse período, apresentando concentrações no efluente de $0,5 \pm 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $1,6 \pm 0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivamente.

Trabalhando com reatores seqüenciais em batelada submetidos à aeração intermitente, Holman & Wareham (2005) obtiveram uma eficiência de remoção de N-total de 75%. Luostarinen *et al.* (2006) utilizaram um reator biológico com leito móvel e obtiveram uma eficiência de 92% e 70% na remoção de DQO e N-total respectivamente. Do Canto *et al.* (2008) operaram um RSB e alcançaram uma remoção de N-total de 80%. Utilizando um canal de oxidação, Liu *et al.* (2010) obtiveram eficiências de remoção de N-total entre 60-70%.

Comparando os resultados obtidos nessa condição operacional com trabalhos recentes que operam sistemas com NDS, esse sistema se mostrou uma alternativa eficiente de remoção de N-total em um único reator, apresentando uma eficiência de remoção de N-total superior a 80%.

A Figura 5.6 mostra a variação da concentração de N-total e a eficiência de remoção durante todo o período operacional do sistema.

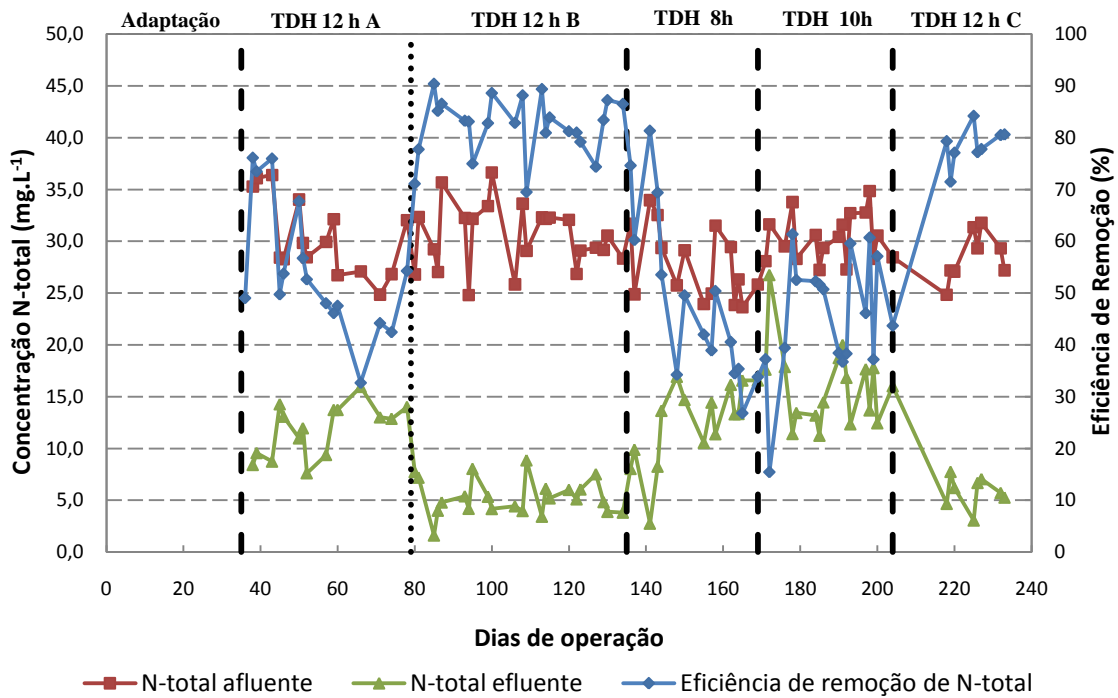


Figura 5.6 - Variação da concentração de N-total no afluente, efluente e eficiência de remoção de N-total durante todo o período experimental.

Foi observada uma continuidade na formação do polímero no interior do reator durante essa condição operacional. O excesso desse material que permanecia em suspensão no reator foi descartado eventualmente, sendo a concentração de sólidos e os períodos entre os descartes apresentados no item 5.6.

5.2.3 THD 8h

Com a estabilização do sistema operado com TDH de 12 horas, decidiu-se diminuir o TDH para 8 horas com o intuito de verificar se o sistema teria a capacidade de se manter eficiente mesmo com uma vazão maior de afluente a ser tratado, ou seja, com uma maior carga de nitrogênio e carbono aplicada.

Os resultados da concentração de NTK, N-amoniacoal, N-nitrito e N-nitrato, juntamente com a eficiência de remoção de N-total nessa etapa, estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Concentrações de NTK, N-amoniacoal, N-nitrito, N-nitrato e N-total do afluente e efluente e eficiência de remoção de N-total para a condição TDH 8h.

Parâmetros	Afluente		Efluente	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
NTK	23,6	3,5	11,4	4,2
N-NH ₄	3,2	0,9	11,9	4,8
N-NO ₂	0,0	0,0	0,0	0,1
N-NO ₃	4,4	0,2	0,7	0,7
N-total	27,9	3,6	12,1	4,0
Eficiência média de remoção de N-total			49 ± 16,6%	

Como pode ser verificado na Tabela 5.4, a eficiência de remoção de N-total dessa etapa foi de 49 ± 16,6 %, inferior à condição operacional anterior (TDH 12h B). Também é possível observar na Figura 5.6 que houve alta variação da eficiência de remoção de N-total nessa etapa, obtendo-se um valor elevado do desvio padrão.

Com a alteração do TDH de 12 horas para 8 horas, houve um aumento da carga orgânica aplicada ao reator de 28,9 mgDQO.L⁻¹.h⁻¹ para 43,5 mgDQO.L⁻¹.h⁻¹. Esse aumento de 34% pode ter gerado um efeito inibitório dos microrganismos que oxidam amônia, gerando uma queda na eficiência de nitrificação (Figura 5.2). No trabalho de Hanaki *et al.* (1990), foi observado que o aumento da carga orgânica gerou uma queda na eficiência de oxidação da amônia. Segundo os autores, essa queda pode ter ocorrido por dois fatores: com o aumento da carga orgânica, houve um aumento na população dos microrganismos heterotróficos, havendo uma maior assimilação dessa amônia por eles, gerando uma menor concentração de N-amoniacoal disponível para nitrificação; ou o aumento da carga orgânica gerou um efeito inibitório para os microrganismos que oxidam amônio devido maior desenvolvimento dos microrganismos heterotróficos.

No experimento, acredita-se que essa queda não esteja associada ao aumento da assimilação de amônia pelos heterotróficos, uma vez que a concentração de N-amoniacal presente no efluente foi de $11,9 \pm 4,8 \text{ mg.L}^{-1}$, indicando que não houve limitação de nitrogênio para a nitrificação.

Com isso, acredita-se que a eficiência de remoção esteja associada a um maior desenvolvimento dos microrganismos heterotróficos aeróbios em relação aos nitrificantes. Com o aumento da carga orgânica, pode ter havido um maior crescimento dos microrganismos heterotróficos aeróbios, aumentando o consumo de OD no sistema. Sendo assim, o desenvolvimento dos microrganismos autotróficos nitrificantes pode ter sido prejudicado pela menor disponibilidade de OD no meio, diminuindo a eficiência de nitrificação do sistema. Esse decréscimo na eficiência de nitrificação ocasionou um aumento na concentração de N-amoniacal no efluente, como pode ser verificado na Figura 5.3 e na Tabela 5.4.

Quando há uma carga orgânica elevada no afluente, o crescimento das bactérias heterotróficas é muito superior ao crescimento das bactérias nitrificantes na porção aeróbia do biofilme, fazendo com que a densidade de bactérias nitrificantes torne-se muito baixa e nenhuma nitrificação importante ocorra (HEM *et al.*, 1994; CHEN *et al.*, 1998).

Durante essa condição operacional, não houve acúmulo de N-nitrito e N-nitrato, como pode ser visualizado nas Figuras 5.4 e 5.5 respectivamente. Isso indica que, apesar do sistema ter sido prejudicado, o processo de desnitrificação permanecia eficiente.

Com a mudança do TDH, observou-se um aumento na quantidade de polímero no interior do reator. Esse polímero pode ser visualizado pela Figura 5.7.



Figura 5.7 – Polímero formado no interior do reator e no meio suporte.

Essa produção se iniciou logo na primeira etapa do reator, quando o sistema foi operado com TDH de 12 horas. Entretanto, com a alteração do TDH de 12 para 8 horas, observou-se um aumento significativo na produção desse polímero, havendo a necessidade de se realizar descartes com maior frequência. Os períodos descartes e as concentrações de sólidos de cada descarte serão apresentados no item 5.6

5.2.4 TDH 10 h

Como o sistema estava operando com uma baixa eficiência com o TDH de 8 horas, decidiu-se aumentar esse tempo para 10 horas a fim de verificar uma possível melhora na eficiência de remoção de N-total. A Tabela 5.5 apresenta os resultados obtidos nessa etapa.

Tabela 5.5 – Concentrações de NTK, N-amoniacoal, N-nitrito, N-nitrato e N-total do afluente e efluente e eficiência de remoção de N-total para a condição TDH 10h.

Parâmetros	Afluente		Efluente	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
NTK	25,6	2,4	15,4	3,8
N-NH ₄	3,1	0,8	13,3	1,4
N-NO ₂	0,0	0,0	0,0	0,1
N-NO ₃	4,4	0,1	0,5	0,2
N-total	30,1	2,5	16,0	3,8
Eficiência média de remoção de N-total			45 ± 11,8 %	

A eficiência média de remoção de N-total nessa etapa foi de 45%, indicando que não houve melhora comparada com a condição operacional anterior. Ou seja, mesmo aumentando o TDH para 10 horas, o sistema não conseguiu recuperar a eficiência de nitrificação apresentada para na condição TDH 12 h B, como pode ser observado na Figura 5.2. Com a etapa de nitrificação limitada, o efluente apresentou uma concentração de N-amoniacoal de $13,3 \pm 1,4$ mg.L⁻¹ (Figura 5.3), gerando uma baixa eficiência na remoção de N-total no sistema.

Analisando-se as Figuras 5.4 e 5.5, observou-se que não houve presença de N-nitrito e N-nitrato nessa etapa, indicando a desnitrificação de toda a parcela de nitrogênio oxidado.

Com base nos resultados obtidos nessa etapa, pode-se dizer que não houve melhora na eficiência do sistema em relação à condição operacional anterior. Essa baixa eficiência pode ser resultado de uma desestabilização dos microrganismos no interior do reator ocorrida na condição operacional anterior, quando o TDH foi de 8 horas. Com o TDH baixo, pode ter havido um maior desenvolvimento dos microrganismos heterotróficos, prejudicando os microrganismos responsáveis pela nitrificação (diminuindo a eficiência de nitrificação). Com isso, mesmo com o aumento do TDH, os microrganismos nitrificantes não conseguiram se desenvolver, não havendo um aumento na eficiência de remoção de N-total.

Também foi observada a presença do material polimérico no interior do reator nessa condição operacional, havendo a necessidade de se realizar descartes.

5.3 Remoção de DQO

Mesmo com a variação do TDH, a remoção de DQO durante todo o experimento foi significativamente satisfatória, atingindo valores de remoção médios superiores a 85%. A Tabela 5.6 mostra os valores médios de DQO afluente e efluente do reator, assim como a eficiência de remoção em cada condição operacional.

Tabela 5.6 – Concentração de DQO do afluente, efluente e eficiência de remoção para condições operacionais TDH 12h A, TDH 12h B, TDH 8h e TDH 10h.

	DQO afluente mgO₂.L⁻¹	DQO efluente mgO₂.L⁻¹	Eficiência de remoção %
TDH 12h A	404 ± 44	36 ± 16	91 ± 5
TDH 12h B	353 ± 11	39 ± 12	89 ± 3
TDH 8h	354 ± 14	54 ± 16	85 ± 5
TDH 10h	354 ± 11	43 ± 16	88 ± 4

Como pode ser observado na Figura 5.8, houve pouca variação das concentrações do afluente e do efluente no sistema, indicando uma estabilidade com relação à remoção de matéria orgânica.

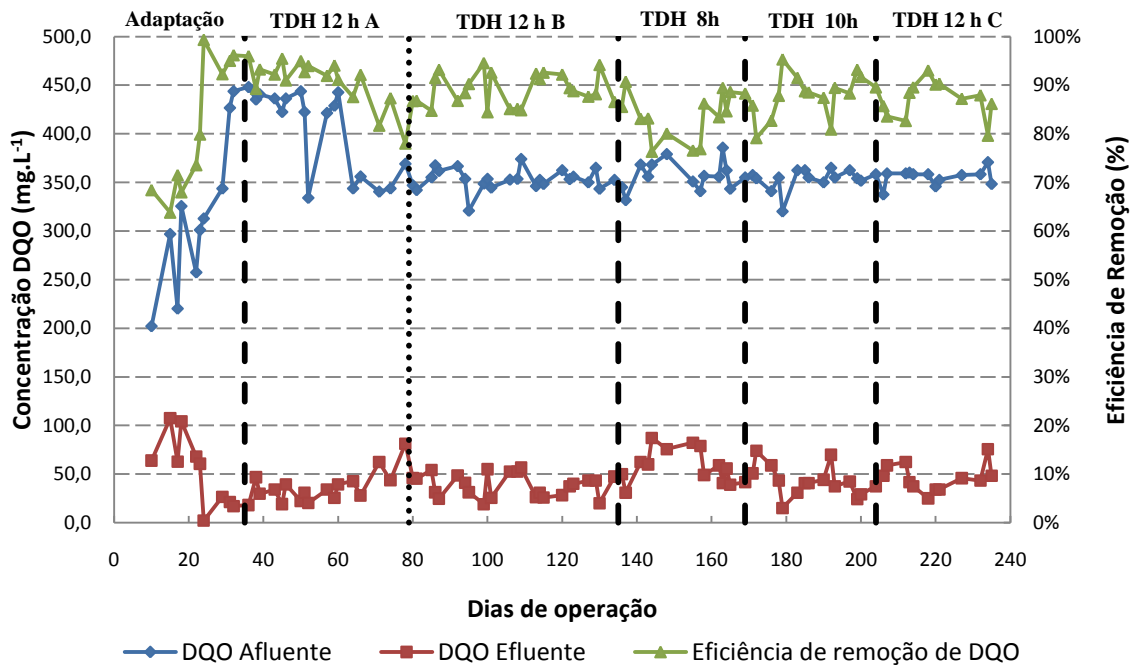


Figura 5.8 – Variação da concentração DQO no afluente, efluente e eficiência de remoção de DQO durante todo o período experimental.

Na Figura 5.8, observa-se uma queda na eficiência de remoção de DQO na condição operacional em que o reator operava com TDH de 8 horas, apresentando uma concentração média efluente de $54 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$. Essa queda pode estar associada à baixa eficiência de nitrificação, gerando menos N-nitrito e N-nitrato para desnitrificação. Como o processo de desnitrificação necessita de $2,86 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$ por $1 \text{ mgN-NO}_3^-\text{.L}^{-1}$ reduzido (EPA, 1993), parte da matéria orgânica que servia como doadora não foi utilizada, havendo um aumento da concentração de DQO no efluente. Entretanto, com o passar do tempo, o excesso de matéria orgânica no sistema pode ter levado ao aumento da população dos microrganismos heterotróficos aeróbios, elevando novamente a eficiência de remoção de DQO do sistema.

