ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO Departamento de Hidráulica e Saneamento

ANA BEATRIZ	BARBOSA	VINCI	LIMA	۱
-------------	---------	-------	------	---

Pós-Tratamento de efluente de reator anaeróbio em sistema seqüencial constituído de ozonização em processo biológico aeróbio.

ANA BEATRIZ BARBOSA VINCI LIMA

Pós-Tratamento de efluente de reator anaeróbio em sistema seqüencial constituído de ozonização em processo biológico aeróbio.

Dissertação apresentada ao Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos para obtenção do titulo de Mestre em Hidráulica e Saneamento

Orientador: Professor Doutor Luiz Antonio Daniel

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira ANA BEATRIZ BARBOSA VINCI LIMA

Dissertação defendida e julgada em 22-09-2006 perame a Comissão Julgadora:

Prof. Dr. LUIZ ANTONIO DANIEL (Orientador)

(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Prof. Associado MARCELO ZAIAT

(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Prof. Associado JOSÉ EUCLIDES STIPP PATERNIANI

(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Profa. Titular MARIA DO CARMO CALIJURI Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em

Sprovade

APROVANO

Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e Presidente da Comissão de Pós-Graduação

DEDICO ESTE TRABALHO,

A Jandira de Oliveira Barbosa, minha mãe, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho e durante toda minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Luiz Antonio Daniel pela orientação, confiança e amizade dispensada durante o desenvolvimento desta pesquisa.

A minha família que foi de fundamental importância na minha formação.

Aos meus irmãos, João Marcio Barbosa Vinci Lima e Luiz Guilherme Barbosa Vinci Lima pela amizade e valiosa ajuda pessoal e profissional.

A Cristina P. Butkweiez por ser de fundamental importância para que este trabalho viesse a ser realizado.

Ao professor José Roberto Campos por todas as palavras de incentivo mesmo nos momentos mais difíceis. Aos valiosos conselhos que serão base da minha vida pessoal e profissional.

Ao professor Marcelo Zaiat e Marco Antonio P. Reali pela colaboração, auxilio e sugestões durante todo mestrado.

Aos técnicos do Laboratório de Saneamento Paulo, Júlio, Cidinha e Juliana pelo auxílio nas análises de laboratório.

Aos funcionários da EESC-USP Eloiza P. Gianotti Roberto Bérgamo, Sá, Rose e Pavi.

À Aline C. Franchin, pela amizade, pelos almoços, pelas conversas, por estar sempre presente na minha vida ao longo destes seis anos de amizade.

À Roberta S. Bonini pelas risadas, pelos conselhos, por me fazer acreditar em mim, por ser minha mãezinha, por ter se tornado uma amiga para vida inteira.

Ao Luiz Sergio V. do Nascimento por de forma integral ter feito parte desta pesquisa, pelas correções de português, pelas ajudas nas apresentações e pelos bons conselhos.

Ao Luiz Felipe de O. Lima pela amizade e paciência.

Aos amigos que se fizeram presentes em todo mestrado: a Republica Rapadura, Marcelinho, Isaura, Claudinha, Maia, Eugênio, Marcelão, Leitão, Anderson, Ricardo, Piauí, Preto, Gustavão; A amigas de Rio Claro que de alguma forma sempre se fazem presentes na minha vida, Camila, Natália, Milena e Andréinha.

Ao meu amor, Alexis P. Campos pelo incentivo e pela atenção dispensada na fase final deste trabalho.

À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso e mestrado.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (Processo 04/05152-4) pela bolsa de pesquisa e auxílio à pesquisa.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

L	ISTA I	DE FIGURAS	III
L	ISTA I	DE TABELAS	VI
L	ISTA I	DE ABREVEATURAS E SIGLAS	VII
L	ISTA I	DE SÍMBOLOS	VIII
R	ESUM	0	IX
4 .	BSTRA	CT	X
1	INT	RODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2	OB	JETIVOS	4
	2.1	Objetivo Geral	4
	2.2	Objetivos Específicos	4
3	RE	VISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
	3.1	Processo Anaeróbio	5
	3.2	Tipos de Reatores Anaeróbios	6
	3.2.	1 Aplicabilidade dos Reatores UASB	9
	3.3	Processo Aeróbio	11
	3.3.	1 Remoção de Matéria Carbonáceo	11
	3.3.	2 Remoção da matéria nitrogenada	12
	3.3.	Tipos de Reatores Aeróbios	15
	3.3.	4 Aplicabilidade dos Biofiltros Aerados Submersos	19
	3.4	Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios	24
	3.4.	1 Oxidação com Ozônio	24
	3.4.	Potencialidades do Sistema Combinado: Ozônio/ Carvão Ativado	27
	3.5	Análise Critica dos Trabalhos Consultados	27
4	MA	TERIAL E MÉTODOS	29

	4.1 Descrição da Unidade Experimental						
		•					
	4.2	Considerações Gerais	30				
	4.3	Descrição do Procedimento e Operação da Unidade Experimental	31				
	4.4	Monitoramento	32				
	4.4.1	Descrição dos Ensaios com Ozônio	32				
	4.4.2	Análise e Exames	36				
5	RES	ULTADOS E DICUSSÕES	37				
	5.1	DQO	37				
	5.2	NTK	40				
	5.3	Nitrato	44				
	5.4	Nitrito	47				
	5.5	pH	49				
	5.6	Alcalinidade	52				
	5.7	Fosfato	54				
	5.8	Temperatura	56				
	5.9	Coliformes Totais e Escherichia Coli	58				
	5.10	Análise dos Resultados Obtidos	61				
6	CON	NCLUSÕES	66				
7	SUG	EESTÕES	68				
8	REF	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69				
9	ANF	EXOS	. 75				

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama esquemático da Digestão Anaeróbia.	6
Figura 2: Meio suporte já cortado.	23
Figura 3: Esquema com dimensões da coluna e fotografia da unidade piloto	30
Figura 4: Esquema Geral do Sistema	31
Figura 6: Variação da Concentração de DQO no Sistema	38
Figura 7: Variação da Concentração de DQO no Sistema Ozonizado	38
Figura 8: Variação da Concentração de DQO no Sistema não Ozonizado	39
Figura 9: Variação da Eficiência de Remoção de DQO no sistema	40
Figura 10: Variação da Concentração de NTK no Sistema	41
Figura 11: Valores da Concentração de NTK na Entrada	42
Figura 12: Variação da Concentração de NTK no Sistema Ozonizado	43
Figura 13: Variação da Concentração de NTK no Sistema Não Ozonizado	43
Figura 14: Variação da concentração de Nitrato no Sistema	45
Figura 15: Variação da concentração de Nitrato no Sistema Ozonizado	46
Figura 16: Variação da concentração de Nitrato no Sistema Não Ozonizado	46
Figura 17: Variação da concentração de Nitrito durante a operação do sistema	48
Figura 18: Variação da Concentração de Nitrito no Sistema Ozonizado	48
Figura 19: Variação da Concentração de Nitrito no Sistema Não Ozonizado	49
Figura 20: Variação do pH durante a operação do sistema.	50
Figura 21: Variação do pH durante no Sistema Ozonizado	51
Figura 22: Variação do pH no Sistema não Ozonizado	51
Figura 23: Variação da Alcalinidade (mg/l CaCO ₃) no Sistema	53

Figura 24: Variação da Alcalinidade (mg/l CaCO ₃) no Sistema Ozonizado
Figura 25: Variação da Alcalinidade (mg/l CaCO ₃) no Sistema Não Ozonizado 54
Figura 26: Variação da concentração de Fosfato no Sistema. 55
Figura 27: Variação da concentração de Fosfato no Sistema Ozonizado
Figura 28: Variação da concentração de Fosfato no Sistema Não Ozonizado
Figura 29: Variação da Temperatura no Sistema
Figura 30: Variação da Temperatura durante no Sistema Ozonizado
Figura 31: Variação da Temperatura no Sistema Não Ozonizado
Figura 32: Concentração de Coliformes Totais nas amostras
Figura 33: Concentração de <i>Escherichia Coli</i> nas amostras. 60
Figura 34: Correlação entre as Formas de Nitrogênio encontradas no Bioflitro CAG
Ozonizado 61
Figura 35: Correlação entre as Formas de Nitrogênio encontradas no Bioflitro CAG Não
Ozonizado 61
Figura 36: Correlação entre as Formas de Nitrogênio encontradas no Bioflitro Anéis
Ozonizado 62
Figura 37: Correlação entre as Formas de Nitrogênio encontradas no Bioflitro Anéis
Não Ozonizado
Figura 38: Relação entre o Consumo de Alcalinidade e a Queda de pH para os Bioflitros
preenchidos com CAG Ozonizado
Figura 39: Relação entre o Consumo de Alcalinidade e a Queda de pH para os Bioflitros
preenchidos com CAG Não Ozonizado
Figura 40: Relação entre o Consumo de Alcalinidade e a Queda de pH para os Bioflitros
preenchidos com Anéis Ozonizado

Figura	41	: R	elação	entre	o	Consumo	de	Alcalinidade	e	a Queda	de	pН	para	os
Bioflit	os p	oreei	nchidos	com A	٩n٥	éis Não Oz	oni	zado						65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Experiências com Reatores UASB tratando Esgoto Doméstico	9
Tabela 2: Resultados da aplicação de ozônio em efluentes de reatores UASB	. 25
Tabela 3: Variáveis físicas, químicas e biológicas utilizadas no monitoramento	dos
filtros biológicos.	. 36
Tabela 4: Eficiência de Remoção de DQO nas entradas e saídas do sistema	. 40
Tabela 5: Valores Médios das Concentrações de NTK analisadas.	. 41
Tabela 6: Valores Médios de Eficiência para Remoção de NTK nos Filtros	. 44
Tabela 7: Valores Médios das Concentrações de Nitrato	. 45
Tabela 8: Valores Médios da Concentração de Nitrito no Sistema	. 47
Tabela 9: Concentração de Coliformes Totais nas amostras	. 58
Tabela 10: Concentração de <i>Escherichia Coli</i> nas amostras	. 59
Tabela 11: Valores de Concentração de DQO (mg/l)	. 76
Tabela 12: Valores da Concentração de Alcalinidade (mg/l)	. 77
Tabela 13: Valores de Concentração de Fosfato (mg/l)	. 78
Tabela 14: Valores de Concentração de Nitrato (mg/l)	. 79
Tabela 15: Valores de Concentração de Nitrito (mg/l)	. 80
Tabela 16: Valores de Concentração de NTK (mg/l)	. 81
Tabela 17: Valores de pH	. 82
Tabela 18: Valores da Temperatura (°C)	. 83

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental

BF - Biofiltro Aerado Submerso

CAG-Carvão Ativado Granular

COV-Carga Orgânica Volumétrica

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO₅ – Demanda bioquímica de oxigênio de 5 dias e 20 °C

DQO – Demanda química de oxigênio

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

EGSB – Reator de Manta de Lodo Granular Expandido

N amon. – Nitrogênio amoniacal

NTK – Nitrogênio total Kjeldahl

N-Org. - Nitrogênio Orgânico

O.D. – Oxigênio dissolvido

PNAD – Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios

PROSAB - Programa de Pesquisa em Saneamento Básico

 $Q - Vazão (m^3/d)$

SS - Sólidos Suspensos

T – Temperatura média no meio líquido (°C)

TDH – Tempo de detenção hidráulica

Oc – Tempo de Retenção Celular

UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente

e Manta de Lodo)

LISTA DE SÍMBOLOS

 $H_2O - \acute{A}gua$

H₂S – Ácido Sulfidrico

KI-Iodeto de Potássio

N – Nitrogênio

N₂O-Dióxido de Nitrogênio

NO – Óxido de Nitrogênio

NH₄⁺ - Íon amônio

N-NO₂ - Nitrito

N-NO₃ - Nitrato

NH₃ - Gás Amoníaco

O₃ - Ozônio

OH - Íons Hidroxila

P – Fósforo

pH – Potencial Hidrogeniônico

P tot – Fósforo total

ix

RESUMO

LIMA, A.B.B.V. Pós-Tratamento de Efluente de Reator Anaeróbio em Sistema Sequencial

constituído de Ozonização em Processo Biológico Aeróbio. São Carlos. 2006. 91 f. Dissertação

(Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo.