5.4 pH e Alcalinidade

O comportamento do pH e da alcalinidade total durante toda a operação do sistema pode ser visualizada nas Figuras 5.9 e 5.10 respectivamente.

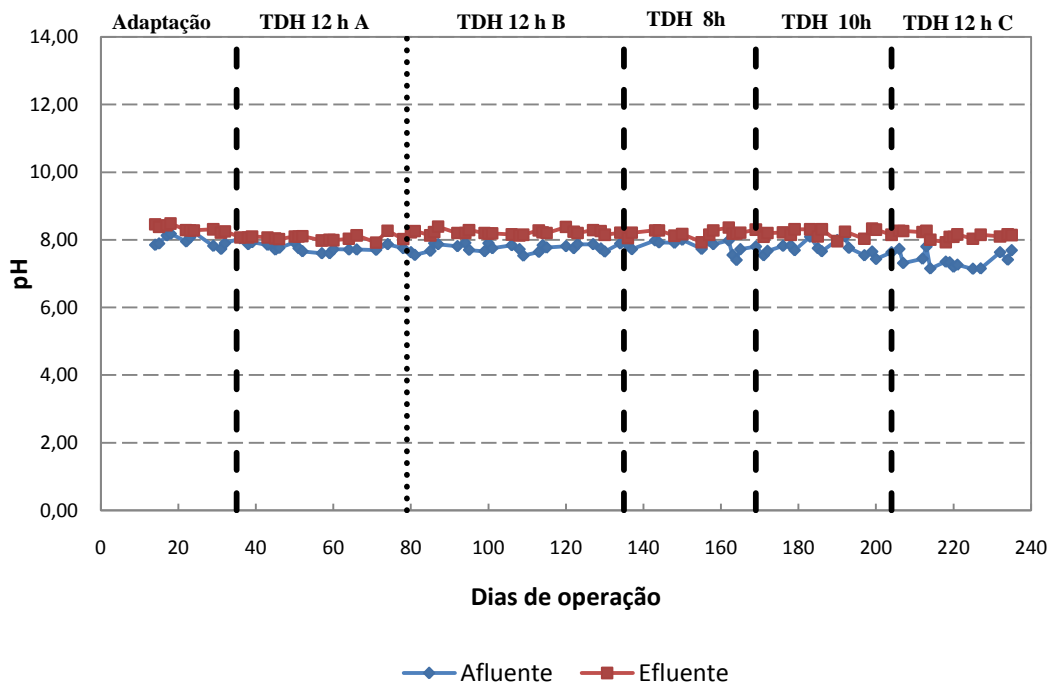


Figura 5.9 – Variação do pH no afluente e no efluente durante todo o período experimental.

O pH do afluente apresentou pequena variação durante todo o experimento, com um valor médio de $7,7 \pm 0,2$. Com relação ao pH do efluente, também houve pouca variação durante a operação do sistema, obtendo um valor médio de $8,2 \pm 0,1$. Esses valores estão na faixa ótima para o desenvolvimento dos microrganismos heterotróficos aeróbios, dos nitrificantes e dos desnitrificantes (EPA, 1993; VILLAVERDE *et al.*, 1997; SURAMPALLI *et al.*, 1997). Sendo assim, pode-se afirmar que a redução da eficiência do sistema não foi influenciado pela variação do pH, uma vez que não houve variação significativa desse parâmetro quando foi alterado o TDH do sistema de 12 horas para 8 horas e de 8 horas para 10 horas.

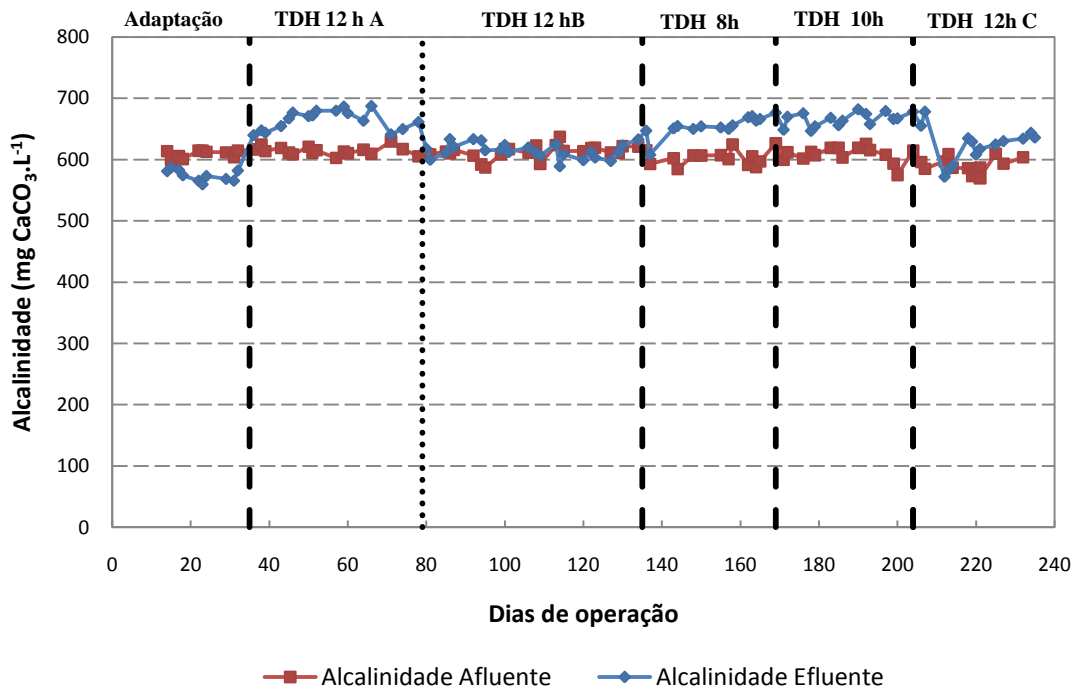


Figura 5.10 – Variação da alcalinidade total no afluente e no efluente durante todo o período experimental.

Como relação à alcalinidade, houve um comportamento interessante durante o período experimental. Observando a Figura 5.10, é possível visualizar que, durante a fase de adaptação, a alcalinidade do efluente foi menor do que afluente, apresentando valores médios de $574 \pm 9,2$ mgCaCO₃.L⁻¹ e $609,8 \pm 6,2$ mgCaCO₃.L⁻¹ respectivamente (Tabela 5.7). Essa queda pode ser explicada pelo fato de o sistema estar sendo operando sob aeração contínua, ou seja, o sistema estava nitrificando todo nitrogênio presente no afluente. Sabe-se que o processo de nitrificação consome teoricamente 7,14 mg de alcalinidade em função de CaCO₃ por mg de amônia oxidada (METCALF & EDDY, 2003), resultando uma queda na alcalinidade do efluente.

Tabela 5.7 - Concentração da alcalinidade do afluente e no efluente na fase de adaptação, condição TDH 12h A, TDH 12h B, TDH 8h e TDH 10h.

	Afluente (mgCaCO₃.L⁻¹)	Efluente (mgCaCO₃.L⁻¹)
Adaptação	609,8 ± 6,2	574,0 ± 9,2
TDH 12h A	614,3 ± 6,7	664,5 ± 16,0
TDH 12h B	612,6 ± 10,8	614,8 ± 12,0
TDH 8h	603,4 ± 12,6	655,0 ± 16,3
TDH 10h	608,3 ± 12,7	666,4 ± 11,3

Na fase de adaptação, houve um consumo de 35,8 mgCaCO₃.L⁻¹, valor inferior ao que deveria ser consumido teoricamente (aproximadamente 180 mgCaCO₃.L⁻¹). Esse baixo consumo pode ser atribuído à ocorrência de NDS mesmo com o sistema operando com aeração contínua. Como o processo de desnitrificação repõe alcalinidade, a diferença entre o valor da alcalinidade obtido no afluente e no efluente pode não refletir especificamente o consumo realizado pela nitrificação (ZHU *et al.*, 2007).

Após a fase de adaptação, iniciou-se a condição operacional com TDH de 12 horas (TDH 12h A) e aeração intermitente. Nesse período, observou-se um aumento na alcalinidade do efluente, atingindo um valor médio de 664,5 ± 16 mgCaCO₃.L⁻¹ (Tabela 5.7). Esse aumento está relacionado com a queda da eficiência de nitrificação (Figura 5.2) e com a elevação da concentração de N-amoniaco no efluente (Figura 5.3 e Tabela 5.2). Sabe-se que o íon amônio é altamente alcalinizante (CAMPOS, 1995), gerando um aumento da alcalinidade à medida que há um aumento de sua concentração no efluente.

Com a inserção da nova entrada de ar no sistema (TDH 12h B), os valores de alcalinidades do afluente e do efluente ficaram praticamente iguais (Figura 5.10), com valores médios de 612,6 mgCaCO₃.L⁻¹ e 614,8 mgCaCO₃.L⁻¹ respectivamente (Tabela 5.7). A queda da alcalinidade do efluente é consequência da alta eficiência de nitrificação nesse período e da baixa concentração de N-amoniaco no efluente.

Pode-se observar que a alcalinidade do efluente na condição TDH 12h B foi superior à da etapa de adaptação, indicando que a desnitrificação no sistema gerou alcalinidade suficiente

para manter o sistema em equilíbrio, sem a necessidade de adicionar alcalinizante para a manutenção do equilíbrio no reator. Com isso, esse sistema torna-se vantajoso quando comparado com sistemas convencionais (nitrificação e desnitrificação em tanques separados), pois não há necessidade de adicionar produtos para alcalinizar o meio nitrificante a fim de manter o pH ideal para uma nitrificação eficiente.

Alterando o TDH de 12 para 8 horas, observou-se novamente o aumento da alcalinidade do efluente, indicando uma queda na eficiência de nitrificação e conseqüentemente um aumento da concentração de N-amoniacal no efluente. Essa mesma tendência foi observada na condição operacional na qual o TDH foi de 10 horas.

5.5 Aeração intermitente e OD

Os ciclos de aeração e não-aeração utilizados durante todo o experimento foram de 2 horas e 1 hora respectivamente. Assim como no trabalho de Nocko (2008), esses períodos de aeração e não aeração foram suficientes para que se atingisse a remoção nitrogênio em um único reator.

A variação da concentração de OD em um intervalo de 6 horas de monitoramento está representada na Figura 5.11.

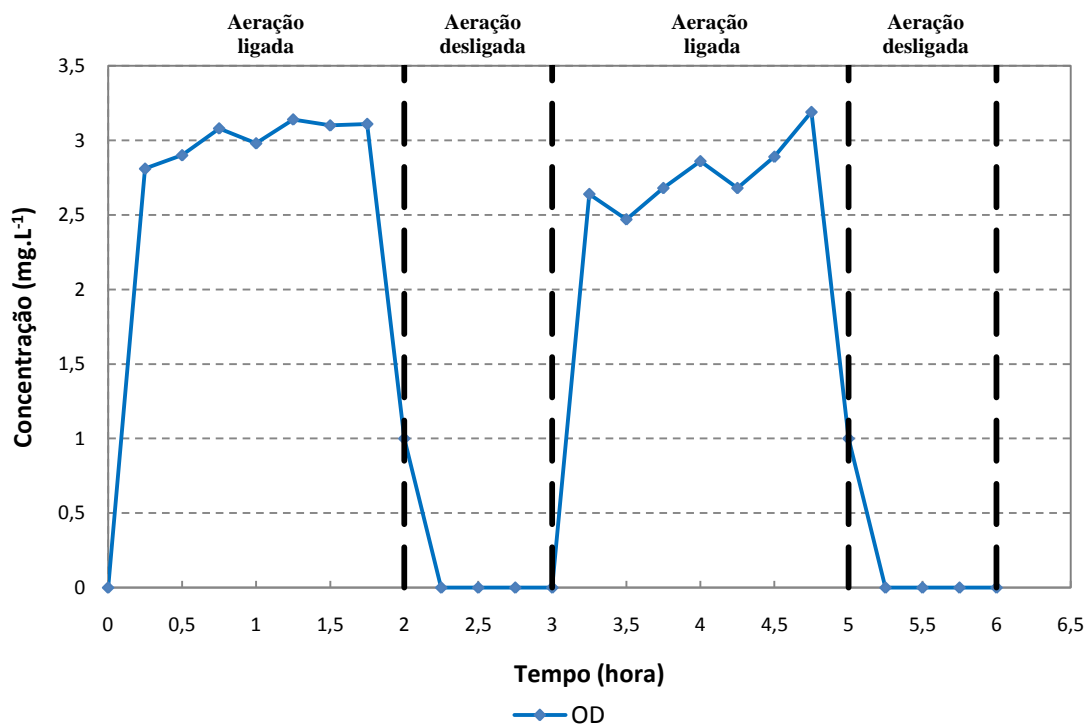


Figura 5.11 – Perfil das concentrações de OD durante um período de 6 horas na condição TDH 8h.

Pode ser observado na Figura 5.11 que, no instante que a aeração foi desligada, houve uma queda rápida da concentração de OD, atingindo zero por volta de 15 minutos. Com o retorno da aeração no reator (término da fase anóxica), houve o aumento da concentração de OD para a faixa desejada em aproximadamente 15 minutos.

Ciclos de aeração intermitente com longos períodos aeróbios seguido de períodos em que a concentração de OD é zero tendem a favorecer o processo de nitrificação e desnitrificação seqüencial (NDSQ). Quando comparados com sistemas de NDS, a NDSQ apresenta maior eficiência na remoção de nitrogênio, pois os microrganismos nitrificantes autotróficos e desnitrificantes anaeróbios apresentam uma maior taxa de nitrificação e desnitrificação do que os microrganismos nitrificantes heterotróficos e desnitrificantes aeróbios (ZHAO *et al.*, 1999). Com isso, a nitrificação autotrófica e a desnitrificação anaeróbia podem ter sido os principais responsáveis pela remoção de N-total no sistema. Entretanto, não se pode excluir a possibilidade da existência de microrganismos desnitrificantes aeróbios e nitrificantes heterotróficos.

Uma observação importante foi com relação à elevada eficiência de remoção de DQO mesmo quando o sistema foi operado sob aeração intermitente. Existe uma gama de sistemas de tratamento de efluentes que trabalham com aeração contínua, havendo maior consumo de energia para promover uma eficiência elevada na remoção de DQO. No experimento realizado, foram obtidas eficiências superiores a 85% (atingindo uma eficiência máxima de 91%) de remoção de DQO, tornando-se um sistema vantajoso, pois durante um período de 24 horas, apenas durante 16 horas a aeração permaneceu ligada, gerando uma economia de 33% com relação à aeração contínua.

No trabalho de Ying *et al.* (2010), não foi observada diferença na eficiência de remoção de DQO entre dois reatores, sendo um operando com aeração contínua e outro com aeração intermitente (30 minuto aerado / 90 minuto não aerado). Trabalhando com um reator de lodos ativados com separação magnética de biomassa, a eficiência de remoção variou entre 88-94% para o sistema operando com aeração contínua e 88-93% para o sistema operando com aeração intermitente. Por outro lado, esse mesmo ciclo de aeração intermitente promoveu uma remoção quase que total de nitrogênio, diferentemente do sistema quando operado com aeração contínua, na qual a eficiência remoção de nitrogênio foi insignificante.

Osada *et al.* (1991), trabalhando com reatores em batelada com ciclos de 24 horas, observou eficiências de remoção de DBO acima de 89% nos reatores operando sob aeração contínua e intermitente (ciclos de 1 hora aerado e 1 hora não aerado). Entretanto, houve uma diferença significativa na remoção de nitrogênio, resultando uma eficiência média de 97% nos sistemas operando com aeração intermitente e 59% nos sistemas operando com aeração contínua.

A concentração de OD durante a fase aeróbia foi mantida na faixa de 2,0 a 3,5 mg.L⁻¹. Observou-se que essa faixa de concentração foi adequada para promover a nitrificação, pois foram obtidas eficiências de nitrificação superiores a 90% na condição TDH 12h B. Vários autores obtiveram uma eficiência de nitrificação elevada operando seus reatores nessa faixa de

concentração de OD (SURAMPALLI *et al.*, 1997; LUOSTARINEN *et al.*, 2006; DO CANTO *et al.*, 2008; YUAN & GAO, 2010).

5.6 Sólidos no afluente, efluente e períodos de descartes de polímero

As concentrações médias de sólidos do afluente e do efluente durante todas as condições operacionais estão apresentadas nas Tabelas 5.8 e 5.9. A Figura 5.12 ilustra graficamente as concentrações dos sólidos durante a operação do sistema.

Tabela 5.8 – Concentração média de sólidos no afluente e no efluente durante as condições operacionais TDH 12h A e TDH 12h B.

	TDH 12h A		TDH 12h B	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
ST (mg.L ⁻¹)	1415,8 ± 195,7	1192,2 ± 159,9	1461,3 ± 148	1078 ± 6,2
STF (mg.L ⁻¹)	913,2 ± 104,4	893 ± 91,6	922,8 ± 123	691,3 ± 107,3
STV (mg.L ⁻¹)	502,6 ± 182,9	299,2 ± 131,2	538,5 ± 240	116,7 ± 101,4
SST (mg.L ⁻¹)	43,4 ± 11,6	16,6 ± 9,6	28,4 ± 10,4	16,4 ± 14,5
SSF (mg.L ⁻¹)	4,8 ± 6,14	8 ± 10,6	2,8 ± 4,1	3,4 ± 6,5
SSV (mg.L ⁻¹)	38,6 ± 12,2	8,6 ± 8,5	25,6 ± 9,5	13 ± 8,2

Tabela 5.9 – Concentração média de sólidos no afluente e no efluente durante as condições operacionais TDH 8h e TDH 10h.

	TDH 8h		TDH 10h	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
ST (mg.L ⁻¹)	1410,3 ± 68,3	1119,7 ± 65,6	1091,7 ± 490,7	1078 ± 6,24
STF (mg.L ⁻¹)	942 ± 66,1	888,3 ± 46	720,7 ± 360,2	961,3 ± 107,3
STV (mg.L ⁻¹)	468,3 ± 70	231,3 ± 27,5	371 ± 183	116,7 ± 101,4
SST (mg.L ⁻¹)	22,7 ± 16,8	27,7 ± 14,9	30,7 ± 23	19,7 ± 16,8
SSF (mg.L ⁻¹)	--	--	4,7 ± 8,1	--
SSV (mg.L ⁻¹)	22,7 ± 16,8	27,7 ± 14,9	26 ± 24	19,7 ± 16,8

-- Não detectado pelo método utilizado.

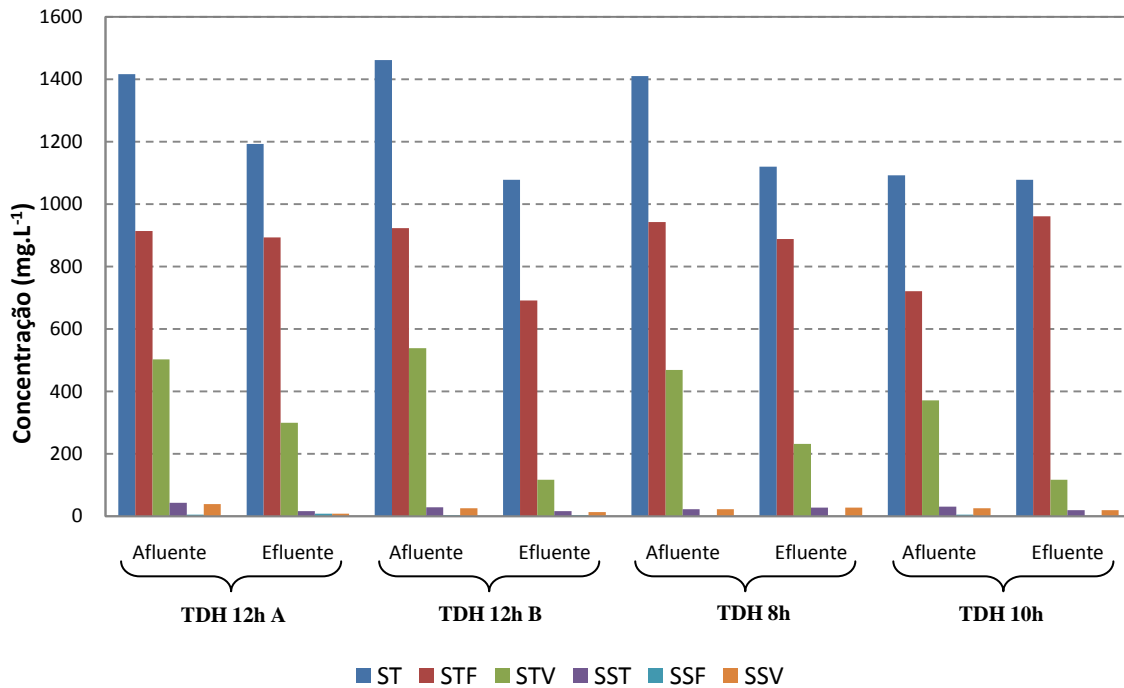


Figura 5.12 – Variação da concentração de sólidos no afluente e no efluente nas condições operacionais TDH 12h A, TDH 12h B, TDH 8h e TDH 10h.

Analisando-se a Figura 5.12, observa-se que as concentrações de ST do afluente sempre foram maiores que as concentrações do efluente. Nota-se que as concentrações de STF do afluente e do efluente foram praticamente iguais em todas as condições operacionais, apresentando pouca variação. Por outro lado, a concentração de STV no efluente sempre foi menor que a concentração de STV do afluente, indicando uma remoção dos sólidos voláteis do afluente.

A concentração de STF no efluente sempre foi maior do que a concentração de STV. Essa elevada concentração de STF pode ser devido à presença dos sais (macronutrientes) adicionados no afluente sintético que não foram consumidos pelos microrganismos.

Pode-se observar também que a concentração de SSV no efluente do reator foi relativamente baixa em todas as condições operacionais, indicando que não houve eliminação de biomassa em quantidades significativas no efluente. Isso faz com que esse sistema torne-se

vantajoso quando comparados a reatores de biomassa suspensa, pois não há necessidade de decantadores para separação da biomassa no efluente.

Durante a operação do sistema, observou-se a formação de um material polimérico no interior do reator. Com intuito de minimizar algum efeito negativo que esse polímero poderia ocasionar no sistema, foram realizados descartes periódicos desse material em momentos que se verificava um acúmulo dele no interior do reator. As Tabelas 5.10, 5.11 e 5.12 mostram os dias e as concentrações de STF, STV e ST dos descartes realizados nas condições THD 12h B, TDH 8h e TDH 10h respectivamente.

Tabela 5.10 – Dias de descarte e concentração de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis do polímero na condição TDH 12h B.

Dias de operação	Sólidos totais fixos (mg.L⁻¹)	Sólidos totais voláteis (mg.L⁻¹)	Sólidos totais (mg.L⁻¹)
100	1218,00	1440,00	2658,00
129	801,82	1551,82	2353,64
133	314,30	1309,20	1623,50
136	632,21	3365,26	3997,47

Apesar da presença desse polímero no reator na condição TDH 12h B, a eficiência de nitrificação e de remoção de n-total do sistema não foi alterada. Entretanto, observou-se que a presença desse material polimérico dificultava a manutenção da concentração de OD no meio, havendo a necessidade de se realizar descartes periódicos.

Tabela 5.11 – Dias de descarte e concentração de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis do polímero na condição TDH 8h.

Dias de operação	Sólidos totais voláteis (mg.L⁻¹)	Sólidos totais fixos (mg.L⁻¹)	Sólidos totais (mg.L⁻¹)
147	2166,76	422,00	2588,76
154	3041,26	527,83	3569,08
168	1842,91	1199,45	3042,36
169	1243,82	1030,00	2273,82
170	1192,40	1148,80	2341,20

Com a alteração do TDH de 12 horas para 8 horas, houve um aumento significativo na formação desse polímero no reator, tornando-se necessário realizar descartes com maior frequência. Todavia, mesmo com os descartes do polímero em suspensão no reator, observou-se que ainda havia grande quantidade dele aderido ao biofilme, como pode ser visto na Figura 5.7. Essa película formada pelo polímero pode ter dificultado a difusão de oxigênio no interior do meio suporte, potencializando a queda da nitrificação e conseqüentemente diminuindo a eficiência de remoção de N-total.

Tabela 5.12 – Dias de descarte e concentração de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis do polímero na condição TDH 10h.

Dias de operação	Sólidos totais voláteis (mg.L⁻¹)	Sólidos totais fixos (mg.L⁻¹)	Sólidos totais (mg.L⁻¹)
200	1969,75	676,44	2646,19
203	5135,43	1080,86	6216,29

Com o aumento do TDH de 8 horas para 10 horas, a formação de polímeros no interior do reator permaneceu elevada, havendo a necessidade de se realizar descartes periódicos. Mesmo com os descartes do material polimérico, a eficiência de nitrificação e de remoção de N-total permaneceu baixa.

5.7 Comparação estatística entre as eficiências de remoção de N-total e DQO com base na variação do TDH

Nos itens 5.2.1, 5.2.2, 5.2.3 e 5.2.4 foram discutidos individualmente os resultados de remoção de N-total obtidos em cada uma das condições operacionais estudadas. Todavia, para melhor entendimento de todo o processo, nesse item será feito uma discussão comparativa entre as condições operacionais testada.

Na Figura 5.13 é apresentado o gráfico *Box-plot* de distribuição dos resultados de eficiência de remoção de N-total para cada condição operacional testada. A representação *Box-*

plot é uma ferramenta estatística que possibilita a visualização da distribuição dos pontos amostrados, apresentado no *box* a mediana (50%), o primeiro quartil (25%) e o terceiro quartil (75%). São discriminados também os valores máximos e mínimos da distribuição. Para esse tipo de representação, pode-se afirmar que quanto maior a altura do *box* interior maior será a heterogeneidade da amostra, conseqüentemente, maior será o desvio padrão.

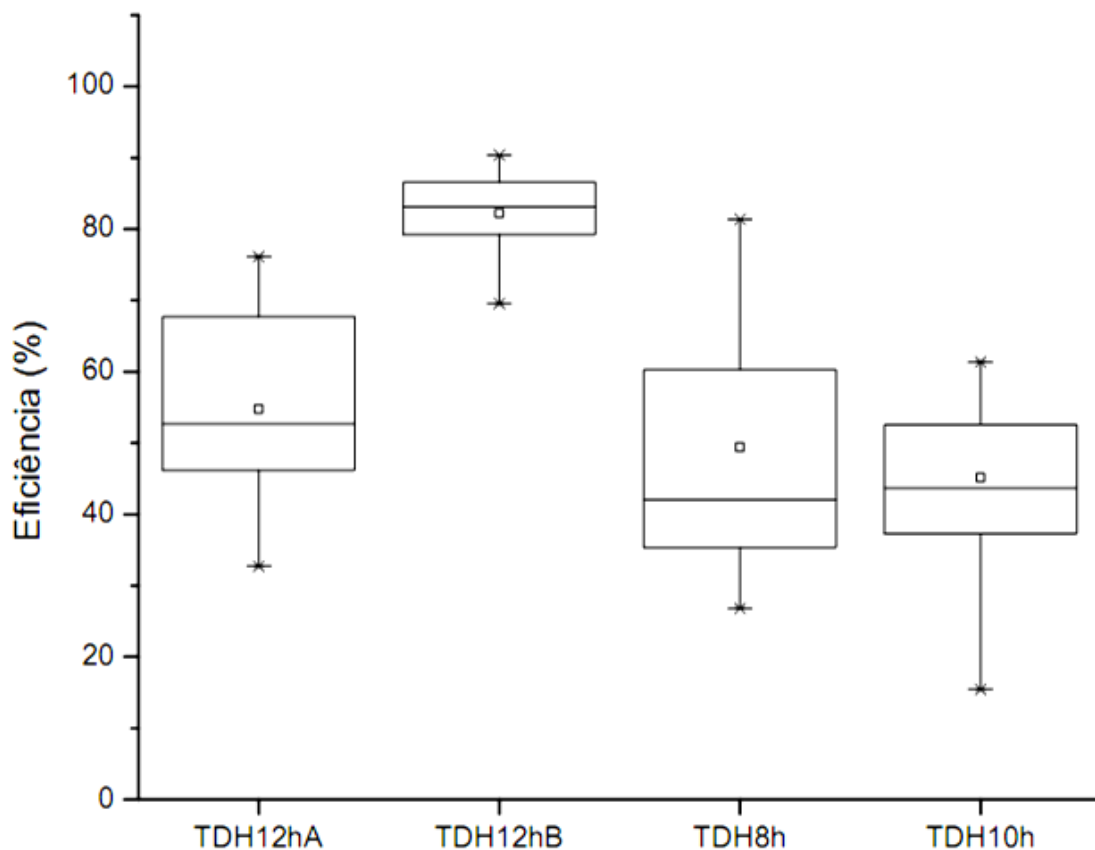


Figura 5.13 – Gráfico *Box-plot* de distribuição dos resultados da eficiência de remoção de N-total do afluente e do efluente para cada TDH aplicado.

Além de se ter obtido uma maior eficiência na condição TDH 12h B, pode-se observar também que a altura do *box* é inferior às demais condições, indicando uma maior homogeneidade dos dados e estabilidade do reator.

As demais condições apresentaram a altura do *box* maior, indicando maior variação dos resultados obtidos. Essa variação é prejudicial a um sistema de tratamento de efluentes em escala

real, pois não garante uma eficiência de remoção estável de uma carga poluidora, podendo vir a ser lançada a um corpo de água sem devido tratamento.

O *Box-plot* representado na Figura 5.14 mostra a eficiência de remoção de DQO para todas as condições operacionais testadas no experimento.