O pós-tratamento apresenta-se como uma forma de adequar o efluente de reatores anaeróbios

aos requisitos da legislação ambiental e propiciar a proteção dos corpos receptores. O trabalho

foi desenvolvido com a finalidade de avaliar a viabilidade técnica da utilização do processo de

ozonização quando aplicado a um sistema combinado composto por reator UASB seguido por

biofiltro aerado submerso. No sistema foi avaliada a operação de quatro biofiltros, dois com

carvão ativado e dois com anéis de polietileno. Para verificar a influência da oxidação com

ozônio na biodegrabilidade somente um dos biofiltros preenchidos por cada material suporte

recebeu efluente ozonizado. Os menores valores de Concentração de DQO foram encontrados

nos Filtros Preenchidos com Carvão Ativado Granular, com valores de até 14,00 mg/l., para os

dois tipos de afluentes, ozonizado e não-ozonizado. Contudo, considerando eficiência de

remoção de DQO para todo período de operação os biofiltros preenchidos com anéis de

polietileno se mostraram mais eficazes, com eficiência de até 80%.

Os resultados evidenciaram a ocorrência de nitrificação em todos os sistemas, uma vez que

houve consumo de NTK e de Alcalinidade, com queda de pH; produção de Nitrato.

Palavras-chave: Pós-tratamento; Ozonização; Biofiltro Aerado Submerso; Esgoto

sanitário.

X

ABSTRACT

LIMA, A.B.B.V. Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor effluent of post-treatment using

oxidation with ozone and submerged aerated biofilter. São Carlos. 2006. 91 f. Dissertação

(Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

The post-treatment is presented as an alternative to adjust the effluent of anaerobic reactors to

the requirements of the Brazilian environmental legislation. The work was developed with the

purpose to evaluate the viability of the use of the ozonization process when applied to a system

composed by a reactor UASB followed by submerged aerated biofilter. In the system the

operation of four biofilters was evaluated, two fillet with granular activated carbon (GAC) and

two with polyethylene rings. To check the influence of the oxidation with ozone in

biodegradability, only one of the biofilter with each support material received ozonized effluent.

The lowest values of DQO Concentration had been found in the Filters with GAC, with values

of up to 14,00 mg/l., for the two types, ozonized and not-ozonized. However, considering the

DQO removal efficiency for all operation periods the biofilters with polyethylene rings were

more efficient, with efficiency of up to 80%.

The results had evidenced the occurrence of nitrification in all the systems, a time that had NTK

and Alkalinity consumption, with fall of pH and Nitrate production.

Key-Word: Post-treatment; oxidation; submerged aerated biofilter; domestic wastewater.

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A análise da evolução dos níveis de cobertura dos serviços de saneamento no Brasil revela que houve melhorias sensíveis no atendimento à população, sobretudo urbana. Por outro lado, constatam-se, ainda, déficits significativos, que refletem o padrão desigual de crescimento trilhado pela economia do país nas últimas décadas.

Atualmente, o principal déficit do setor de saneamento está na área de esgotamento sanitário, mais especificamente no que tange ao tratamento dos esgotos. Segundo dados do PNAD/04, cerca de 50% do esgoto sanitário produzido no Brasil são coletados em rede pública, sendo que, destes, apenas 32% são tratados, ou seja, aproximadamente 16% dos esgotos produzidos. Catorze por cento da população urbana contam atualmente com tanques sépticos, solução melhor do que as fossas rudimentares, cuja segurança depende das condições de manutenção e operação. Nas áreas rurais é significativa a cobertura com tanques sépticos (IBGE, 2004).

Diante destes números, aliado ao quadro epidemiológico e ao perfil sócio-econômico das comunidades brasileiras, constata-se a necessidade por sistemas simplificados de tratamento dos esgotos. Estes sistemas devem conjugar uma série de requisitos (baixo custo de implantação, simplicidade operacional, de manutenção e de controle, baixo requisitos de área,...).

A investigação de novas tecnologias que possibilitem soluções eficientes e de reduzido custo para minorar a poluição hídrica oriunda dos lançamentos de esgotos *in natura* pode ser considerada prioritária para preservação do meio ambiente. Os processos de tratamento que

cumprem esta condição tem sido objeto de pesquisas durante os últimos anos, sendo a aplicação de processos biológicos quase sempre a melhor alternativa.

Embora não exista uma solução que atenda integralmente a todos estes requisitos, existem várias alternativas que atendem, em maior ou menor grau, aos principais requisitos que devem ser observados num estudo técnico-econômico de escolha de alternativas. Entende-se que, atualmente, no Brasil, os sistemas anaeróbios encontram grande aplicabilidade.

As diversas características favoráveis destes sistemas, como o baixo custo, simplicidade operacional e baixa produção de sólidos, aliadas às condições ambientais no Brasil, onde há a predominância de elevadas temperaturas, têm contribuído para a colocação dos sistemas anaeróbios de tratamento de esgotos em posição de destaque, particularmente os Reatores de Manta de Lodo (Reatores UASB-Upflow Anaerobic Sludge Blanket).

Em que pesem suas grandes vantagens, os reatores anaeróbios dificilmente produzem efluente que atenda aos padrões estabelecidos pelas legislações ambientais estaduais e federais e pela Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº. 357 de 17 de setembro de 2005. Torna-se de grande importância, portanto, o pós-tratamento dos efluentes dos reatores anaeróbios.

A inclusão desta etapa no sistema de tratamento objetiva o refinamento, não só da qualidade microbiológica dos efluentes face aos riscos de saúde pública e limitações de utilização desses na agricultura, como também da qualidade em termos de concentração de matéria orgânica e nutrientes, em função dos danos ambientais provocados pelas descargas remanescentes destes constituintes nos corpos receptores.

Segundo Chernicharo (2001), nos sistemas anaeróbios verifica-se que a maior parte do material orgânico biodegradável presente no despejo é convertida em biogás (cerca de 70 a 90%), que é removido da fase líquida e deixa o reator na forma gasosa. Já nos sistemas aeróbios, ocorre somente cerca de 40 a 50% de degradação biológica, com a consequente conversão em CO₂. Verifica-se uma enorme incorporação de matéria orgânica, como biomassa microbiana (cerca de 50 a 60%), que vem a se constituir no lodo excedente do sistema.

Face ao exposto, a presente pesquisa aplicou pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio (UASB) no tratamento de esgoto sanitário pelo uso de oxidação com ozônio, seguido de tratamento biológico aeróbio em reator de leito fixo preenchido com carvão ativado ou anéis de polietileno com intuito de remover a matéria orgânica remanescente dos reatores anaeróbios e promover nitrificação.

Esperava-se que ozônio modificasse as moléculas orgânicas mais complexas, tornando-as subprodutos disponíveis para utilização pela comunidade de bactérias que se desenvolvem no leito dos reatores, ou seja, promovesse o aumento da biodegrabilidade.

Foi dada continuidade à pesquisa desenvolvida por Gadotti (2003) com o objetivo verificar a influência da escala do sistema de tratamento e do meio suporte, na eficiência do póstratamento.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta pesquisa foi verificar a eficiência na remoção de matéria orgânica, em termos de DQO e da ocorrência de nitrificação em um sistema de pós-tratamento constituído de oxidação com ozônio seguida de biofiltros aerados submersos com leitos preenchidos de com carvão ativado ou anéis de polietileno através da variação das condições operacionais.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- Comparar a eficiência de remoção da matéria orgânica, em termos de DQO e a ocorrência de nitrificação no sistema de pós-tratamento em cada unidade de tratamento;
- Verificar a eficiência do ozônio na oxidação da matéria orgânica e na desinfecção quando aplicado como pré-tratamento;
- Comparação entre meios suporte: Carvão Ativado Granular (CAG) e Anéis de Poliuretano.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processo Anaeróbio

A digestão anaeróbia é um processo fermentativo que tem como finalidade a remoção de matéria orgânica e a formação de biogás, portanto é uma alternativa atraente para diversos casos de esgoto industrial e esgoto sanitário. No entanto, uma das dificuldades encontradas inicialmente era o desconhecimento dos fatores que influenciavam a digestão anaeróbia.

O processo de digestão anaeróbia pode ser dividido em quatro fases bem características: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Uma via alternativa pode ocorrer, quando na presença de sulfato, chamada de sulfetogênese.

Na etapa de hidrólise, as bactérias fermentativas hidrolíticas excretam enzimas para provocar a conversão de materiais particulados complexos em substâncias dissolvidas (reações extracelulares). Na acidogênese, as bactérias fermentativas acidogênicas metabolizam as substâncias oriundas da etapa anterior até produtos mais simples, tais como ácidos graxos, hidrogênio, gás carbônico, amônia etc. A fase de acetogênese, que ocorre em seguida, consiste na metabolização de alguns produtos da etapa anterior pelo grupo de bactérias acetogênicas, obtendo-se acetato, dióxido de carbono e hidrogênio. Esses últimos produtos serão utilizados na metanogênese, evidentemente pelas bactérias metanogênicas, para formação do principal produto da digestão anaeróbia, que é o gás metano, CH₄, além de CO₂ e H₂O. Uma outra etapa que pode ocorrer quando da presença de sulfatos é a sulfetogênese, ou seja, formação de H₂S no

meio, fruto da atuação das bactérias redutoras de sulfato que competem com as metanogênicas pelo mesmo substrato, o acetato.

Na Figura 1 pode-se observar a sequência metabólica e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.

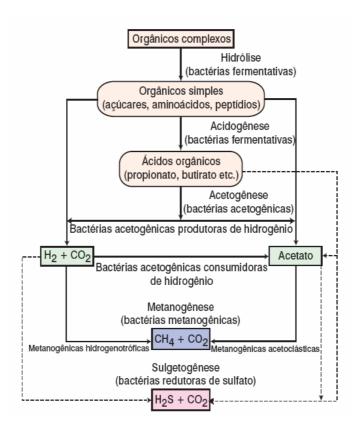


Figura 1: Diagrama esquemático da Digestão Anaeróbia.

Fonte: Adaptado de Chernicharo, 1998.

3.2 Tipos de Reatores Anaeróbios

Os reatores anaeróbios são divididos em de baixa e alta Taxa. Dentre os reatores anaeróbios podem ser citados:

 Tanque séptico: É uma unidade que consiste em tanque fechado onde ocorre a sedimentação, digestão anaeróbia e adensamento de lodo. Há uma boa remoção de sólidos sedimentáveis, porém o efluente ainda contém DBO elevada e patogênicos. Normalmente, são unidades pequenas para até 50 casas ou para edifícios tipo escola e hospital. O tempo de residência é, em geral, da ordem de um dia.

- Tanque Imhoff: É um tanque desenvolvido em dois compartimentos. Na câmara superior ocorre a sedimentação enquanto que na câmara inferior os sólidos retidos sofrem digestão anaeróbia. O tempo de residência do líquido é em torno de algumas horas, o lodo é removido em geral no período de 20-30 dias. Unidade de tratamento para pequenas comunidades, simples construção e manutenção.
- Lagoa Anaeróbia: Unidade de tratamento geralmente integrante de um sistema de lagoas em série, do tipo lagoas anaeróbias, facultativas e de maturação. O tempo de detenção em lagoas anaeróbias (2 a 5 dias) é, em geral, mais longo do que em sistemas de tratamento primário e, portanto a eficiência de remoção da DBO pode ser mais elevada. Apesar da operação das lagoas ser considerada simples, o aspecto de manutenção das mesmas não deve ser desconsiderado.
- Filtro Anaeróbio: É um reator de fluxo ascendente provido ou não de sistema de recirculação do efluente que contém, no seu interior, meio suporte (normalmente de material inerte de elevada área específica) para o crescimento da biomassa aderida à superfície. A matéria orgânica é estabilizada através da ação de microrganismos retidos nos interstícios ou aderidos ao material suporte formando o biofilme. O reator de leito fixo descendente é a versão do filtro anaeróbio concebida para minimizar problemas de colmatação e entupimento do leito. Não é possível controlar o tempo de detenção celular dos filtros anaeróbios de fluxo ascendente ou descendente já que não há como aumentar a taxa de detenção ou retirada de sólidos do reator durante sua operação em condições normais (SILVA 1993). Esses reatores apresentam graus mais baixos de contato entre os despejos e a biomassa, mas são mais resistentes a sobrecargas hidráulicas.

- Reator de Leito Fluidizado: Contém um meio suporte para o crescimento aderido (geralmente este meio suporte é areia) que é mantido fluidizado graças à velocidade de escoamento ascensional imposta do líquido em seu interior. Os reatores de leito fluidizado possuem dispositivos especiais para o controle do biofilme, taxas de recirculação muito altas e que representam grande ônus sendo somente razoáveis para despejos diluídos como é o caso dos esgotos domésticos, e estruturas de biomassa prejudicadas por grandes quantidades de sólidos em suspensão no afluente. Neste tipo de reator, devido à velocidade elevada, é difícil a existência de organismos livres.
- Reator de Leito Expandido: Neste reator o despejo flui de modo ascendente através de um leito de partículas em suspensão que serve de suporte para os microrganismos. É similar ao reator de leito fluidizado, sendo que a principal diferença entre ambos está na taxa de expansão do meio suporte. O tempo de detenção celular neste reator é muito maior que o tempo de detenção hidráulica. O principal problema é devido ao alto consumo de energia para manter o leito expandido; na falta de energia há o problema para o reinício da operação devido à compactação do leito.
- Reator Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB): O reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo é uma unidade de fluxo ascendente que possibilita o transporte das águas residuárias através de uma região que apresenta elevada concentração de microrganismos anaeróbios. Esse reator ofereceu condições para que uma grande quantidade de lodo biológico fique retida em seu interior em decorrência das características hidráulicas de escoamento e também da natureza desse lodo. O UASB não contém nenhum tipo de material suporte; ao invés disso, possui na parte superior um dispositivo destinado à sedimentação de sólidos e à separação das fases sólida-líquida-gasosa. Esse dispositivo é de fundamental importância, pois é responsável pelo retorno de lodo e conseqüentemente pela garantia do alto tempo de

detenção celular do processo. O reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) será enfocado mais detalhadamente no item a seguir.

• Reator de Manta de Lodo Granular Expandido (EGSB): esse reator é uma modificação do UASB, difere deste último devido a maior velocidade ascensional do fluxo segundo resultando na expansão do leito do lodo granulado. Esse aumento na velocidade pode ser obtido através de um aumento na relação altura/diâmetro ou pela recirculação do efluente.

3.2.1 Aplicabilidade dos Reatores UASB

O reator UASB, traduzido como reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo, foi desenvolvido da década de 70 na Universidade Wageningen-Holanda por Lettinga e seus colaboradores. A principal peculiaridade desse tipo de reator é a ausência de material de enchimento. Desta forma, os microrganismos são fixados por meio de auto-adesão, formando flocos ou grânulos densos suspensos, que se dispõem em camadas de lodo a partir do fundo do reator.

No entanto, o efluente desse tipo de reator necessita tratamento complementar para que seja possível remover a matéria orgânica remanescente, nutrientes e patogênicos.

Sua utilização para o tratamento de esgotos domésticos já é uma realidade, com diversas experiências bem sucedidas. Na Tabela 1 algumas destas experiências podem ser observadas.

Tabela 1: Experiências com Reatores UASB tratando Esgoto Doméstico.

Tabela 1. Experiencias com Reatores CASB tratando Esgoto Bomestico.							
COV (kg.DQO/m³. dia)	E _{DQO} (%)	TDH (h)	Temperatura (°C)	Fonte			
0,14 a 0,23	38-70	5,3 a 9,5	17,2 a 21,7	Gomes e Aisse, 1985			
0,5 a 1,5	-	5 a 7	24,0	Rodrigues, 1984			
1,0	55-85	14 a 17	13-20	Lettinga <i>et al</i> ., 1983			
0,5 a 4,4	20-85	2,5 a 29,5	14-20	Bollmann e Aisse, 1989			
0,82	65	4,0	35,0	Vieira, 1984			
9,0	62	3,0	24 a 26	Van Haandel e Lettinga, 1994			
2,8	67	7,2	24 a 26	Van Haandel e Lettinga, 1994			

Fonte: Adaptado de Aisse, M.M. et al. (2000).

Torres & Foresti (2001) operaram um reator UASB com tempo de detenção hidráulica de 6 h e vazão de 29 L/h e atingiram eficiências de remoção de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e de SS (Sólidos Suspensos) da ordem de 71 e 62%, respectivamente. Os autores também verificaram quase completa amonificação das formas de nitrogênio presentes no efluente (98%). Florêncio *et al.* (2001) operaram um reator UASB (V = 810 m³) no tratamento de esgoto doméstico, durante um período de 30 meses. Os resultados indicaram uma remoção média de 80% de DQO para tempos de detenção hidráulica entre 8,8 e 9,7 h. Os autores destacam a importância da manutenção regular, limpeza e remoção da caixa de areia, camada de escuma e idade do lodo como parâmetros de operação do reator.

Halalsheh *et al.* (2005) estudaram o comportamento de um reator UASB de 96 m³ no tratamento de esgoto com DQO elevada (DQO = 1531 mg/L) durante 2,5 anos. O reator foi operado em duas fases. Inicialmente os autores aplicaram uma taxa de carga de 3,6 a 5,0 kg DQO/m³ e posteriormente uma taxa de 2,9 a 4,6 kg DQO/m³. Os resultados mostram uma remoção média de 51% de DQO para a primeira fase e 62% para a segunda. Os autores afirmam ainda que não houve variação das taxas de remoção com a temperatura.

Versiani *et al.* (2005) operou um reator UASB, submetido a diferentes condições operacionais e aplicado ao tratamento de esgotos tipicamente domésticos. A unidade foi operada e monitorada por um período de 270 dias delineados em quatro fases operacionais segundo os seguintes tempos de detenção hidráulica: 9, 7, 5 e 3 horas. Verificou-se que a Fase III (TDH 5 horas) foi a que apresentou melhor desempenho somente em termos de eficiência média de remoção de DQO (81%) e SST (89%), em relação às Fases I (TDH 9 horas) e II (TDH 7 horas); e em termos de DBO (80%), melhor desempenho em relação à Fase IV (TDH 3 horas). Observou-se índice de 100% de atendimento ao padrão de lançamento de 60mg/L de DBO e de SST, em ambos os casos e fases, com exceção do valor efluente de DBO da Fase I.

Face ao exposto é possível observar que a função do Reator UASB nas configurações apresentadas pelos autores, é remover parcela significativa da matéria orgânica do afluente, para que o processo de nitrificação possa ocorrer no reator aeróbio com melhor eficiência e menor gasto de energia.

3.3 Processo Aeróbio

3.3.1 Remoção de Matéria Carbonáceo

Nos processos aeróbios de tratamento de efluentes são empregados microrganismos que para biooxidar a matéria orgânica que utilizam o oxigênio molecular, O₂, como receptor de elétrons. Normalmente há um consórcio de microrganismos atuando conjuntamente nos processos de estabilização da matéria orgânica. A microfauna é composta por protozoários, fungos, leveduras, micrometazoários e sem dúvida a maioria é composta por bactérias.

Na degradação de águas residuárias por processos aeróbios, parte da matéria orgânica é oxidada a produtos finais para produzir energia para os processos vitais, tais como, locomoção e síntese de novas células; outra parte é convertida em novas células, que na ausência de matéria orgânica passam a metabolizar suas reservas celulares (respiração endógena) para obter energia, transformando-se nos produtos finais CO₂, H₂O entre outros.

Os sistemas aeróbios tiveram grande avanço com o desenvolvimento dos sistemas de lodos ativados e filtros biológicos. Vários pesquisadores fizeram contribuições importantes, melhorando o desempenho dos sistemas e sua estabilidade operacional bem como oferecendo opções para o tratamento de diversos tipos de efluentes domésticos e industriais.

Os microrganismos que têm importância nos processos de tratamento de esgotos aeróbios necessitam, além de energia e fonte de carbono para a síntese celular, de alguns elementos inorgânicos tais como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, além de outros micronutrientes minerais. Sua nutrição pode ser autotrófica ou heterotrófica, dependendo da sua fonte de alimento e de seus processos vitais.