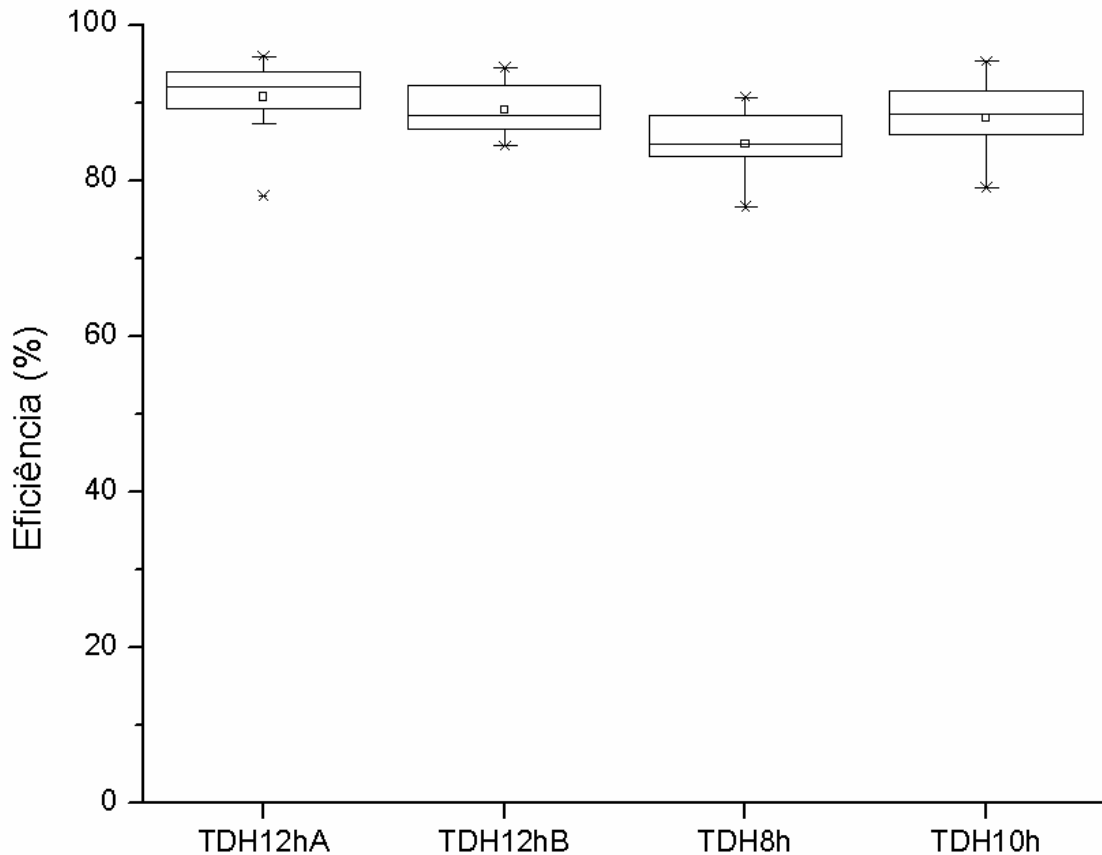


Figura 5.14 – Gráfico *Box-plot* de distribuição dos resultados da eficiência de remoção de DQO do afluente e do efluente para cada TDH aplicado.

Observa-se que o sistema se mantém eficiente na remoção de DQO em todas as condições operacionais, com valores superiores a 80%. Isso indica uma estabilidade e robustez do sistema para a remoção de matéria orgânica. A altura do *box* é relativamente pequena em todos os experimentos, mostrando uma homogeneidade dos dados.

Também foi utilizada uma ferramenta o software Statistica® chamada *ANOVA one-way* e *teste Tukey* a fim de informar se existe diferença estatística entre as eficiências de remoção de

N-total de cada condição operacional estudada. Observou-se que a eficiência de remoção de N-total da condição TDH 12h B é estatisticamente superior às demais condições operacionais. Por outro lado, apesar de apresentarem valores de médias diferentes, as condições TDH 12h A, TDH 8h e TDH 10h não apresentaram diferença estatística entre as eficiências de remoção de N-total.

Esse mesmo teste foi realizado para comparar a remoção de DQO durante as condições operacionais. Foi verificado que não houve diferença estatística entre as eficiências de remoção das condições TDH 12h A, TDH 12h B e TDH 10h. A condição TDH 8h apresentou uma eficiência estatisticamente menor que as condições TDH 12h A e TDH 12h B. Entretanto, não houve diferença estatística entre as condições TDH 8h e TDH 10h.

5.8 Reator com leito estruturado com recirculação e aeração intermitente

Os resultados obtidos confirmaram a hipótese de que a nova configuração de reator testada foi eficiente na remoção simultânea de matéria carbonácea e nitrogênio em uma das condições em que a pesquisa foi desenvolvida. O sistema apresentou eficiência elevada na remoção de N-total e DQO em um único reator com aeração intermitente, diferentemente dos processos convencionais que utilizam mais de um tanque para a remoção desses poluentes. Além disso, por operar com aeração intermitente, há uma economia energética quando comparados com sistemas de aeração contínua, tornando-se um sistema vantajoso. Yamagiwa *et al.* (1995) também concluíram em sua pesquisa que é possível remover carbono e nitrogênio eficientemente em um reator biológico com biomassa imobilizada operando sob aeração intermitente.

De acordo com o trabalho de Wijffels & Tramper (1995), uma hipótese que explicaria a remoção de N-total em um único reator é com relação à distribuição espacial dos microrganismos responsáveis pela nitrificação e desnitrificação no interior do meio suporte. Como o diâmetro da espuma foi de 3 cm, pode-se ter criado uma zona anóxica no interior da espuma (Figura 5.15), promovendo o desenvolvimento dos microrganismos desnitrificantes

devido à ausência de OD. Como a disponibilidade de oxigênio é superior na região próxima à superfície do meio suporte, os microrganismos responsáveis pela nitrificação podem ter se desenvolvido na região mais externa do meio suporte.

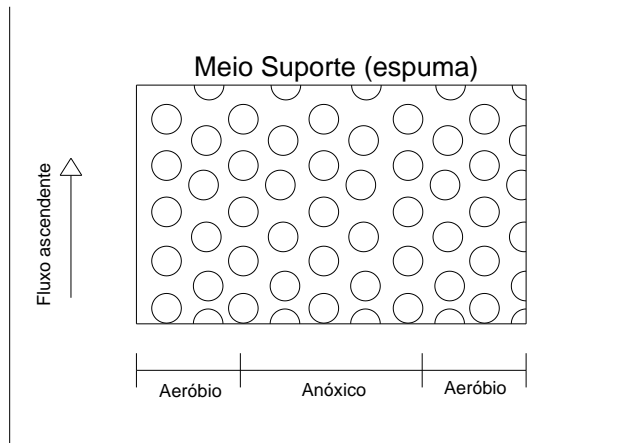


Figura 5.15 – Esquema do meio suporte no interior do reator com regiões aeróbias e anóxicas.

Por outro lado, como o sistema operava com aeração intermitente, não se pode descartar o fato de existir uma remoção de nitrogênio devido à variação da concentração de OD no meio. Ou seja, no instante em que a aeração era ligada, havia maior oxidação do N-amoniaco no meio, gerando nitrato como produto. Já no momento que a aeração era desligada, havia o consumo de nitrato por meio da desnitrificação.

Apesar de o reator trabalhar com períodos de aeração intermitente não foi observada a variação na concentração de N-amoniaco, N-nitrito e N-nitrato durante o intervalo de um ciclo (2 horas aerado e 1 hora sem aeração). Isso se deve ao fato de o sistema operar com recirculação do efluente, promovendo uma mistura no meio líquido que diluía a concentração desses componentes, não havendo picos de concentração deles no efluente do reator. Um perfil de monitoramento entre dois ciclos de 3 horas (2 horas com aeração ligada e 1 hora com aeração desligada) foi realizado para demonstrar que não havia variação da concentração de N-amoniaco, N-nitrito e N-nitrato no efluente. Este perfil está apresentado na Figura 5.16.

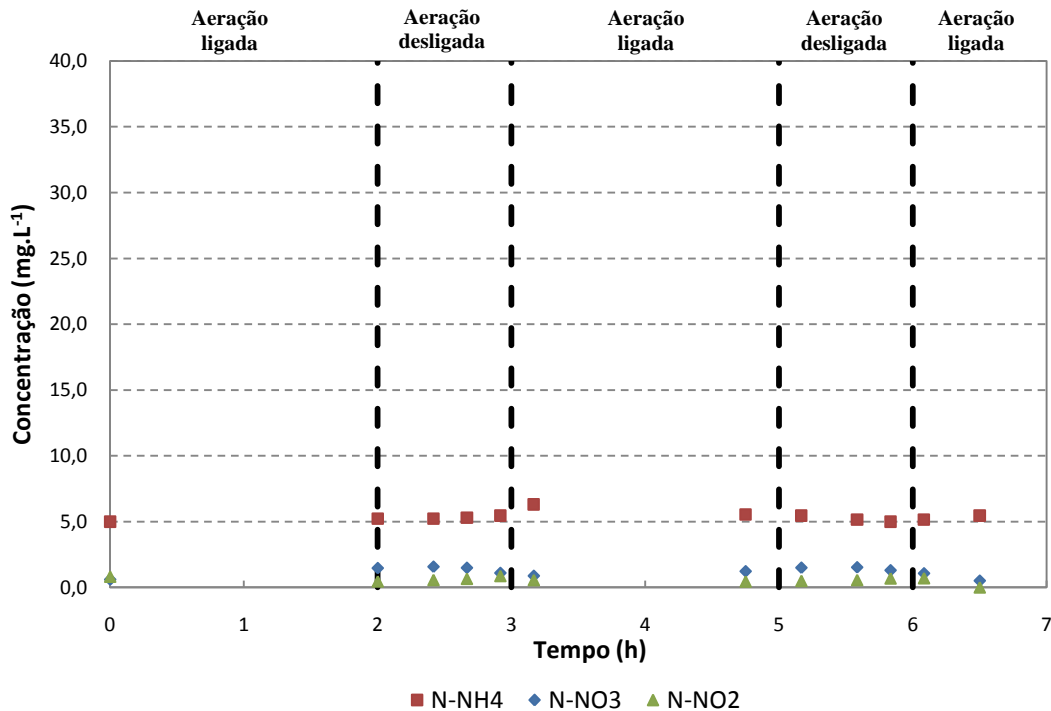


Figura 5.16 – Variação da concentração de N-amoniaco, N-nitrato e N-nitrito durante um período de 6,5 horas com aeração intermitente na condição TDH 12h C.

Como pode ser visualizado na Figura 5.16, as concentrações de N-amoniaco, N-nitrito e N-nitrato não sofrem alteração com a mudança entre um período aeróbio para um período anóxico.

Outra característica apresentada pelo sistema foi a baixa quantidade de sólidos eliminada no efluente. Como o reator opera com microrganismos imobilizados, não há o descarte de biomassa com o efluente, como acontece em sistemas com biomassa suspensa. Todavia, é importante salientar que houve descartes periódicos do material polimérico formado no interior do reator. Sendo assim, torna-se importante a realização de estudos mais aprofundados sobre o polímero formado, pois este certamente deverá ser levado em consideração para a aplicação desse sistema em escalas maiores.

Foram observados alguns problemas que dificultaram a operação do reator durante o experimento. Um dos complicadores foi com relação à troca da pedra porosa localizada na base do reator. Quando havia o entupimento ou quebra da pedra porosa utilizada para difusão de ar,

havia a necessidade de parar o reator e deixá-lo na horizontal para que houvesse a troca sem esvaziar o reator. Esse problema, porém, não deve ocorrer em reatores em escala plena.

Outro fator que dificultaram a operação do reator foi com relação ao descarte de sólidos que sedimentavam no fundo do reator. Apesar de o sistema ser constituído de biomassa imobilizada, uma pequena fração de sólidos e material polimérico sedimentaram no fundo do reator. Pelo fato de a base do reator não apresentar nenhuma saída para descarte desse material, ele foi se acumulando durante todo o período experimental, causando problemas no difusor de oxigênio situado na base do sistema.

5.9 Análises microbiológicas

As análises de microscopia óptica foram realizadas no período em que o THD foi de 12 horas (TDH 12h C), o qual havia uma elevada eficiência de remoção de N-total e de nitrificação, sendo esta condição mais bem apresentada no item 5.10. A Figura 5.17 mostra os microrganismos aderidos na espuma de poliuretano no reator.

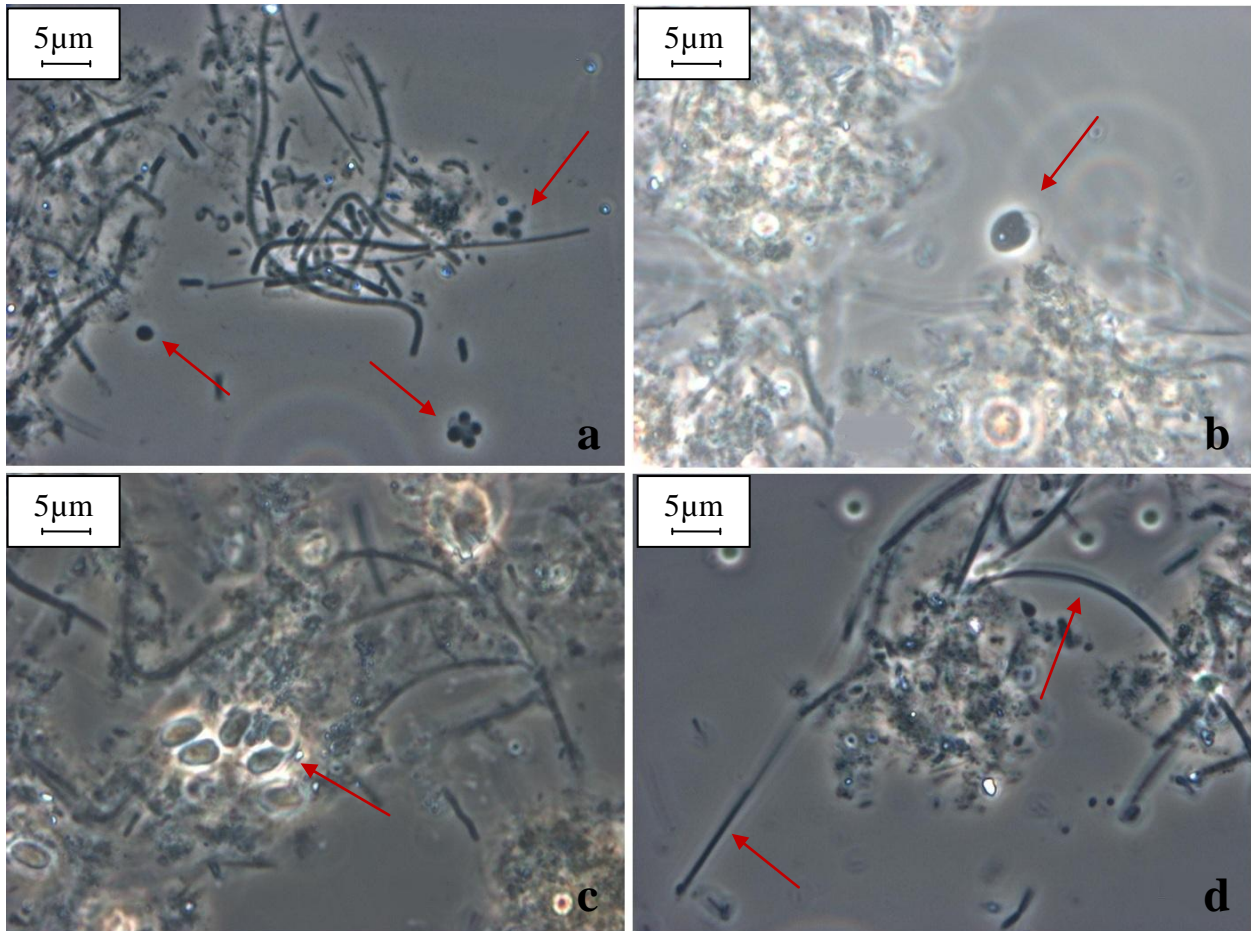


Figura 5.17 – Imagens da microscopia óptica realizada com o sistema operando em sua melhor condição operacional (TDH 12h C)

Na Figura 5.17, é possível observar a presença de cocos (a) semelhantes a *Nitrosococcus* (BERGEY, 1989). Esses microrganismos são importantes pela capacidade de oxidar N-amoniaco (RITTMANN & MCCARTY, 2001), promovendo o processo de nitrificação do afluente. Observa-se em (b) a presença de um microrganismo semelhante a um protozoário flagelado. Em (c) e (d), pode-se visualizar a presença de cocos e organismos filamentosos.