Os microrganismos heterotróficos são mais importantes porque utilizam a matéria orgânica como fonte de energia e como fonte de carbono para a síntese, estabilizando-a. Dentre esses microrganismos se destacam: bactérias (*Zooglea, Aerobacter, Pseudomas*), protozoários (*Vorticella, Paramecium, Colpoda*) e vermes (*Rotíferos e Nematóides*). Já os microrganismos autotróficos oxidam a matéria inorgânica em busca de energia, tendo como fonte de carbono o dióxido de carbono.

Segundo VON SPERLING (1996), as reações aeróbias para a estabilização da matéria carbonácea de uma maneira simplificada e desprezando mecanismos intermediários, comportam-se em uma seqüência na qual predominam os seguintes principais mecanismos: predominância da síntese (anabolismo) e predominância da respiração endógena (catabolismo).

3.3.2 Remoção da matéria nitrogenada

Nas águas residuárias, os compostos nitrogenados mais encontrados são geralmente: nitrogênio orgânico (N-Org.), nitrogênio amoniacal (íon amônio: NH_4^+ + gás amoníaco: NH_3), nitrito (N- NO_3^-) e nitrato (N- NO_3^-).

A remoção do nitrogênio do meio líquido por via biológica, ocorre através da nitrificação dos compostos nitrogenados amonificados, através de processo aeróbio e, posteriormente, através da desnitrificação, que ocorre em ambiente livre de oxigênio dissolvido (anóxico) através de um processo enzimático, resultando em produtos gasosos que são liberados da fase líquida.

Amonificação

Para que o N-orgânico seja transformado em N-NO₃-, é necessário que ele seja antes transformado em N-amoniacal (NH₄⁺ + NH₃), a partir de substâncias protéicas, açúcares aminados, fosfatídeos, etc., ou através da endogenia de microrganismos, envolvendo reações enzimáticas. Esse processo é denominado amonificação devido à liberação de amônia da matéria orgânica. Muitas vezes, este processo enzimático de transformação do N-org em N-amon pode ocorrer nas próprias redes coletoras de esgoto, em sistemas com tratamento primário, ou em reatores anaeróbios, nos quais a grande maioria dos compostos nitrogenados presentes no esgoto é convertida a NH₃ e NH₄⁺.

O processo de amonificação depende da conta à parcela de N-org. presente nas águas residuárias. Metcalf & Eddy (1991), afirmam que quando se trata de esgotos sanitários, a amonificação é praticamente sempre a etapa limitante do processo de nitrificação. O N-

amoniacal produzido poderá ser metabolizado por microrganismos heterótrofos, oxidado por autótrofos, ou ainda, estar participando de compostos intermediários.

Nitrificação

A nitrificação é a conversão biológica do nitrogênio, por meio de bactérias autotróficas e heterotróficas, da forma de nitrogênio amoniacal para nitrato (com nitrito como intermediário), em presença de O.D. (oxigênio dissolvido), ou seja, em ambiente aeróbio (METCALF & EDDY, 1991). A maioria das bactérias nitrificantes conhecida é autótrofa, pois utiliza dióxido de carbono como fonte de carbono. É valido observar que a nitrificação pelas bactérias nitrificantes autótrofas é considerada mais significativa que a realizada por bactérias heterótrofas. Entretanto, a velocidade de crescimento das autótrofas é mais baixa que a das heterótrofas; ademais as autótrofas são mais sensíveis a baixas concentrações de Oxigênio Dissolvido.

As etapas de nitrificação, em que o N-Amon é oxidado a nitrito e nitratação, na qual o nitrito é oxidado a nitrato, podem ser descritas pelas representações 11 e 22.

$$NH_4^+ + 1,5O_2 \xrightarrow{Microrganismos} NO_2^- + H_2O + 2H^+ \Delta G^{\circ} = -51,8 \text{ kcal}$$
 (1)

$$NO_2^- + 0.5O_2 \xrightarrow{Microrganismos} NO_3^- \Delta G^{\circ} = -20.1 \text{ kcal}$$
 (2)

Devido ao baixo rendimento energético das reações de oxidação, os organismos nitrificantes crescem lentamente, com baixo rendimento celular. Para levar N-Amon a NO₃-, faz-se necessário que o tempo de retenção celular seja suficientemente alto para permitir o desenvolvimento dos microrganismos e garantir a permanência da biomassa nitrificante no reator.

Quando se utiliza processo combinado anaeróbio/aeróbio, a nitrificação é facilitada devido a pouca quantidade de matéria orgânica presente no reator aeróbio após ter sido oxidada pelo processo anaeróbio precedente. Com isso, o consumo de oxigênio para a remoção de matéria

orgânica é reduzido, bem como o tempo de detenção necessário para completar o processo de nitrificação, pois, para os autótrofos (nitrificantes), há maior disponibilidade de oxigênio, que é na maioria das vezes o composto limitante na nitrificação.

O processo de nitrificação é beneficiado em sistemas biológicos de crescimento aderido a material suporte, pois a velocidade de crescimento das populações autotróficas é lenta quando comparada à velocidade de crescimento das heterótrofas que habitam o mesmo sistema.

Com a imobilização da biomassa nitrificante no interior do reator, promove-se maior possibilidade de contato por tempo suficiente entre as nitrificantes e o N-amon, especialmente em sistemas combinados anaeróbio/aeróbio, em que os compostos nitrogenados já se encontram praticamente completamente amonificados na entrada do reator aeróbio.

• Desnitrificação

É na etapa de desnitrificação biológica que ocorre a efetiva remoção biológica de nitrogênio, em ambiente anóxico, caracterizado pela utilização do nitrogênio inorgânico nas formas de nitrito e nitrato e sua conversão para as formas mais reduzidas, como N₂O, NO e N₂. O processo é desenvolvido por uma variedade de microrganismos heterótrofos facultativos os quais podem utilizar nitrato ao invés de oxigênio com aceptor final de elétrons. Entretanto, a redução dissimilatória do nitrato a nitrogênio amoniacal, na forma do íon amônio (NH₄⁺), pode ocorrer no mesmo habitat no qual ocorre a desnitrificação e, até mesmo, gerar competição pelo NO₃⁻.

A desnitrificação ocorre em duas etapas: na primeira o nitrato é reduzido para nitrito e, na segunda ocorre à redução do nitrito a nitrogênio gasoso, reações apresentadas na representação 33.

$$NO_3^- \to NO_2^- \to NO \to N_2O \to N_2$$
 (3)

O ultimo passo para a remoção do nitrogênio por vias biológicas, é a desnitrificação e, portanto, em sistemas combinados, esse processo pode ser prejudicado pela ausência de fonte de carbono para as bactérias desnitrificantes, pois a quase totalidade do carbono afluente ao sistema é removida nas etapas anteriores à desnitrificação.

Nestes sistemas combinados para tratamento terciário, pode se fazer necessária à introdução de fonte externa de carbono para a desnitrificação. Existem diversas fontes externas de carbono que podem ser utilizadas para a desnitrificação, no entanto, deve-se dar preferência a fontes de baixo, ou nenhum custo, como o próprio esgoto, ou o gás metano produzido nos reatores anaeróbios.

3.3.3 Tipos de Reatores Aeróbios

Os processos de tratamento aeróbio são divididos em (VON SPERLING, 1996):

- Processos com Crescimento Suspenso: São processos de tratamento biológico nos
 quais os microrganismos, responsáveis pela conversão da matéria orgânica ou outros
 constituintes das águas residuárias a gases e tecido celular, são mantidos em suspensão
 dentro do líquido (sem nenhuma estrutura de sustentação).
- Processos com Crescimento Aderido: São processos de tratamento biológico nos quais os microrganismos, responsáveis pela conversão da matéria orgânica ou outros constituintes das águas residuárias a gases e tecido celular, estão aderidos a um meio suporte que pode ser de material sólido natural (pedras, areia, solo) ou material artificial (plástico, cerâmico). Processos de tratamento de crescimento aderido também são conhecidos como Processos de Leito Fixo.

3.3.3.1 Reatores com crescimento aderido

Dentre os reatores com crescimento aderido podem ser citados:

 Filtro biológico: Os filtros biológicos consistem de um leito de material altamente permeável, nos quais se aderem os microrganismos e através dos quais o líquido a ser tratado é percolado. O material de enchimento normalmente consiste de pedras ou de plástico, sendo este último empregado mais recentemente. O líquido a ser tratado é distribuído sobre o topo por um distribuidor rotativo. Os filtros são construídos com um dreno inferior para a coleta do líquido tratado e dos sólidos que se desprendem do material do leito. Esse sistema de drenagem é importante tanto para coletar os líquidos já percolados como para permitir a circulação do ar através do leito. Os líquidos coletados são encaminhados a um decantador onde os sólidos são separados do efluente final. É comum uma parte dos líquidos coletados no sistema de drenagem, ou do efluente final, retornar ao filtro para diluir o despejo ou ainda para manter taxas de aplicação superficial mínimas, adequadas à boa operação do sistema. A matéria orgânica presente no despejo é degradada por uma população de microrganismos presa ao material de enchimento do filtro. Com o desenvolvimento de materiais de filtros biológicos, como elementos plásticos e agregados leves de lodo de esgotos, este sistema passou a ganhar atenção especial e ser mais utilizado. Os filtros biológicos são classificados, em função das taxas de aplicação hidráulica e orgânica, como: filtros de baixa taxa (convencional), de taxa intermediária, de alta taxa e de taxa super alta.

Biodisco: Consiste num contator biológico de rotação de uma série de discos circulares próximos um dos outros. Os discos são submersos na água residuária e rotacionados vagarosamente. Em operação, crescimentos biológicos aderem às superfícies dos discos e eventualmente formam uma camada de limo (lodo) sobre toda a área superfícial molhada do disco. A rotação destes alterna o contato da biomassa com a matéria orgânica na água residuária e com a atmosfera para a adsorção do oxigênio. A rotação do disco afeta transferência do oxigênio e mantêm a biomassa em condições aeróbias. A rotação também atua na remoção do excesso de sólidos dos discos através de forças de cisalhamento; isto mantém os sólidos em suspensão e assim eles podem ser retirados da unidade para serem segmentados. Os bio-discos podem ser usados para o tratamento secundário (remoção da matéria orgânica) bem como para promover, operando de

maneira sazonal ou contínua, a nitrificação – desnitrificação (tratamento terciário para remover nitrogênio) (METCALF & EDDY, 1991).

• Filtro Biológico Aerado Submerso: é um outro processo com crescimento aderido usado tanto para remoção de DBO carbonácea quanto para nitrificação. Tipicamente um reator de meio suporte comprimido no qual os microrganismos podem aderir. A água residuária é introduzida no fundo do reator através de um sistema de drenagem apropriado ou câmara aberta. O ar ou oxigênio puro necessário para o processo é também introduzido com a água residuária (METCALF & EDDY 1991).

3.3.3.2 Reatores com crescimento suspenso

Dentre os reatores com crescimento suspenso podem ser citados:

- Lagoa Aerada: O processo da lagoa aerada é essencialmente o mesmo do processo de lodos ativados com aeração controlada (θc= 20 dias); exceção se faz ao reator, que é de base de solo. O fornecimento do oxigênio é através de aeração difusa ou superficial, todos os sólidos são mantidos em suspensão. A nitrificação sazonal ou contínua ocorrem em sistemas de lagoas aeradas, o grau de nitrificação depende das condições de operação e projeto das lagoas bem como da temperatura da água residuária.
- Digestor Aeróbio: é uma alternativa de tratamento do lodo orgânico produzido em várias operações de tratamento. Pode ser usado para tratar apenas lodo de excesso de lodos ativados ou de filtro biológico ou ainda lodo de excesso de uma unidade de lodos ativados que não tenha decantador primário. Há duas variações do processo de digestão aeróbia, estas são, convencional ou oxigênio puro, digestor aeróbio termofilico também são usados. Em um digestor aeróbio convencional, o lodo é aerado por um longo período de tempo em um tanque aberto, não aquecido, usam-se difusores de ar

convencionais ou equipamento de aeração superficial. O processo pode ser operado em batelada ou de maneira contínua. O lodo resultante é similar ao lodo convencional digerido anaerobicamente. O digestor aeróbio termofílico ainda representa um refinamento do processo de digestão aeróbia, o processo é realizado com bactérias termofílicas num intervalo de temperatura de 25 a 50°C acima da temperatura ambiental, este processo pode alcançar altas remoções da fração biodegradável (acima de 80%) em um curto tempo de detenção (3 a 4 dias) (METCALF & EDDY, 1991).

Lodos Ativados: O sistema é constituído basicamente de um tanque de aeração aonde a água residuária é estabilizada biologicamente por uma massa de microrganismos, que constitui o floco biológico, insolúvel, e que exerce demanda de oxigênio. Estes flocos resultam do metabolismo normal das bactérias quando o nível de energia e a concentração de matéria orgânica se encontram abaixo do nível necessário para sustentar um crescimento logarítmo. A esses flocos dá-se o nome de "lodo ativado". O ambiente aeróbio é mantido graças à utilização de equipamentos de transferência de oxigênio (difusores de ar ou aeradores superficiais). Além do tanque de aeração, existe um decantador onde são removidos os flocos biológicos do seu efluente. Parte dos flocos biológicos retorna ao tanque de aeração, através de bombeamento, constituindo o denominado "lodo de retorno". Este lodo mistura-se com o afluente ao tanque de aeração e formasse o "licor"; sendo fundamental que essa mistura seja bastante uniforme. Uma das finalidades do retorno é manter uma relação adequada entre a matéria orgânica do afluente e a massa de microrganismos presente no tanque de aeração. O lodo de retorno é um excelente acelerador do processo de estabilização da matéria orgânica, pois além de ser um inoculador ao afluente do tanque de aeração, é de alta capacidade de depuração. Após o sistema entrar em equilíbrio retira-se do sistema o excesso de lodo produzido, de modo a manter determinado teor de sólidos voláteis em suspensão no tanque de aeração. Segundo VON SPERLING (1996), o sistema de lodos ativados pode alcançar até 98% de eficiência na remoção da DBO, sendo a faixa de eficiência do sistema convencional de 85-93% de remoção de DBO e do sistema de aeração prolongada de 93-98% de remoção de DBO.

3.3.4 Aplicabilidade dos Biofiltros Aerados Submersos

Como dito anteriormente filtro biológico aerado submerso é um tipo de processo com crescimento aderido usado tanto para remoção de DBO carbonácea quanto para nitrificação. Tipicamente um reator de meio suporte comprimido do qual os microrganismos podem aderir. A água residuária é introduzida do fundo do reator através de um sistema de drenagem apropriado ou câmara aberta. O ar ou oxigênio puro necessário para o processo é também introduzido com água residuária. (METCALF & EDDY, 2003).

Os biofiltros são capazes de atingir diferentes objetivos de qualidade: oxidação de matéria orgânica (PUJOL *et al.* 1992), nitrificação secundária ou terciária (CARRAND *et al.*, 1989; TSCHUI *et al.*, 1993), desnitrificação (LACAMP *et al.*, 1992), e a desfosfatação físico-química (GONÇALVES *et al.*, 1992).

No Brasil, associados em série a reatores do tipo UASB, os biofiltros aerados submersos vêm recentemente sendo utilizados como solução para o tratamento de esgotos em pequenos e médios Municípios. Com inúmeras simplificações com relação aos processos similares da Europa, novos biofiltros surgidos no Brasil geram ETE's compactas, com baixos custos de implantação, operação e manutenção, que não demandam mão-de-obra qualificada e apresentam baixos consumo energético e produção de lodos (BOF *et al.*, 2001).

Gonçalves *et al.* (1998) analisaram o desempenho da associação de um reator UASB (46 l) seguido de biofiltro aerado submerso (6,3 l) de fluxo ascendente no tratamento de esgoto sanitário. O biofiltro foi construído em acrílico, com 100 mm de diâmetro, 0,8 m de altura e volume de 6,3 l. O meio suporte escolhido era constituído por cilindros de espuma de poliestireno com 3 mm de diâmetro e superfície especifica de 1200 m²/ m³.

Os autores concluíram que os biofiltros aerados submersos podem ser uma alternativa viável para o pós-tratamento de efluentes de reatores UASB. Os resultados mostraram que para o

UASB operado com tempo de detenção de 4 a 16 horas e os biofiltros de 0,11 a 0,46 horas, as eficiências médias de remoção em termos de SS, _{DBO5} e DQO foram de 95%, 95% e 88%, respectivamente.

Nascimento *et al.* (2000) demonstraram que filtros biológicos podem promover uma importante remoção adicional de DQO e DBO no efluente dos reatores UASB. O sistema constituía-se de um reator UASB (416 l) com tempo de detenção médio de 4 horas seguido de um filtro biológico (60 l) operado com taxas de aplicação hidráulica e orgânica que variavam de 3,4 a 30,6 m³/m².d e 0,3 a 3,9 kg DBO/m³. d, respectivamente. Esse produziu eficiências medias de remoção de DQO e DBO de 74 a 88% e de 80 a 94%, respectivamente. Esta eficiência foi suficiente para manter a concentração de DQO no efluente final na ordem de 60 a 12 mg/l e a DBO sistematicamente abaixo de 60 mg/l. As médias globais de SS no efluente final foram mantidas abaixo de 40 mg/l.

Hirakawa *et al.* (2002) estudaram o emprego dos biofiltros com leito fixo (32,7 l) no póstratamento de esgoto sanitário tratado em um reator UASB (604 l). O biofiltro possuía altura útil de 3,4 m e diâmetro de 150 mm. O leito foi preenchido por argila expandida com diâmetro efetivo de 6,5 mm, volume aparente 31,7 l e ocupava uma altura útil de 1,85 m. A máxima taxa de aplicação foi da ordem de 4 kg DQO/m³.dia. O biofiltro apresentou eficiências médias em termos de DBO5 de 91%, com concentração na faixa de 6 a 17 mg/l no efluente final. Constatouse,também, a eficiência do biofiltro aerado submerso na conversão de N-amoniacal a nitrato, com concentrações de nitrogênio amoniacal inferiores a 5 mg/l.

Wanke *et al.* (2002) observaram o desempenho de cinco ETE's compactas que associavam reatores UASB e biofiltros aerados submersos em cinco bairros do município de Linhares/ES. As ETE's apresentaram eficiências médias de remoção de 94% de SS, 92% de _{DBO5} e 88 % de DQO. Os resultados evidenciam que o sistema pode ser uma boa solução real para o tratamento de esgotos em pequenos e médios municípios. Os autores também constatam que se o sistema for bem monitorado e operado não haverá problemas de exalação de maus odores e ruído.

Carvalho (2003) operou um biofiltro aerado submerso aplicado ao pós-tratamento do efluente de esgoto sanitário de um reator anaeróbio compartimentado para tempos de detenção hidráulica de

4, 6 e 12 horas. O biofiltro, em escala piloto, foi construído em PVC, com 0,40 m de diâmetro e volume útil de 190,6 l. O leito foi preenchido por matrizes cúbicas de espuma de poliuretano com 0,04 m de arestas. O sistema apresentou eficiências médias de remoção que atingiram 79% de DQO, 80% de DBO e 87% de SST.

Face ao exposto é possível verificar que os biofiltros aerados com leito filtrante constituem-se hoje uma opção de tratamento. Sendo uma das principais vantagens da tecnologia a possibilidade de gerar estações com baixo impacto ambiental, passíveis de serem cobertas e desodorizadas com relativa simplicidade. Outras vantagens são a compacidade, o aspecto modular, a rápida entrada em regime, a resistência aos choques de cargas, e a resistência à baixas temperaturas do esgoto (GONÇALVES, 1994).

3.3.4.1 Material Suporte

O meio suporte deve cumprir duas funções nos BFs: servir de suporte para a fixação dos microrganismos e reter fisicamente os SS (Sólidos Suspensos) presentes no esgoto. Quanto menor for a superfície específica disponível para a fixação das colônias de microrganismos, menor será também a capacidade de retenção de SS por filtração. Por outro lado, materiais com elevada superfície específica favorecem a rápida evolução da perda de carga, demandando maior frequência na lavagem do BF.

A escolha das características do meio suporte deve, portanto atender a um compromisso entre a qualidade do efluente tratado e a frequência de lavagem, dentro de limites economicamente razoáveis.

3.3.4.2 Carvão Ativado

O carvão ativado, material poroso comumente de origem natural, é uma forma de carvão especialmente tratada para sua propriedade de adsorção seja elevada através do aumento de sua área superficial interna. Esse material tem a capacidade de adsorver a maior parte das substâncias orgânicas que causam sabor, odor, mutagenicidade e toxicidade.

Kim et al. (1990) analisaram isotermas de adsorção obtidas usando águas residuárias e efluentes tratados biologicamente. O estudo revelou que a capacidade de adsorção do carvão ativado aumenta substancialmente depois que a água residuária é tratada biologicamente. Este aumento surge devido à seletividade, pois o processo biológico remove as substâncias orgânicas pouco adsorviveis, estreitando a relação entre adsorção e biodegradação.O tratamento biológico em carvão ativado descrito por Weber¹ et al. (1978) apud Walker & Weatherly (1999) admite que a adsorção de matéria não biodegradável e oxidação de contaminantes ocorrem simultaneamente em um único reator. Os autores apontam como vantagens do sistema a diminuição do custo de um único reator em comparação com processos individuais e menores freqüências de regeneração do carvão, o que resulta em ganhos energéticos e redução dos custos operacionais. Segundo Mochidzuki & Takeuchi (1999), o tratamento biológico em carvão ativado, que combina adsorção física e biodegradação por crescimento de microrganismos no leito, vem sendo aplicada como uma eficiente tecnologia de tratamento. Atualmente, os processos de ozonização e tratamento biológico em carvão ativado já são aplicados no tratamento de água de vários municípios e satisfaz as expectativas.