Também foi realizada uma microscopia com coloração de Gram para verificar a presença de microrganismos Gram positivos e Gram negativos. A Figura 5.18 mostra as imagens obtidas dessa coloração.

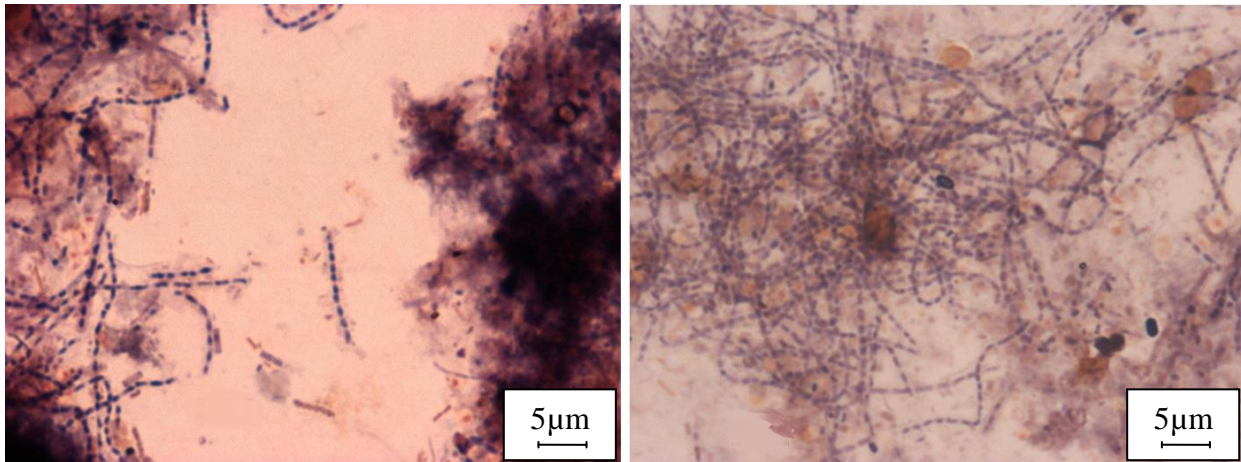


Figura 5.18 – Imagens da microscopia óptica com coloração de Gram realizada com o sistema operando em sua melhor condição operacional (TDH 12h C)

Pode-se observar a presença de bacilos Gram negativos e filamentosas Gram positivas. Os bacilos Gram negativos possuem morfologia semelhante à *Zoogloea sp*, sendo estes microrganismos capazes de desnitrificar em condições anóxicas (SICH & VAN RIJN, 1997; WILLIAMS & UNZ, 1983). No trabalho de Nocko (2008) também se observou a presença de microrganismos filamentosos em amostras obtidas do meio suporte, constituído de espuma de poliuretano.

Na condição em que o reator operava com TDH de 12 horas (TDH 12h A), realizou-se uma microscopia do material polimérico que se formava no interior do reator a fim de verificar se havia ou não a presença de microrganismos juntamente com o material polimérico. Foram coletadas amostra desse polímero que se encontrava em suspensão no reator. As Figuras 5.19 e 5.20 apresentam as estruturas morfológicas dos microrganismos encontrados juntamente com o polímero.

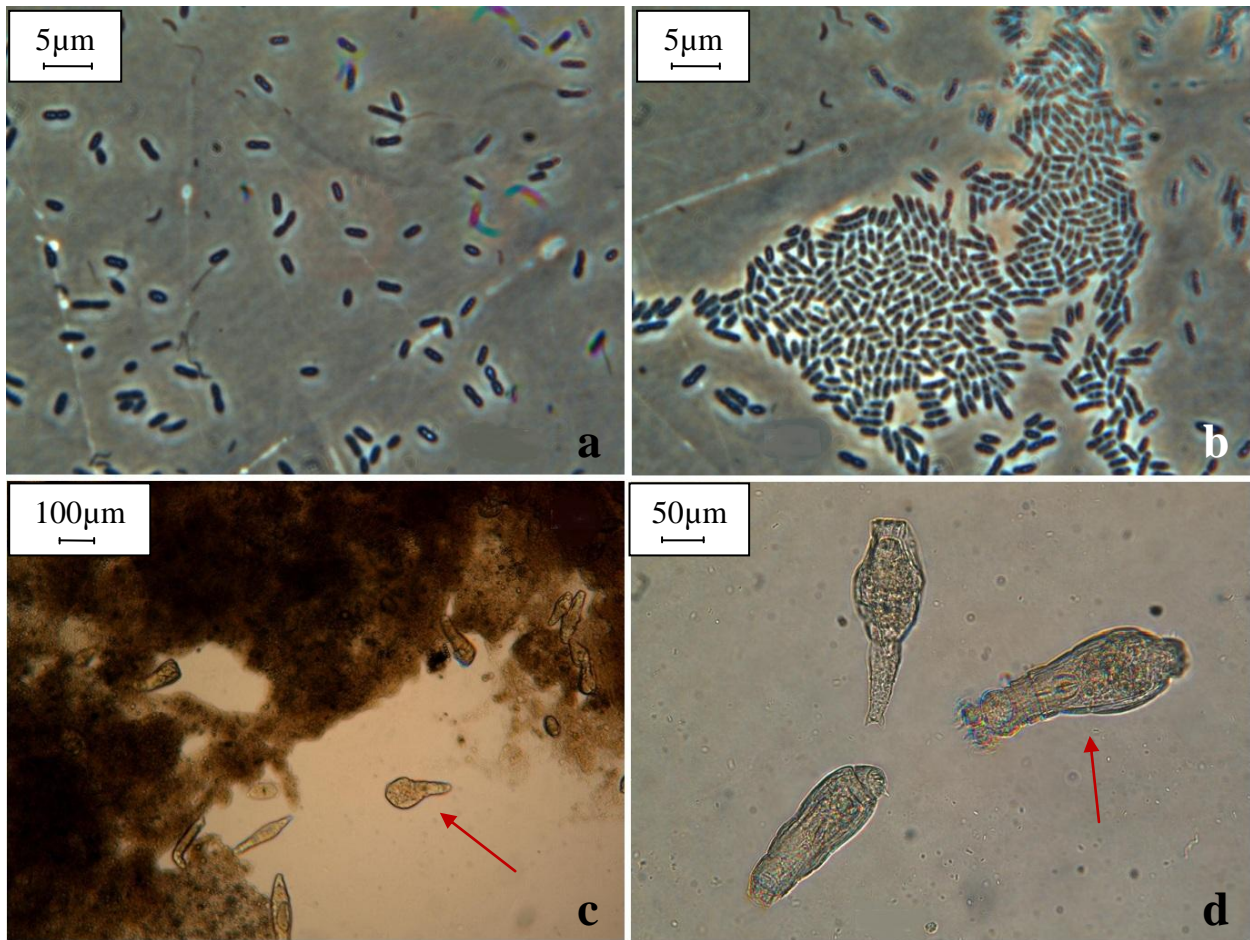


Figura 5.19 – Imagens da microscopia realizada do polímero em suspensão no reator com o sistema operando na condição TDH 12h A.

Pode se visualizar na Figura 5.19 a presença de bacilos em (a) e (b) e rotíferos em (c) e (d). Uma observação importante que pode ser feita analisando-se essas imagens é com relação à presença de microrganismos em suspensão no reator, misturados ao polímero formado. Esse material em suspensão poderia apresentar uma atividade biológica significativa no interior do reator devido à presença de microrganismos juntamente com o polímero. Com isso, essa atividade poderia ter sido prejudicada pelo aumento da quantidade desse polímero, diminuindo a eficiência do sistema. Entretanto, não é possível fazer essa afirmação pelo fato de não terem sido realizados ensaios de atividade biológica do material em suspensão nas diferentes condições operacionais do reator.

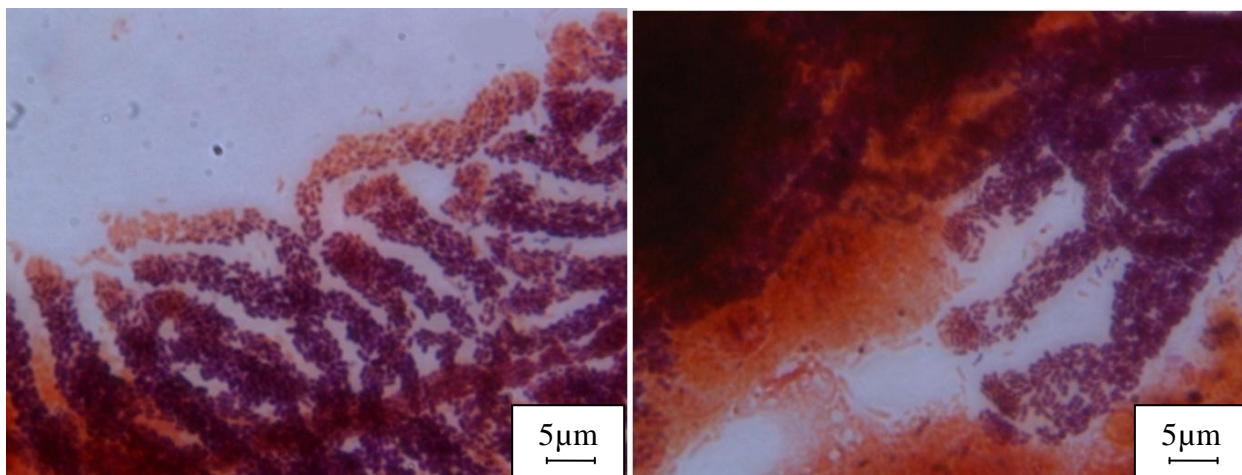


Figura 5.20 - Imagens da microscopia com coloração de Gram realizada do polímero em suspensão no reator com o sistema operando na condição TDH 12h A.

Na Figura 5.20, pode-se observar uma miscigenação entre bacilos Gram negativos e bacilos Gram positivos. Os bacilos Gram negativos são semelhantes à *Zoogloea sp*, sendo este encontrado em ambientes desnitrificantes (SICH & VAN RIJN, 1997; WILLIAMS & UNZ, 1983).

5.10 Ensaios cinéticos

Com a obtenção da melhor condição operacional, foram estabelecidos os parâmetros cinéticos no reator, determinando-se as velocidades específicas de nitrificação via N-amoniacoal, nitrificação via N-nitrito e desnitrificação via N-nitrato.

Entretanto, após o término do estudo da última condição operacional (TDH 10h), a qual apresentou baixa eficiência de remoção de N-total, decidiu-se realizar uma limpeza no sistema a fim de eliminar todo o excesso de polímero presente no interior do reator. Para isso, o reator foi esvaziado e as estruturas contendo o meio suporte foram removidas, possibilitando a retirada quase completa do material polimérico.

Após a limpeza, o leito foi colocado novamente no reator e reiniciou-se a operação no sistema. Todavia, a fim de promover o desenvolvimento dos microrganismos nitrificantes que foram prejudicados nas condições operacionais TDH 8h e TDH 10h, decidiu-se reiniciar a

operação com as condições operacionais iguais às da fase de adaptação, onde o TDH foi de 24 horas, com aeração contínua e razão de recirculação igual a 5. O período necessário para restabelecer a nitrificação completa de todo N-amoniacoal foi de 12 dias.

Restabelecida a nitrificação, alterou-se o TDH do sistema para 12 h, com razão de recirculação igual a 5, e os períodos de aeração voltaram a ser de 2 horas com a aeração ligada e 1 hora com a aeração desligada. Essa etapa foi denominada TDH 12h C. A Tabela 5.13 e a Figura 5.6 mostram a eficiência de remoção de N-total desta condição operacional.

Tabela 5.13 – Concentrações de NTK, N-amoniacoal, N-nitrito, N-nitrato e N-total do afluente e efluente e eficiência de remoção de N-total para a condição TDH 12h C.

Parâmetros	Afluente		Efluente	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
NTK	24,2	2,3	4,6	1,3
N-NH ₄	2,6	0,2	4,2	1,3
N-NO ₂	0,0	0,0	0,2	0,2
N-NO ₃	4,3	0,1	1,0	0,3
N-Total	28,5	2,4	5,8	1,5
Eficiência média de remoção de N-total			79 ± 3,7 %	

Verificada a estabilidade do sistema com elevada eficiência de remoção de N-total, iniciou-se a coleta de amostras para se obterem dados dos perfis temporais para determinação dos parâmetros cinéticos.

5.10.1 Velocidade específica de nitrificação via N-amoniacoal e via N-nitrito

O perfil realizado para nitrificação via N-amoniacoal está apresentado na Figura 5.21. Observou-se a presença de N-nitrito durante o perfil, atingindo um pico máximo de 1,4 mg.L⁻¹. Entretanto, esse valor máximo não foi significativo, podendo ser desprezado para o cálculo da velocidade.

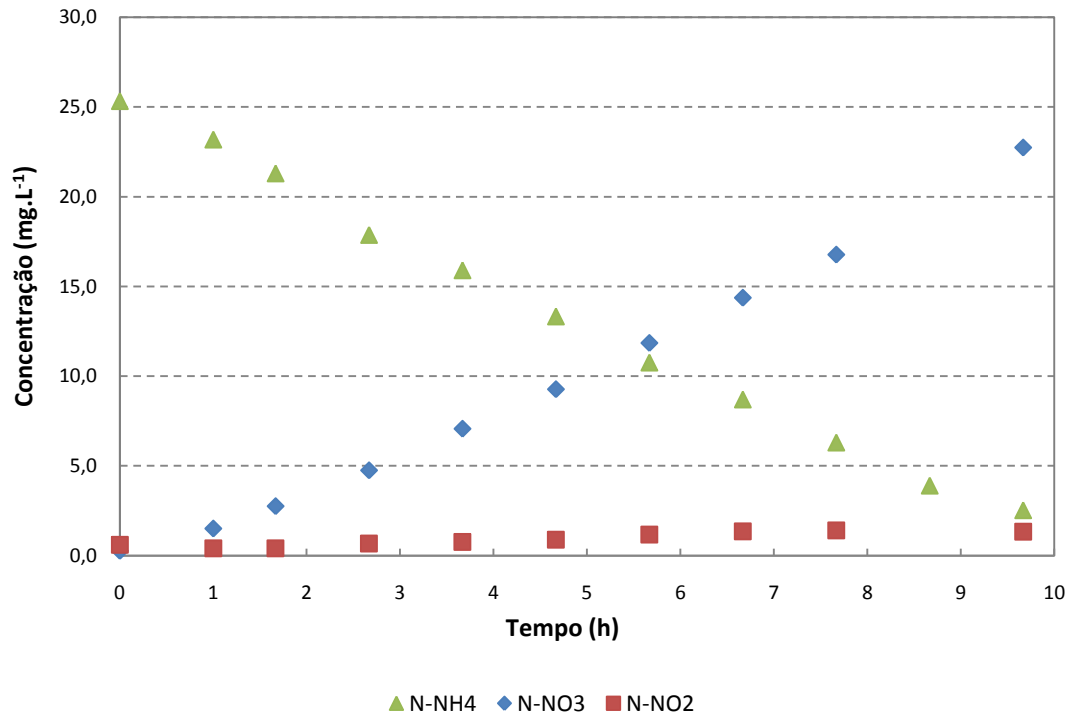


Figura 5.21 – Variação da concentração de N-amoniaco, N-nitrato e N-nitrito do perfil de nitrificação via N-amoniaco durante um ciclo de 10 horas.

O modelo cinético de ordem zero foi o que melhor se ajustou aos dados do perfil realizado, conforme pode ser visualizado na Figura 5.22.

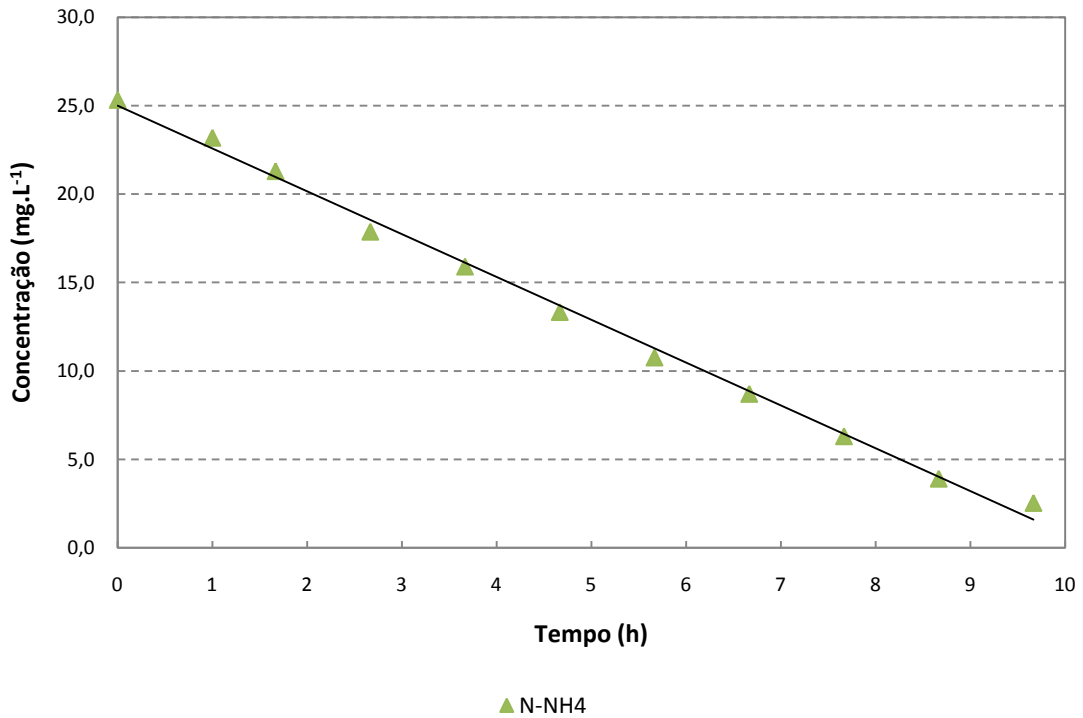


Figura 5.22 – Ajuste do modelo cinético considerando reação de ordem zero para a remoção de N-amoniacal.

A velocidade específica observada de nitrificação via N-amoniacal e o respectivo coeficiente de correlação foram $1,43 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ($R^2 = 99\%$). Esse ensaio não possui resultados em duplicada por causa dos problemas ocorridos, descritos no item 4.9.1.

Villaverde *et al.* (1997) obtiveram uma velocidade de oxidação de N-amoniacal de $15 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ operando um sistema com pH igual a 8,2. Os autores observaram que há uma variação dessa velocidade em função do pH, da concentração de amônia livre e da concentração de N-amoniacal disponível. Como pode se verificar, a velocidade obtida no ensaio cinético foi muito inferior ao resultado obtido pelos autores. Essa diferença pode ser explicada pelo fato de haver um consórcio microbiano no biofilme utilizado no ensaio realizado, ou seja, não houve um enriquecimento da biomassa utilizada para o ensaio cinético de nitrificação via N-amoniacal. Pelo fato dessa biomassa ter sido extraída de um sistema que realizava a nitrificação, desnitrificação e remoção de matéria orgânica em um único reator, a concentração obtida de SSV não representa especificamente a biomassa nitrificante presente no biofilme, mas sim todo o

conjunto microbiano. Já no trabalho de Villaverde *et al.* (1997), a biomassa utilizada era predominantemente nitrificante, gerando uma velocidade de nitrificação superior.

Yuan e Gao (2010) obtiveram uma velocidade de nitrificação de N-amoniacoal à N-nitrito de $2,7 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ em um sistema de lodos ativados em batelada operando com concentração de OD de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Esse resultado é ligeiramente superior, porém se assemelha à velocidade obtida no ensaio cinético, que foi de $1,43 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$. A semelhança entre os valores podem ser explicada pelo fato de a biomassa utilizada pelo autor também possuir microrganismos capazes de nitrificar, desnitrificar e remover matéria orgânica, ou seja, possui uma maior diversidade microbiana quando comparada a uma biomassa adaptada a uma condição estritamente nitrificante. Sendo assim, a concentração de SSV não representou especificamente a biomassa nitrificante presente no biofilme, mas sim todo o conjunto microbiano, gerando uma velocidade de nitrificação inferior.

A Tabela 5.14 mostra velocidades de nitrificação obtidas em sistemas que operam com NDS com diferentes concentrações de N-amoniacoal afluente.

Tabela 5.14 – Velocidades de oxidação de N-amoniacoal em sistemas que operam com NDS.
(Fonte: RANDALL¹ *et al.* apud AHN, 2006)

Processo	Reator	Substrato	Concentração N-NH ₄ ⁺ afluente (mg.L ⁻¹)	Velocidade de consumo de N-NH ₄ ⁺ (mgN.gSSV ⁻¹ .h ⁻¹)
NDS	RBN ^b	Esgoto doméstico	18,8-26,5 ^a	1,8-2,0
NDS	RBN ^b	Esgoto doméstico	8,1-23,2 ^a	1,5-5,7
NDS	RBN ^b	Esgoto doméstico	21,6 ^a	7,2
NDS	RBN ^b	Esgoto doméstico	12,3 ^a	6,9

^a Total N-NH₄⁺ oxidado

^b Reator biológico com remoção de nutriente

¹ RANDALL C.W; BERNARD J.L; STENSEL H.D. Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal water quality management library, vol. 5. Lancaster, USA: Technomic Publication; 1992.

As velocidades de oxidação de N-amoniaco apresentadas na Tabela 5.14 são de sistemas que operam com NDS. Quando comparada com a velocidade obtida experimentalmente nesta pesquisa, observa-se uma grande semelhança entre os valores.

Outro ensaio realizado para foi o de nitrificação via N-nitrito. Os perfis temporais obtidos estão apresentados nas Figuras 5.23 e 5.24.

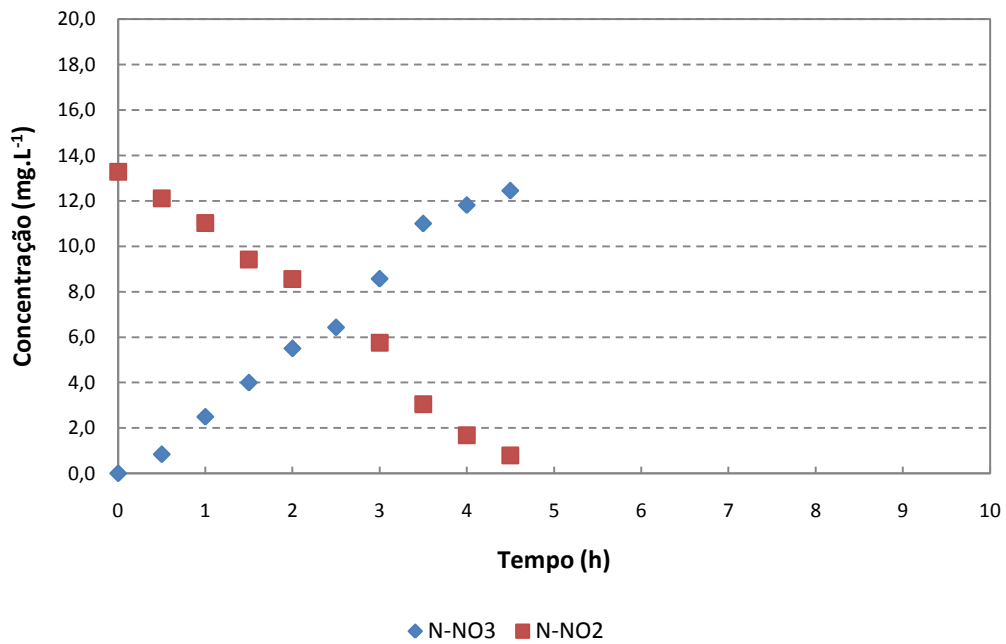


Figura 5.23 – Variação da concentração de N-nitrato e N-nitrito do perfil de nitrificação via N-nitrito durante um ciclo de 5 horas (ensaio 1).

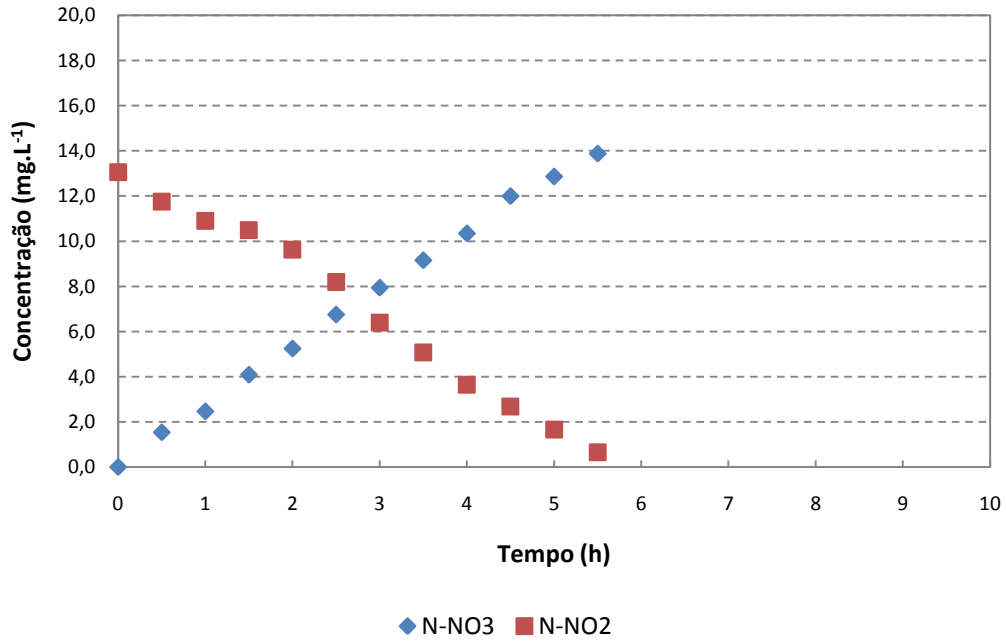


Figura 5.24 – Variação da concentração de N-nitrato e N-nitrito do perfil de nitrificação via N-nitrito durante um ciclo de 6 horas (ensaio 2).

Os resultados de ambos os ensaios foram melhores ajustados a um modelo cinético de ordem zero. As curvas de ajuste dos ensaios estão representadas na Figura 5.25.

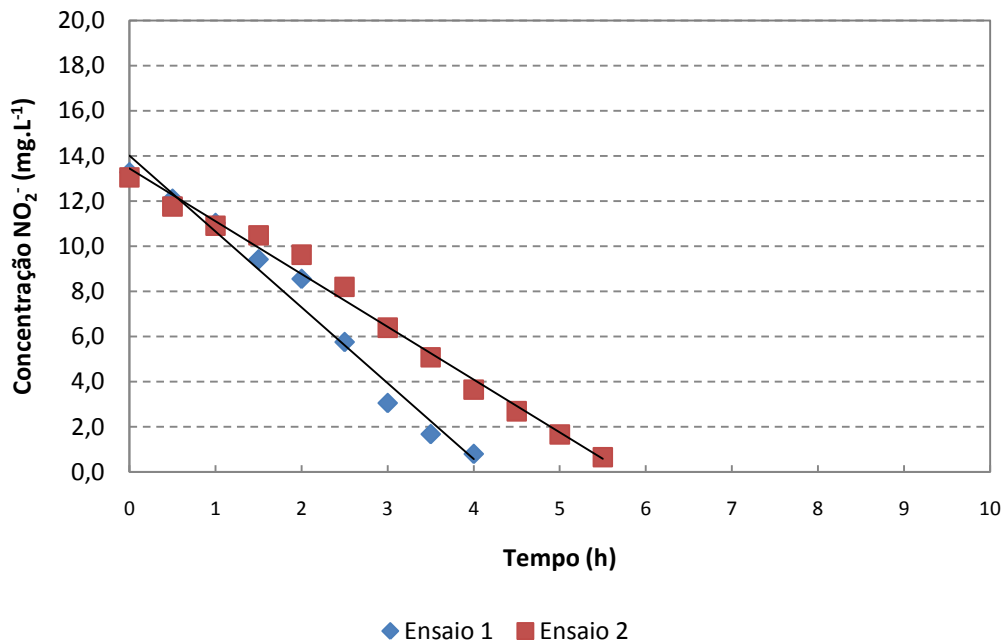


Figura 5.25 – Ajuste do modelo cinético considerando reação de ordem zero para a remoção de N-nitrito nos ensaios 1 e 2.

As constantes cinéticas de velocidade do ensaio 1 e 2 e os respectivos coeficientes de correlação foram $1,87 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ($R^2 = 98\%$) e $1,3 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ($R^2 = 99\%$). Esses resultados mostram uma boa reprodutibilidade dos perfis realizados, apresentando valores muito próximos entre as constantes cinéticas. Villaverde *et al.* (1997) observaram uma variação entre $15 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $50 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ na velocidade de oxidação de N-nitrito, sendo que essa variação ocorreu devido efeitos inibitórios relacionados à presença de amônia livre no afluente.

Observou-se que a velocidade de nitrificação obtida no ensaio também foi inferior aos resultados obtidos na literatura. Para esse caso, vale a mesma explicação apresentada anteriormente, na nitrificação via N-amoniacal, pois a biomassa utilizada no ensaio foi proveniente de um reator com uma cultura mista.