De acordo com Lin, C. *et al.* (2000), o tempo requerido para o leito de carvão ativado biológico ser regenerado, estimado pela melhoria na capacidade de remoção de DQO pelo biofilme, é de 4 a 5 vezes maior do que para o sistema de carvão ativado granular convencional.

Lin, S. & Cheng (2000) identificaram a ozonização como uma alternativa de regeneração do CAG (carvão ativado granular) exaurido no reator, o que evita o custo *ex situ*. Os autores também observaram que a função do CAG não é somente adsorver, mas atuar também como catalisador durante a reação da oxidação com ozônio.

WEBER W.J.; PIRBAZARI, M.; MELSON, G.L. Biological growth on activated carbon: an investigation by scanning electron microscopy. *Env.Sci.Tech.*, v. 127, p. 817-819, 1978.

3.3.4.3 Anéis de Polietileno

Os anéis de polietileno de ¾, mostrados na Figura 22, conhecidos no comércio como eletrodutos de linha popular, são corrugados e apresentam diâmetro externo de 2,5 cm e interno de 2 cm. É um material inerte, leve e resistente à degradação biológica.



Figura 2: Meio suporte já cortado.

Neto *et al.* (2000) analisaram o desempenho de filtros anaeróbios de fluxo descendente afogado, com volumes idênticos, diferentes materiais de enchimento e sob várias condições operacionais no tratamento de esgoto sanitário. Foram avaliados como materiais de enchimento: brita nº 4, brita comercial, seixo rolado, tijolos cerâmicos vazados e anéis de eletroduto corrugado de plástico (conduíte cortado). Foi verificado um bom desempenho para o filtro com enchimento de conduíte cortado, com médias no efluente de até 15 mg/L de SS e até 78 mg/L de DQO filtrada.

Pereira-Ramirez *et al.* (2001) estudaram um sistema constituído de pré-tratamento em reator UASB e complementação em filtros anaeróbios com o intuito de testar três suportes alternativos: pedaços de mangueira plástica tipo conduíte, caroço de pêssego e pedaços cúbicos de feltro de material sintético. Os filtros tinham volume de 2L e opera com tempo de detenção

hidráulica de 4h. O filtro com pedaços de mangueira plástica tipo conduíte apresentou eficiência de remoção de carga orgânica da ordem de 66,6%.

3.4 Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios

Como dito anteriormente os sistemas anaeróbios necessitam de uma etapa de pós-tratamento dos efluentes gerados neste tipo de reatores. Tal etapa objetiva o polimento, não só da qualidade microbiológica dos efluentes, mas também da qualidade em termos de matéria orgânica e nutrientes.

Dentre os diversos tipos de pós-tratamento, a presente pesquisa tem por objetivo avaliar a utilização da oxidação com ozônio utilizado como pós-tratamento e não apenas sua ação desinfetante.

3.4.1 Oxidação com Ozônio

O ozônio, além de ser um poderoso agente desinfetante e oxidante, concomitantemente remove compostos que causam cor e odor, diminui a dosagem de cloro na pós-cloração, reduz a concentração dos precursores de trihalometanos, remove nutrientes, algumas substâncias orgânicas não biodegradáveis e fenóis, reduz os teores de ferro e manganês, possui tempo de reação muito pequeno, não produz sabor nem odor, oxigena o efluente tratado e apresenta rápida decomposição após sua aplicação.

O principal interesse no uso do ozônio para tratamento de efluentes deve-se ao seu alto potencial de oxidação, aliado a outras características interessantes para esta aplicação, como o fato de sua pressão parcial ser bastante inferior à do oxigênio diatômico (O₂), sendo facilmente absorvido pelo água numa interface de bolhas. Seu uso em instalações de tratamento de efluentes visa principalmente à oxidação e dissociação de compostos orgânicos não-biodegradáveis. Porém, por ser altamente reativo e instável, o que significa que não pode ser transportado ou armazenado, exige que seja produzido no local de aplicação.

Por se tratar de uma tecnologia praticamente nova, não existem normas ou uma legislação específica para o uso de ozônio no Brasil.

De acordo com Rice *et al.* (1999), usualmente a ozonização de compostos orgânicos produz materiais orgânicos mais oxigenados, ou seja, mais biodegradáveis, com exceção da amônia, que só é oxidada em pH elevado (acima de 9).

Gasi *et al.* (1989) avaliaram a aplicação de ozônio no tratamento de efluente esgoto sanitário de um reator UASB. Para avaliação, foram construídas duas colunas de PVC, em série, com volume de 300 L cada. A introdução de ozônio era feita através de difusores porosos de bolhas finas pela base das colunas. O ensaio foi realizado em duas etapas. A primeira etapa com tempo de contato de 30 min, concentração de ozônio de 15,9 mg/L e vazão de 600 L/h e a segunda, com tempo de contato de 50 min, concentração de ozônio de 16,7 mg/L e vazão de 360 L/h. Alguns dos resultados podem ser observados na Tabela 22.

Tabela 2: Resultados da aplicação de ozônio em efluentes de reatores UASB.

Variáveis	Efluente UASB (1ª etapa)	Efluente da ozonização	Efluente UASB (2ª etapa)	Efluente da ozonização
DQO (mg/l)	126	75 (41%)	120	53 (56%)
Nitrogênio total (mg/l)	31	26 (17%)	30	28 (7%)
Sólidos Suspensos Totais (mg/l)	51	23 (55%)	34	13 (62%)
Coliformes fecais totais (NMP/100ml)	1,6 x 10 ⁶	1,1 x 10 ⁴ (99,28%)	1,6 x 10 ⁶	1,1 x 10 ⁴ (99,28%)

Gasi *et al.* (1989) compararam os custos de investimento, área necessária e potências instaladas para processo de aeração prolongada e sistema de reator UASB seguido de ozonização. Esse sistema exigiu menores áreas e menor consumo de energia. Seu efluente teve qualidade superior quando comparado com o efluente de aeração prolongada, em termos de sobrevivência de organismos patogênicos, níveis de oxigênio dissolvido e remoção de surfactantes.

Lin, C. *et al.* (2000) investigaram as características de degradação/conversão de biorefratários e o crescimento de biofilme em escala de laboratório para um sistema constituído de pré-

ozonização e biodisco com leito de carvão ativado aplicado em tratamento de fenol, ácido benzóico e efluente de indústria petroquímica. O tempo de reação e a dosagem ótima de ozônio foram determinados como 30 min e 100 a 200 mg O₃/ h, respectivamente. O sistema mostrou ser eficiente na remoção de DQO, atingindo valores de 85 a 95%.

Iaconi *et al.* (2001) reportaram os resultados da investigação do tratamento de efluente de indústria de couro baseado com filtros biológicos submerso em batelada com volume de 30 L. O leito dos reatores era fixo e preenchido com elementos plásticos que possuíam 11 mm de diâmetro e superfície específica de 450 m²/m³. Esses foram comparados com e sem ozonização e foi demonstrado que o processo é satisfatório, com remoção média de 97% em DQO, 98% de nitrogênio amoniacal e 99,9% de SST para afluentes ozonizados, para uma carga orgânica entre 1,6 e 3,0 kg DQO/m³.dia. Além disso, foi verificada produção de lodo muito abaixo dos sistemas biológicos convencionais.

Gadotti (2003) avaliou a viabilidade da utilização do processo de ozonização seguido de biofiltro aerado submerso para melhoria da qualidade do efluente de esgoto sanitário tratado por um reator anaeróbio compartimentado. O efluente era ozonizado em batelada, com volume suficiente alimentar o reator por 24 horas e, em seguida, bombeado para biofiltros com meio suporte de carvão ativado granular e espuma de poliuretano. Os biofiltros foram construídos em PVC com diâmetro de 50 mm e com altura de 90 cm.

O tempo de detenção hidráulica nesses biofiltros foi de 1,5 horas, com taxa de aplicação superficial de 4 m³/m². dia e carga orgânica volumétrica de 0,68 kg DBO/m³.dia..

O trabalho apresentou bons resultados, visto que foi possível obter efluente com valores de DQO de até 14,3 mg/L, eficiência de remoção de DQO da ordem de 95%, e SST de 6,8 mg/L, evidenciando com isso efluente de excelente qualidade e boa eficiência do sistema de remoção de DQO. O autor também concluiu que o processo de pós-tratamento composto por ozônio/biofiltro aerado submerso não só reduz a matéria orgânica bem como diminui a concentração de sólidos suspensos, produz pouco lodo e ainda nitrifica o efluente. O autor afirma ainda que esse processo é economicamente viável, tanto para cidades de médio porte como para cidades de pequeno porte.

Segundo Yavich *et al.* (2004), devido ao alto custo operacional, o uso da ozonização para remoção de matéria orgânica (completa oxidação) não é viável. No entanto, torna-se viável quando utilizada como pré-tratamento de esgoto sanitário e passa a ter como maior objetivo aumentar a produção de matéria orgânica biodegradável.

3.4.2 Potencialidades do Sistema Combinado: Ozônio/ Carvão Ativado

Segundo Leeuwen (1995), um meio adequado ao crescimento microbiano após a ozonização eleva a remoção de material orgânico pela biodegradação.

De acordo com Karrer *et al.* (1997), é aconselhável a combinação do tratamento por oxidação química com o tratamento biológico devido ao elevado custo energético envolvido na produção do ozônio. Neste contexto, o ozônio é utilizado como pré-tratamento para melhorar a biodegrabilidade dos compostos para posterior tratamento biológico.

Após a realização de vários experimentos em laboratório e testes pilotos com efluentes tratados biologicamente, Helble *et al.*, (1999) concluíram que a combinação de ozônio com reatores de biofilme é um excelente processo para tratamento terciário, no caso efluente de uma indústria de papel. Segundo os autores, uma taxa de 0,4 a 0,8 kg O₃ por kg de DQO eliminada produz uma máxima remoção de DBO e DQO em conjunto.

Beltran-Heredita *et al.* (2000) estudaram a degradação oxidativa da matéria orgânica presente em efluente de uma indústria de azeite. Concluíram que o processo combinado (pré-tratamento por ozonização mais degradação biológica aeróbia) atinge maior eficiência do que os processos simplesmente aeróbios.

3.5 Análise Critica dos Trabalhos Consultados

No decorrer da Revisão Bibliográfica foi possível verificar que diversos autores têm utilizado combinações de reator UASB seguido de reator aeróbio obtendo resultados altamente satisfatórios quanto à remoção combinada de matéria carbonácea e de nitrogênio.

A principal função do reator UASB nas configurações apresentadas pelos autores, é remover parcela significativa da matéria orgânica do afluente, para que o processo de nitrificação possa ocorrer no reator aeróbio com melhor eficiência e menor dispêndio de energia.

Segundo os autores, estudos dos biofiltros aerados submersos podem ser uma alternativa viável para o pós-tratamento de efluentes de reatores UASB.

Os resultados obtidos pelos autores consultados, quanto à remoção de matéria orgânica, ou mesmo a remoção combinada de DQO e nitrogênio, utilizando-se dos sistemas combinados são bastante encorajadores, para que se utilize mais dessa tecnologia em sistemas de tratamento, sobretudo em regiões nas quais há pouca disponibilidade de espaço para a construção da ETE.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Descrição da Unidade Experimental

No sistema de pós-tratamento foi avaliada a operação dos quatro biofiltros, dois preenchidos por carvão ativado e dois preenchidos por anéis de polietileno, em regime contínuo. Para verificar o aumento da biodegrabilidade promovido pelo ozônio, somente um dos biofiltros preenchidos por cada material suporte recebeu efluente ozonizado. Um esquema geral pode ser visto na Figura 33.

A alimentação dos reatores biológicos aeróbios foi realizada por meio de bombas dosadoras. A vazão foi ajustada de acordo com o tempo de detenção hidráulica, de 4 horas.

Os biofiltros foram construídos em PVC com 2,0 m de altura útil, 1,4 m de altura de leito e diâmetro interno de 110 mm, totalizando um volume útil de 5,5 L. O esquema da coluna encontra-se na Figura 3.

As instalações utilizadas para o desenvolvimento da pesquisa foram construídas durante doutoramento de Gadotti (2003) (recursos Fapesp, processo 02/00640-5), como mostra a Figura 33.

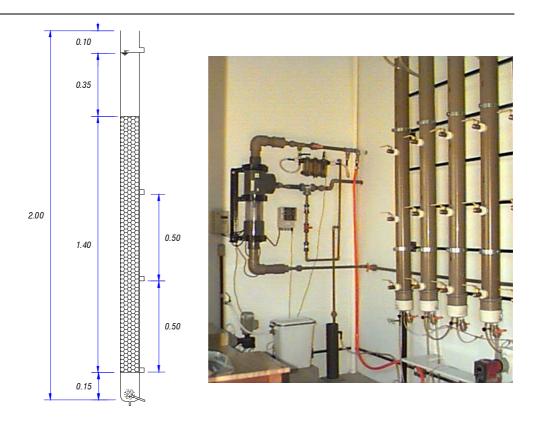


Figura 3: Esquema com dimensões da coluna e fotografia da unidade piloto.

4.2 Considerações Gerais

A presente pesquisa foi realizada em unidade experimental instalada na ETE do Campus da USP São Carlos. Esta ETE trata parte do esgoto gerado no Campus. Para isso, este passa por um tratamento preliminar constituído de grade, caixa de remoção de areia e gorduras e segue para uma elevatória de esgoto bruto de onde é bombeado para um reservatório elevado. Deste reservatório, o esgoto é bombeado para diversos reatores em estudo.

Na pesquisa em questão o esgoto após tratamento preliminar era encaminhado para o Reator UASB com volume de 20 m³ operado por Passig (2003) durante seu doutoramento.

O efluente gerado pelo reator UASB (afluente sistema do pós-tratamento) era armazenado em um recipiente de 200 L, de onde era bombeado para os quatro filtros através de duas linhas de recalque, com um delas passando pelo gerador de ozônio. Para verificar o aumento da

biodegrabilidade promovido pelo ozônio, somente um dos biofiltros preenchidos por cada material suporte recebeu afluente ozonizado. Um esquema geral pode ser visto na Figura 44.

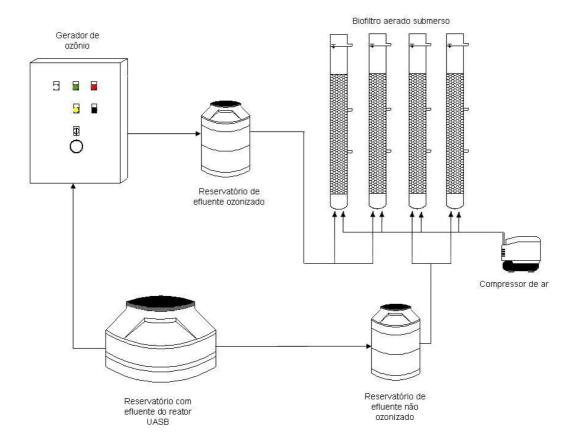


Figura 4: Esquema Geral do Sistema

4.3 Descrição do Procedimento e Operação da Unidade Experimental

Durante a pesquisa, a dosagem de ozônio foi de 1,0 mg/L. Este valor deveria ter sido fixado a partir das recomendações feitas por Gadotti (2003) que, através de curvas de superfície de resposta entre tempo de contato e dosagem de ozônio obteve valores considerados mais eficientes na ocorrência do processo.

No entanto devido a limitações do gerador de ozônio, não foi possível manter o valor recomendado de 10,0 mg/L. Um esquema operacional do processo pode ser visto na Figura 5.

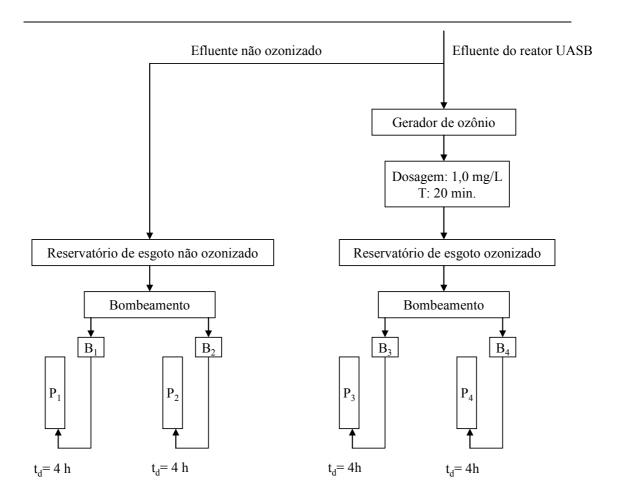


Figura 5: Diagrama Esquemático das Unidades

Em que:

P₁: Reator preenchido com carvão ativado granular e afluente ozonizado;

P₂: Reator preenchido com anéis de polietileno e afluente ozonizado;

P₃: Reator preenchido com carvão ativado granular e afluente não-ozonizado;

P₄: Reator preenchido com anéis de polietileno e afluente não-ozonizado;

B_{1,2,3,4}: Bombas dosadoras;

t_d: Tempo de detenção.

4.4 Monitoramento

4.4.1 Descrição dos Ensaios com Ozônio

Inicialmente, foi feita a calibração do gerador de ozônio com objetivo de relacionar a vazão de gás com a produção em g/h. Essa etapa foi necessária, pois o equipamento gerador de ozônio varia a produção, embora esteja em operação. A calibração foi feita passando o gás com ozônio

por rotâmetro (controle de vazão) e por frasco contendo iodeto de potássio (método iodométrico). A vazão de gás foi variada e com isso foi possível construir a curva de calibração.

4.4.1.1 Metodologia para determinação da produção de ozônio

O método utilizado para a determinação da produção do gerador de ozônio foi o iodométrico, descrito no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (1998).

O procedimento pode ser descrito da seguinte maneira:

- Adiciona-se na câmara de contato um volume (L) de solução de iodeto de potássio (KI) 2%. Após pré-aquecimento do gerador de ozônio, borbulha-se o ozônio na câmara de contato durante tempos de contato estabelecidos;
- Após ser atingido o tempo de aplicação, coleta-se amostra de 200 ml e fixa-se com 4 ml de solução de ácido sulfúrico 1N;
- Titula-se a amostra com tiossulfato de sódio (Na₂S₂O₃) 0.025 N, até que adquira uma coloração amarelo-palha;
- Adiciona-se 2 ml de solução indicadora de amido, o que torna a amostra azulada;
- Continua-se a titulação com o tiossulfato de sódio, até que a cor azul desapareça totalmente;
- Anota-se o volume de tiossulfato de sódio gasto e calcula-se a produção de ozônio.

4.4.1.2 Cálculo da produção de ozônio (g O₃/h)

Para cálculo da produção de ozônio utilizou-se a equação 44.

$$P = \frac{Nt \times \Delta Vt \times VKI \times 24000 \times 60}{Vam \times t \times 1000} \tag{4}$$

P: produção de ozônio (g O₃/h);

Nt: normalidade do tiossulfato de sódio;

 $\Delta Vt : Vf - Vb;$

Vf: volume de tiossulfato consumido na titulação da amostra (ml);

Vb : volume de tiossulfato consumido na titulação do branco (ml);

VKI: volume (L), da solução de iodeto de potássio 2% (KI) ozonizada;

Vam : volume da amostra coletada para a titulação (200 ml);

t : tempo de aplicação do ozônio na câmara de contato (min);

2400, 60, 1000 : fatores de conversão para obtenção da produção em g/h.

4.4.1.3 Cálculo da dosagem de ozônio aplicada na câmara de contato (mg/L)

Para cálculo da dosagem de ozônio aplicado utilizou-se a equação 55.

$$Oa = \frac{P \times t \times 1000}{Vr \times 60} \tag{5}$$

Oa : dosagem aplicada de ozônio (mg/L);

P: produção de ozônio (g/h);

t : tempo de aplicação do ozônio na câmara de contato (min);

Vr: volume do reator (L).

4.4.1.4 Cálculo do off- gás (g O₃/h):

O método utilizado para a determinação do excesso de gás ozônio (off-gás), procedente da câmara de contato foi o iodométrico, o mesmo utilizado para a determinação da produção de ozônio. Os frascos lavadores de gás, com KI, são os recipientes que recebem o ozônio proveniente das câmaras de contato.

O excesso de gás ozônio foi calculado pela equação 66.

$$OFF = \frac{Nt \times \Delta Vt \times VKI \times 24000 \times 60}{Vam \times t \times 1000}$$
(6)

OFF: excesso de gás ozônio (g O₃/h);

Nt : normalidade do tiossulfato de sódio;

 $\Delta Vt : Vf - Vb;$

Vf: volume de tiossulfato consumido na titulação da amostra (ml);

Vb : volume de tiossulfato consumido na titulação do branco (ml);

VKI : volume (L), da solução de iodeto de potássio 2% (KI) utilizado no frasco de 'off-gás;

Vam : volume da amostra coletada para a titulação (200 ml);

t : tempo de aplicação do ozônio na câmara de contato (min).

4.4.1.5 Cálculo do excesso de ozônio liberado pela câmara de contato (mg/L) OFF_L:

O Cálculo do excesso de ozônio liberado pela câmara de contato foi calculado pela equação 77.

$$OFF_L = \frac{OFF \times t \times 1000}{Vr \times 60} \tag{7}$$

OFF_L: dosagem do off-gas (mg/L);

OFF: off-gas (g/h);

t : tempo de aplicação do ozônio na câmara de contato (min);

Vr : volume do reator (L).

O ozônio residual dissolvido foi determinado no sistema em batelada pelo método índigo.