Também foi observado que houve uma semelhança entre os valores das constantes cinéticas de velocidade de nitrificação via N-amoniacal e via N-nitrito. Isso indica que a velocidade de oxidação de N-nitrito a N-nitrato foi limitante, porém não houve acúmulo de N-nitrito no perfil de oxidação via N-amoniacal, indicando que o sistema se encontrava em equilíbrio.

5.10.2 Velocidade específica de desnitrificação

A variação da concentração de N-nitrato e N-nitrito dos perfis cinéticos realizados para determinação da velocidade de desnitrificação está representada nas Figuras 5.26 e 5.27.

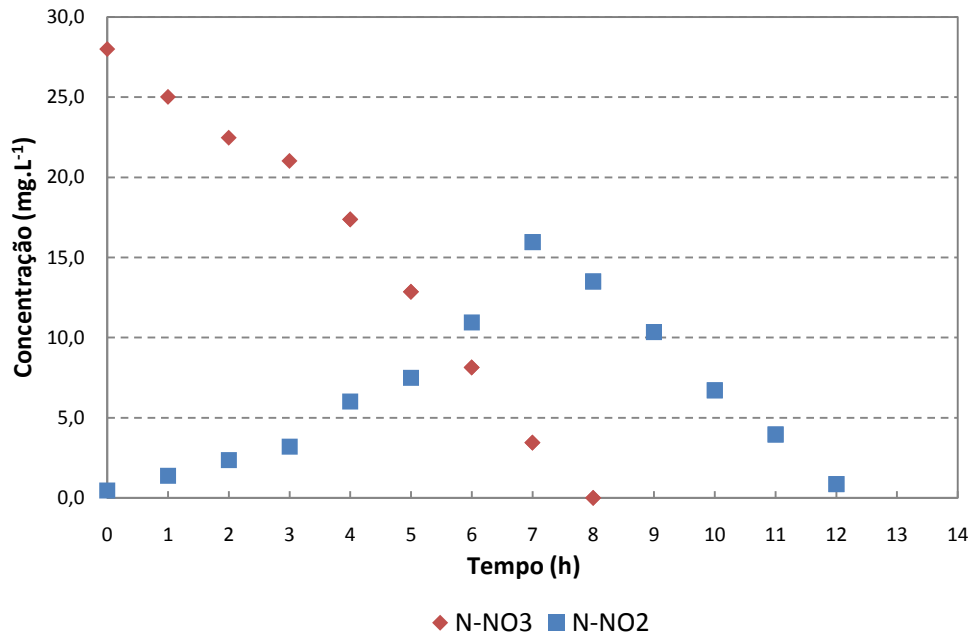


Figura 5.26 - Variação da concentração de N-nitrato e N-nitrito do perfil de desnitrificação via N-nitrato durante um ciclo de 12 horas (ensaio 1).

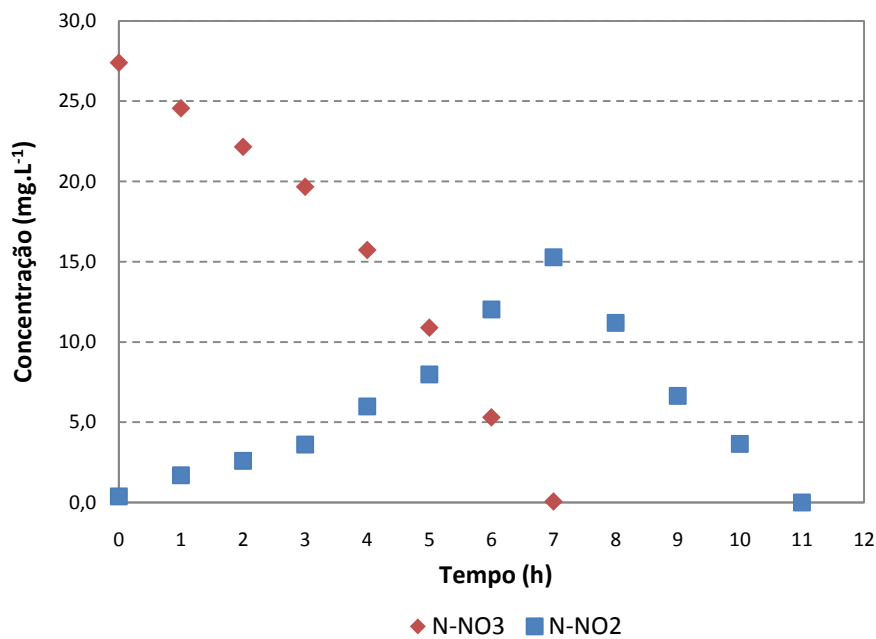


Figura 5.27 - Variação da concentração de N-nitrato e N-nitrito do perfil de desnitrificação via N-nitrato durante um ciclo de 11 horas (ensaio 2).

Como pode se visualizado em ambos os ensaios, houve uma queda na concentração de N-nitrato, atingindo concentração zero após 8 horas no ensaio 1 e 7 horas no ensaio 2. Observou-se também que houve um acúmulo de nitrito, atingindo um pico máximo em 7 horas. A partir

desse tempo, a concentração começou a diminuir, atingindo zero após 12 horas no ensaio 1 e 11 horas no ensaio 2.

Analisando-se a curva de decaimento de N-nitrato nos dois ensaios, foi possível observar que durante as três primeiras horas do ensaio, houve uma queda menos acentuada na concentração de N-nitrato. Após esse período, o consumo de N-nitrato foi mais acentuado, apresentando comportamento cinético de ordem zero.

Esse comportamento inicial da variação da concentração de N-nitrato pode ter ocorrido pelo fato de haver uma concentração residual de oxigênio no meio suporte. Como as espumas foram retiradas de um reator com aeração intermitente, poderia haver um resquício de oxigênio no líquido situado nos interstícios da espuma, gerando uma diminuição na velocidade de desnitrificação. Por esse motivo, os quatro pontos amostrais iniciais foram desprezados na determinação da velocidade de consumo de N-nitrato.

Com relação à variação da concentração de N-nitrito, é possível observar que houve um pico máximo com 7 horas em ambos os ensaios. A partir desse ponto, houve uma queda na concentração, apresentando um comportamento cinético de ordem zero.

A Figura 5.28 mostra a reta ajustadas para o decaimento do N-nitrato e N-nitrito no ensaio 1.

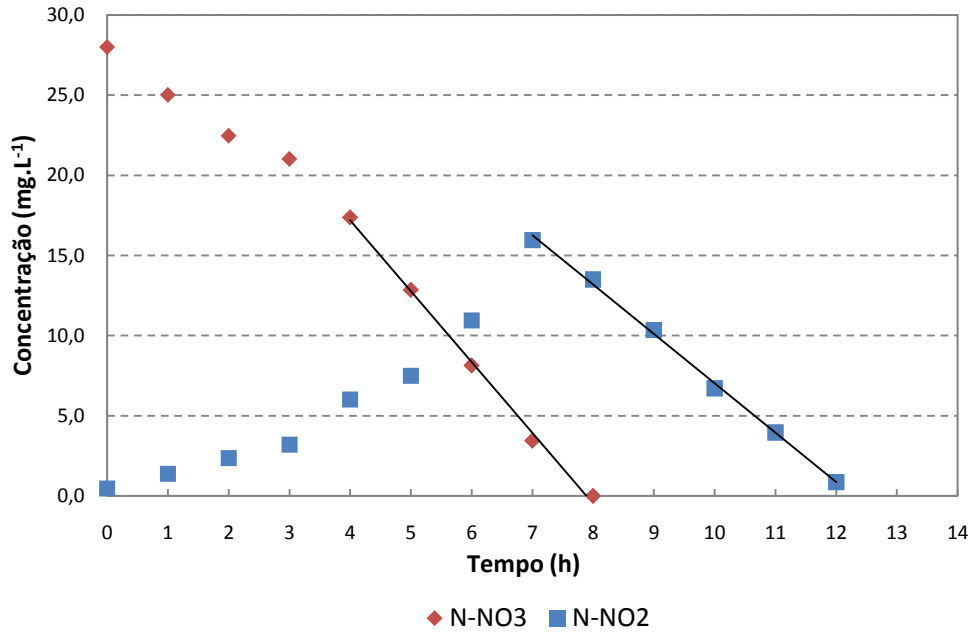


Figura 5.28 – Ajuste do modelo cinético considerando reação de ordem zero para a remoção de N-nitrato e N-nitrito no ensaio 1.

Para o ensaio 1, a velocidade específica de transformação de N-nitrato a N-nitrito foi de $3,4 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ($R^2=99\%$) e a velocidade específica de N-nitrito a N_2 (ou N_2O) foi de $2,3 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ($R_2=99\%$). Essas velocidades podem ser consideradas condizentes pelo fato de ter havido acúmulo de N-nitrito durante o ensaio. Como a velocidade de desnitrificação de N-nitrato a N-nitrito foi superior à velocidade de desnitrificação de N-nitrito a N_2 , houve uma produção de N-nitrito a uma velocidade maior do que a capacidade de consumo dele, gerando o acúmulo.

Para verificar a confiabilidade do resultado obtido no ensaio 1, realizou-se uma análise comparativa entre as velocidades específicas encontradas e a variação da concentração dos parâmetros analisados no ensaio. Teoricamente, o consumo de N-nitrato a uma velocidade de $3,4 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (desnitrificação de N-nitrato a N-nitrito) durante 8 horas de ensaio é de $35,4 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo essa concentração transformada em N-nitrito. Por outro lado, o consumo de N-nitrito considerando a velocidade encontrada ($2,3 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$) para o mesmo período de 8 horas é de $24,6 \text{ mg.L}^{-1}$, ocasionando em um acúmulo de aproximadamente 11 mg.L^{-1} de N-

nitrito. Analisando o resultado experimental, na 8ª hora de ensaio, a diferença entre a concentração de N-nitrato e N-nitrito gerou um residual de N-nitrito de 13 mg.L^{-1} , próximo da concentração acumulada encontrada teoricamente.

As curvas ajustadas ao ensaio 2 estão apresentadas na Figura 5.29.

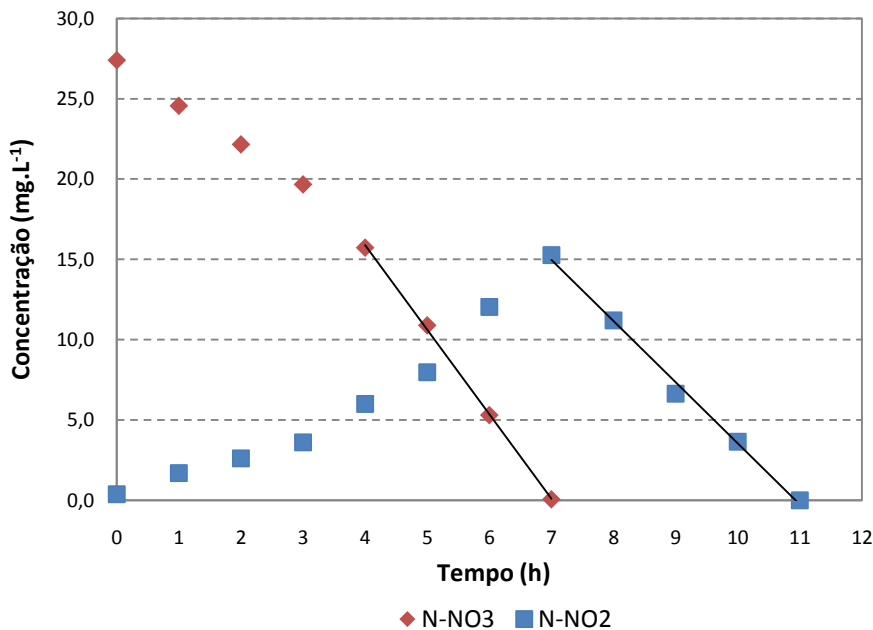


Figura 5.29 – Ajuste do modelo cinético considerando reação de ordem zero para a remoção de N-nitrato e N-nitrito no ensaio 2.

No ensaio 2, a velocidade específica de transformação de N-nitrato a N-nitrito foi de $4,0 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ($R^2=99\%$) e a velocidade específica de N-nitrito a N_2 foi de $2,9 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ($R_2=99\%$). Esses resultados também podem ser considerados condizentes por ter havido acúmulo de N-nitrito durante o ensaio. Sendo a velocidade de desnitrificação de N-nitrato a N-nitrito superior à velocidade de desnitrificação de N-nitrito a N_2 , houve uma produção de N-nitrito a uma velocidade maior do que a capacidade de consumo dele, ocasionando um acúmulo.

Do mesmo modo como feito no ensaio anterior, a fim de verificar a confiabilidade do resultado obtido no ensaio, realizou-se uma análise comparativa entre as velocidades encontradas e a variação da concentração dos parâmetros analisados. Considerando que teoricamente o consumo de N-nitrato ocorreu à uma velocidade de $4,0 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (desnitrificação de N-

nitrato a N-nitrito) em um ensaio de 7 horas, há uma transformação de $36,8 \text{ mg.L}^{-1}$ de N-nitrato a N-nitrito. Entretanto, o consumo de N-nitrito considerando a uma velocidade de $2,9 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ durante um ensaio de 7 horas é de $26,7 \text{ mg.L}^{-1}$, ocasionando em um acúmulo de aproximadamente 10 mg.L^{-1} de N-nitrito. Analisando o resultado experimental, na 7ª hora de ensaio, a diferença entre a concentração de N-nitrato e N-nitrito no reator mostrou um acúmulo de N-nitrito de 15 mg.L^{-1} , valor acumulado pouco superior ao encontrado teoricamente.

No trabalho de Reyes-Avila *et al.* (2004), utilizando acetato como doador de elétrons em um reator desnitrificante em batelada, foi obtido uma velocidade de desnitrificação de $12,5 \text{ mgN}_2.\text{gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$, valor superior ao encontrado nos ensaios cinéticos realizados. Essa diferença pode ser explicada pelo fato de a biomassa utilizada nos ensaios 1 e 2 não apresentarem características estritamente desnitrificantes, como no trabalho realizado pelo autor.

A Tabela 5.15 mostra velocidades de desnitrificação encontradas em sistemas que operam com NDS.

Tabela 5.15 - Velocidades de desnitrificação de N-nitrito em sistemas que operam com NDS (Adaptado de AHN, 2006).

Processo	Reator	Afluente	Inóculo	Velocidade de consumo de N-NO_3^- ($\text{mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
NDS	RBN ^a	Esgoto doméstico	Lodo ativado	3-30 ^[2]
NDS	RBN ^a	Esgoto doméstico	Lodo ativado	1,6-1,92 ^[3]
NDS	RBN ^a	Efluente de reator anaeróbio	Lodo ativado	6-13 ^[4]

^a Reator biológico com remoção de nutriente

FONTE:

^[2] EKAMA G.A; MARAIS G.V.R; SIEBRITZ I.P. *Biological excess phosphorus removal. In: Design and operation of nutrient removal activated sludge processes.* Pretoria, SA: Water Research Commission; 1984

^[3] RANDALL C.W; BERNARD J.L; STENSEL H.D. *Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal water quality management library*, vol. 5. Lancaster, USA: Technomic Publication; 1992.

^[4] GIL K.I; LEE Y.H; CHOI E; YUN Z; HA J.S. Nitritation of anaerobic digester supernatant by suspended growth reactor and biofilm reactor. *J Kor. Soc. Environ. Eng.* 2002;24(8):1415–22 (In Korean)

Comparando-se os resultados obtidos experimentalmente com as velocidades apresentadas na Tabela 5.15, é possível verificar uma maior semelhança entre os valores das velocidades encontradas, sendo que essa semelhança pode ser explicada pelo fato de os sistemas também operarem com NDS. Essa velocidade mais baixa de desnitrificação pode ter ocorrido pelo fato de haver uma maior diversidade microbiana em uma determinada massa de lodo. Ou seja, como a biomassa utilizada no ensaio cinético possui tanto microrganismos responsáveis pela desnitrificação quanto para a nitrificação e remoção de carbono, a massa de SSV utilizada no ensaio para a determinação da velocidade específica de desnitrificação não corresponde especificamente a uma massa de microrganismos desnitrificantes. Isso resulta em um valor menor de velocidade de desnitrificação quando comparados a sistemas especificamente desnitrificante.

6. CONCLUSÕES

Foi demonstrada a viabilidade da aplicação de uma nova configuração do reator para remoção de matéria orgânica e nitrogênio. Obteve-se uma eficiência de remoção de N-total de 82% com o sistema operando com TDH de 12 horas, aeração intermitente e recirculação do efluente. A eficiência de remoção de DQO nessa condição também foi elevada, com eficiência de 89%.

Com a aplicação de TDH inferior a 12 horas (8 horas e 10 horas), o sistema apresentou baixa remoção de N-total. Por outro lado, a eficiência de remoção de DQO permaneceu elevada em todas as condições testadas, apresentando uma eficiência mínima de 85% na condição em que o TDH foi de 8 horas.

Para a melhor condição operacional observada (TDH 12h B), os períodos de aeração intermitente adotados no experimento, com 2 horas de aeração seguido de 1 hora sem aeração, foram suficientes para promover uma nitrificação eficiente, além de permitir completa desnitrificação do nitrogênio oxidado. Entretanto, para as demais condições operacionais testadas, esses períodos não foram suficientes para promover uma nitrificação eficiente, tornando-se necessários estudos que investiguem a variação dos períodos de aeração e não aeração para TDH inferiores a 12 horas.

A razão de recirculação de 5 vezes foi suficiente para promover uma mistura do efluente no reator. Todavia, estudos que visem diminuir a razão de recirculação são importantes para diminuir os custos de operação do sistema.

O leito estruturado se mostrou uma excelente alternativa como meio suporte para biomassa, eliminando efeitos de colmatação de lodo, promovendo um melhor escoamento do efluente no interior do reator. Houve uma boa fixação da biomassa no meio suporte, ocasionando uma baixa concentração de SSV no efluente.

Observou-se por meio de microscopia óptica uma variedade de populações microbianas no interior do reator, com microrganismos com morfologia semelhantes a microrganismos nitrificantes, desnitrificantes e heterotróficos aeróbios.

A velocidade obtida no ensaio cinético de nitrificação via N-amoniacal foi de $1,43 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$, sendo esse valor semelhante aos obtidos em trabalhos com reatores que operam com NDS. No ensaio de nitrificação via N-nitrito, as velocidades de consumo de N-nitrito foram de $1,87 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $1,3 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$, valores semelhantes ao obtido no ensaio via N-amoniacal, indicando que o sistema se encontrava em equilíbrio entre a oxidação de amônia e nitrito.

No ensaio de desnitrificação, as velocidades de redução de N-nitrato para N-nitrito foram $3,4 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $4,0 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ nos ensaios 1 e 2 respectivamente. Já as velocidades de desnitrificação de N-nitrito para N-nitrato nos ensaios 1 e 2 foram $2,3 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $2,9 \text{ mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ respectivamente.

Como recomendação para futuros trabalhos, sugere-se a continuidade dos estudos com esse tipo de reator, operando com diferentes águas residuárias, como esgoto sanitário, a fim de verificar sua aplicabilidade com outros poluentes. Também seria interessante o estudo desse reator com dimensões maiores, pois se tornaria possível obter parâmetros construtivos e operacionais mais próximos da realidade, que permitam aplicar essa nova tecnologia em reatores em escala real, inovador no que diz respeito à sua concepção, compacto e eficiente para a remoção de matéria orgânica e nitrogênio.

7. REFERÊNCIAS

AHN, Y. H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. *Process Biochemistry*, v. 41, n. 8, p. 1709-1721, 2006.

ALMASRI, M. Nitrate contamination of groundwater: A conceptual management framework. *Environmental Impact Assessment Review*, v.27, n.3, p.220–242, 2007.

APHA; AWWA; WEF. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 20ª edição. Washington, D.C. APHA. 1998.

ASLAN-YILMAZ, A.; AHMEDB, W.; FARNLEITNER, A. H.; MASAGOD, Y.; TAYLOR, H.; ROSE, J. B. Towards a healthier water environment: the IC Sewage collaboration. *Water 21*, Magazine of the International Water Association, p. 44-46, 2010.

BERGEY. *Bergey's manual of systematic bacteriology, Section 20 – Aerobic chemolitotrophic bacteria and associated organisms*, p. 1807-1834, 1989.

CALIJURI, M. C. *Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais*. São Carlos: RIMA, 2006.

CAMPOS, H. *Enciclopédia Agrícola Brasileira*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1995.

CHEN, K.C.; CHEN, J.J.; YOUNG, J.U. Improvement of nitrogen-removal efficiency using immobilized microorganisms with oxidation-reduction potencial monitoring. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 25, n. 25, p. 229-234, 2000.

CHEN, K. C.; LEE, S. C.; CHIN, S. C.; HOUNG, J. Y. Simultaneous carbon-nitrogen removal in wastewater using phosphorylated pva-immobilized microorganisms. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 23, n. 5, p. 311-320, 1998.

DAPENA-MORA, A.; CAMPOS, J. L.; MOSQUERA-CORRAL, A.; JETTEN, M. S. M.; MENDEZ, R. Stability of the anammox process in a gas-lift reactor and a sbr. *Journal of Biotechnology*, v. 110, n. 2, p. 159-170, 2004.

DO CANTO, C. S. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Feasibility of nitrification/denitrification in a sequencing batch biofilm reactor with liquid circulation applied to post-treatment. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 3, p. 644-654, 2008.

Environmental Protection Agency (EPA). Nitrogen control. Washington (DC): US EPA; 1993.

GAVAZZA, S.; VARESCHE, M. B.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Comparative research on the use of methanol, ethanol and methane as electron donors for denitrification. *Environmental Engineering Science*, v. 21, n. 3, p. 313-320, 2004.

HANAKI, K.; WANTAWIN, C.; OHGAKI, S. Effects of the activity of heterotrophs on nitrification in a suspended-growth reactor. *Water Research*, v. 24, n. 3, p. 289-296, 1990.

HELLINGA, C.; SCHELLEN, A.; MULDER, J. W.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J. The sharon process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Science and Technology*, v. 37, n. 9, p. 135-142, 1998.

HEM, L. J.; RUSTEN, B.; ODEGAARD, H. Nitrification in a moving-bed biofilm reactor. *Water Research*, v. 28, n. 6, p. 1425-1433, 1994.

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

HORNTVEDT, B. R.; RAMBEKK, M.; BAKKE, R. Oscillating conditions for influencing the composition of mixed biological cultures. *Water Science and Technology*, v. 37, n. 4-5, p. 259-262, 1998.

IAMAMOTO, C. Y. *Remoção de Nitrogênio de Águas Residuárias com Elevada Concentração de Nitrogênio Amoniacal em Reator Contendo Biomassa em Suspensão Operado em Batelada Sequenciais e Sob Aeração Intermitente*. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (2008)*. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em 12/01/2011.

JETTEN, M. S. M.; HORN, S. J.; VANLOOSDRECHT, M. C. M. Towards a more sustainable municipal wastewater treatment system. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 9, p. 171-180, 1997.

JETTEN, M. S. M.; STROUS, M.; VAN DE PAS-SCHOONEN, K. T.; SCHALK, J.; VAN DONGEN, U.; VAN DE GRAAF, A. A.; LOGEMANN, S.; MUYZER, G.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; KUENEN, J. G. The anaerobic oxidation of ammonium. *Fems Microbiology Reviews*, v. 22, n. 5, p. 421-437, 1998.

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

JOO, H.; HIRAI, M.; SHODA, M. Piggery wastewater treatment using *Alcaligenes faecalis* strain No. 4 with heterotrophic nitrification and aerobic denitrification. *Water Research*, v.40, n.16, p.3029-3036, 2006.

KHIN, T.; ANNACHHATRE, A. P. Novel microbial nitrogen removal processes. *Biotechnology Advances*, v. 22, n. 7, p. 519-532, 2004.

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

LIU, Y. C.; SHI, H. C.; XIA, L.; SHI, H. M.; SHEN, T. G.; WANG, Z. Q.; WANG, G.; WANG, Y. Z. Study of operational conditions of simultaneous nitrification and denitrification in a carousel oxidation ditch for domestic wastewater treatment. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 3, p. 901-906, 2010.

LUOSTARINEN, S.; LUSTE, S.; VALENTIN, L.; RINTALA, J. Nitrogen removal from on-site treated anaerobic effluents using intermittently aerated moving bed biofilm reactors at low temperatures. *Water Research*, v. 40, n. 8, p. 1607-1615, 2006.

METCALF E EDDY. *Wastewater Engineering: Treatment and reuse*. 4 ed. New York, McGraw-Hill International edition, 2003.

MORITA, M.; UEMOTO, H.; WATANABE, A. Nitrogen-removal bioreactor capable of simultaneous nitrification and denitrification for application to industrial wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal*, v.41, n.1, p.59-66, 2008.

MULDER, A.; VANDEGRAAF, A. A.; ROBERTSON, L. A.; KUENEN, J. G. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized-bed reactor. *Fems Microbiology Ecology*, v. 16, n. 3, p. 177-183, 1995.

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

NOCKO, L. M. *Remoção de carbono e nitrogênio em reator de leito móvel submetido a aeração intermitente*. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

OSADA, T.; HAGA, K.; HARADA, Y. Removal of nitrogen and phosphorus from swine wastewater by the activated-sludge units with the intermittent aeration process. *Water Research*, v. 25, n. 11, p. 1377-1388, 1991.

POCHANA, K.; KELLER, J. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (snd). *Water Science and Technology*, v. 39, n. 6, p. 61-68, 1999.

REYES-AVILA, J. S.; RAZO-FLORES, E.; GOMEZ, J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. *Water Research*, v. 38, n. 14-15, p. 3313-3321, 2004.

RIBEIRO, R.; VARESCHE, M. B. A.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Influence of the carbon source on the anaerobic biomass adhesion on polyurethane foam matrices. *Journal of Environmental Management*, v. 74, n. 2, p. 187-194, 2005.

RITTMANN, B. E.; MCCARTY, P. L. *Environmental biotechnology: principles and applications*. 10020, New York, NY: McGraw-Hill; 2001.

ROSTRON, W. M.; STUCKEY, D. C.; YOUNG, A. A. Nitrification of high strength ammonia wastewaters: Comparative study of immobilisation media. *Water Research*, v. 35, n. 5, p. 1169-1178, 2001.

SARTI, A.; VIEIRA, L. G. T.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Influence of the liquid-phase mass transfer on the performance of a packed-bed bioreactor for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, v. 78, n. 3, p. 231-238, 2001.

SCHMIDT, I.; *et al.* New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 27, n. 4, p. 481-492, 2003.

SHARMA, B.; AHLERT, R. C. Nitrification and nitrogen removal. *Water Research*, v.11, n.10, p.897-925, 1977.

SICH, H.; VAN RIJN, J. Scanning electron microscopy of biofilm formation in denitrifying, fluidized bed reactors. *Water Research*, v. 31, n. 4, p. 733-742, 1997.

SILVA, A. J.; HIRASAWA, M. B.; VARESCHE, M. B.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Evaluation of support materials for the immobilization of sulfate-reducing bacteria and methanogenic archaea. *Anaerobe*, v. 12, p. 93-98, 2006.

SURAMPALLI, R. Y.; TYAGI, R. D.; SCHEIBLE, O. K.; HEIDMAN, J. A. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. *Bioresource Technology*, v. 61, n. 2, p. 151-157, 1997.

TORRES, P. *Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários*. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

TUNDISI, J. G. *Água no século XXI: enfrentando a escassez*. São Carlos: RIMA, 2003.

VILLAVERDE, S.; GARCIAENCINA, P. A.; FDZPOLANCO, F. Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters. *Water Research*, v. 31, n. 5, p. 1180-1186, 1997.

VILLAVERDE, S. Recent developments on biological nutrient removal process for wastewater treatment. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v.3, n.2, p.171-183, 2004.

WHO/UNICEF. Meeting the MDG drinking water and sanitation target: the urban and rural challenge of the decade. 2006.

WIJFFELS, R. H.; TRAMPER, J. Nitrification by immobilized cells. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 17, n. 6, p. 482-492, 1995.

WILLIAMS, T. M.; UNZ, R. F. Environmental distribution of *zoogloea* strains. *Water Research*, v. 17, n. 7, p. 779-787, 1983.

YAMAGIWA, K.; OOHIRA, Y.; OHKAWA, A. Simultaneous removal of carbonaceous and nitrogenous pollutants by a plunging liquid jet bioreactor with cross-flow filtration operated under intermittent aeration. *Bioresource Technology*, v. 53, n. 1, p. 57-62, 1995.

YING, C.; UMETSU, K.; IHARA, I.; SAKAI, Y.; YAMASHIRO, T. Simultaneous removal of organic matter and nitrogen from milking parlor wastewater by a magnetic activated sludge (mas) process. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 12, p. 4349-4353, 2010.

YOO, K.; AHN, K. H.; LEE, H. J.; LEE, K. H.; KWAK, Y. J.; SONG, K. G. Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (snd) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. *Water Research*, v. 33, n. 1, p. 145-154, 1999.

YUAN, X. J.; GAO, D. W. Effect of dissolved oxygen on nitrogen removal and process control in aerobic granular sludge reactor. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, n. 1-3, p. 1041-1045, 2010.

ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A.; FORESTI, E. Reator anaeróbio de leito fixo para tratamento de águas residuárias: Concepção e avaliação preliminar do desempenho. *Revista Brasileira de Engenharia – Caderno de Engenharia Química*, v. 11, p. 33, 1994.

ZENG, R. J.; LEMAIRE, R.; YUAN, Z.; KELLER, J. Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal in a lab-scale sequencing batch reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 84, n. 2, p. 170-178, 2003.

ZHANG, P.; ZHOU, Q. Simultaneous nitrification and denitrification in activated sludge system under low oxygen concentration. *Environmental Science Engineering*, v. 1, n. 1, p. 49-52, 2007.

ZHAO, H. W.; MAVINIC, D. S.; OLDHAM, W. K.; KOCH, F. A. Controlling factors for simultaneous nitrification and denitrification in a two-stage intermittent aeration process treating domestic sewage. *Water Research*, v. 33, n. 4, p. 961-970, 1999.

ZHU, G. B.; PENG, Y. Z.; WU, S. Y.; WANG, S. Y.; XU, S. W. Simultaneous nitrification and denitrification in step feeding biological nitrogen removal process. *Journal of Environmental Sciences-China*, v. 19, p. 1043-1048, 2007.