4.4.2 Análise e Exames

No monitoramento, foram analisadas as características físico-químicas dos afluentes e efluentes e a periodicidade das coletas foi semanal. Diariamente, para controle, foram medidos pH e temperatura.

As análises de DQO, nitrogênio total, nitrito e nitrato, alcalinidade, fosfato foram executadas de acordo com o STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1998). As análises e a suas freqüências de realização encontram-se na Tabela 33.

Tabela 3: Variáveis físicas, químicas e biológicas utilizadas no monitoramento dos filtros biológicos.

Análise	Método	Freqüência	Protocolo*
Temperatura	Potenciométrico	Diário	2550
рН	Potenciométrico	Diário	$4500-H^{+}$
Nitrito	Digestão e Diluição	Quinzenal	4500-NO ₂
Nitrato	Colorimétrico	Quinzenal	4500-NO ₃
NTK	Colorimétrico	Quinzenal	$4500-N_{org.}$
Fosfato	Colorimétrico	Semanal	4500-P
Escherichia coli	Membrana Filtrante	Semanal	9222
DQO	Refluxo	Semanal	5220

^{*} Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

5 RESULTADOS E DICUSSÕES

Os resultados obtidos, de acordo com as condições operacionais da pesquisa, estão apresentados nas Figuras 11 e 41.

5.1 DQO

As Figuras 6 a 9 e a tabela 4 apresentam a variação da concentração de DQO no sistema. Notase excessiva variação dos valores de DQO, principalmente no inicio da operação. Fato este explicado pelo recesso escolar, por problemas na regulagem do TDH, que arrastava sólidos para fora da coluna e por limitações do sistema que alteraram significativamente os resultados.

Cabe ressaltar que a DQO do afluente ozonizado apresentou valores ainda mais inconsistentes, uma vez que muitas vezes foram encontrados valores superiores aos encontrados para o afluente bruto, indicando produção de DQO quando este era ozonizado.

Acredita-se que os valores encontrados para o afluente ozonizado possam ser explicados pela suspensão dos sólidos sedimentados no fundo do tanque de armazenamento.

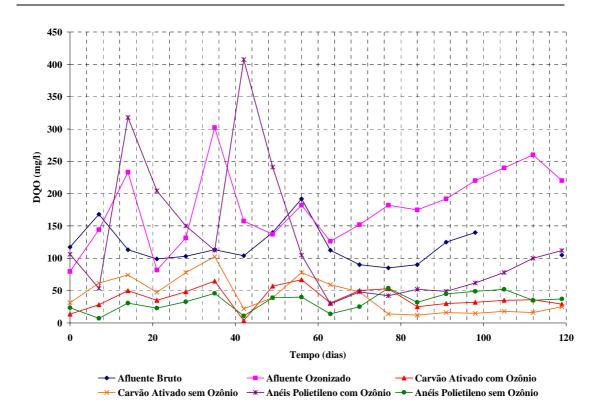


Figura 6: Variação da DQO no Sistema

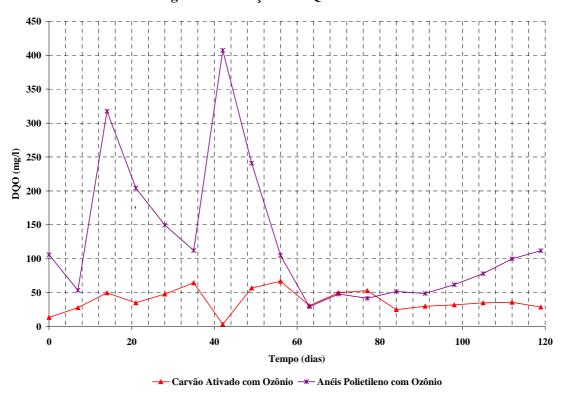


Figura 7: Variação da DQO no Sistema Ozonizado

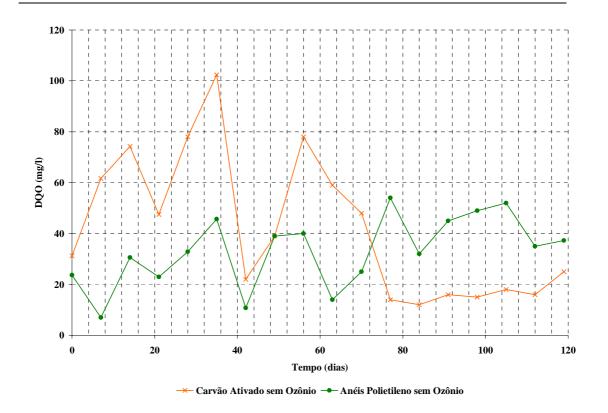


Figura 8: Variação da DQO no Sistema não Ozonizado

A relação DQO: N manteve-se dentro da faixa abaixo de 3,0 mg/l; valores próximos aos sugeridos por METCALF & EDDY (1991) para realizar uma melhor conversão a nitrato, uma vez que os microrganismos nitrificantes presentes, em quase todos os sistemas de tratamento aeróbio, terão melhores condições de desenvolvimento, pois a massa de microrganismos nitrificantes (autotróficos) produzida por unidade de massa de substrato metabolizado é inferior ao rendimento (crescimento celular) dos microrganismos heterotróficos, principais responsáveis pela remoção carbonácea.

Os menores valores de DQO foram encontrados nos filtros preenchidos com carvão ativado granular, com valores semelhantes para os dois tipos de afluentes, ozonizado e não-ozonizado. Contudo, considerando eficiência de remoção de DQO para todo período de operação o biofiltros preenchidos com anéis de polietileno se mostraram mais eficazes, como pode ser visto no Tabela 4.

Tabela 4: Eficiencia de Remoção de DQO nas entradas e saidas do sistema						
Valores de Eficiência (%)	Carvão Ativado sem Ozônio	Carvão Ativado sem Ozônio	Anéis Polietileno sem Ozônio	Anéis Polietileno com Ozônio		
Média	64,92	68,89	77,81	65,55		
Erro padrão	8,01	5,17	2,66	3,69		
Mediana	69,74	64,76	79,57	69,35		
Desvio padrão	25,33	16,34	8,40	11,68		
Mínimo	9,54	36,47	63,19	42,31		
Máximo	89,29	95,83	86,82	76,92		

Na Figura 9, pode ser observado que as eficiências de remoção foram se estabilizando a final do processo, com os maiores valores encontrados nos filtros sem ozonização, o que sugere que o sistema não garantiu a integridade das amostras ozonizadas e a dosagem aplicada não foi suficiente para oxidar a matéria orgânica existente como esperado.

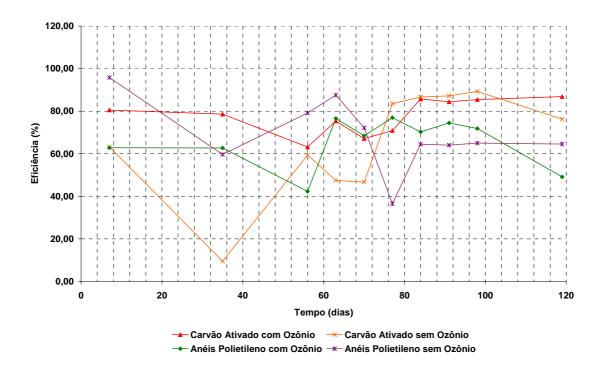


Figura 9: Variação da Eficiência de Remoção de DQO no sistema

5.2 NTK

As Figuras 10 a 13 e as Tabelas 5 e 6 apresentam os valores de concentração de NTK encontrados para todas as variantes do sistema.

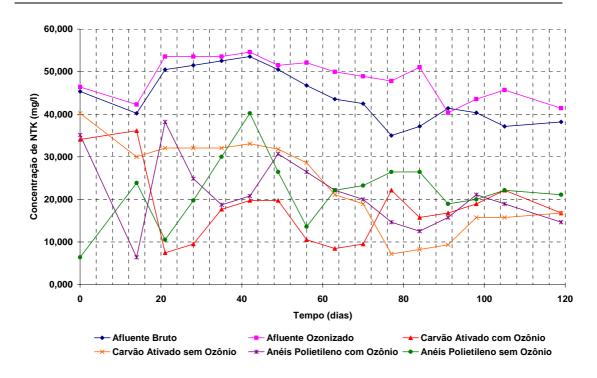


Figura 10: Variação da Concentração de NTK no Sistema

A Tabela 5 apresenta o resumo estatístico destes valores considerando que para melhor interpretação dos resultados os valores do 112º dia foram excluídos da análise uma vez que apresentaram-se inconsistentes.

Tabela 5: Valores Médios das Concentrações de NTK analisadas.

Variantes	CAG com Ozônio	CAG sem Ozônio	Anéis de Polietileno com Ozônio	Anéis de Polietileno sem Ozônio
Média	17,84	23,30	21,31	21,95
Erro padrão	2,082	2,59	2,07	1,96
Mediana	17,25	24,83	20,39	22,15
Desvio padrão	8,32	10,38	8,31	7,85
Mínimo	7,44	7,183	6,42	6,422
Máximo	36,14	40,24	38,19	40,240

Na Figura 14 verifica-se que as concentrações de NTK dos Afluentes Bruto e Ozonizado apresentam valores bem próximos, em torno de 45 mg/l. Relatos da literatura, afirmam que o ozônio tem pouco efeito sobre o NTK. No entanto, na pesquisa em questão verificou-se que

concentração de NTK aumentou no efluente ozonizado. Possivelmente este aumento ocorreu devido o acumulo de sólidos no afluente ozonizado, uma vez que muitas vezes o lodo decantado no fundo do reservatório ozonizado, por falta de esgoto, era retirado junto à amostra.

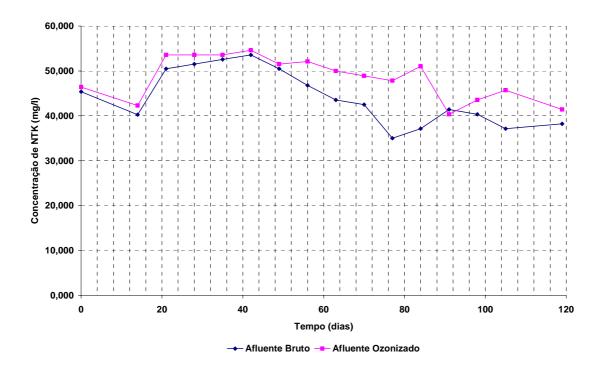


Figura 11: Valores da Concentração de NTK na Entrada

Na Figura 22 são apresentados os valores encontrados para os efluentes ozonizados. A interpretação é dificultada uma vez que a variação entre os valores é muito significativa. No entanto, é possível perceber que houve remoção de NTK para ambos os filtros, com maior eficiência no inicio de operação nos Filtros preenchidos com CAG. Nota-se que no final do processo os valores já se apresentam mais constantes para ambos os filtros, com valores em torno de 20,00 mg/l para as duas situações.

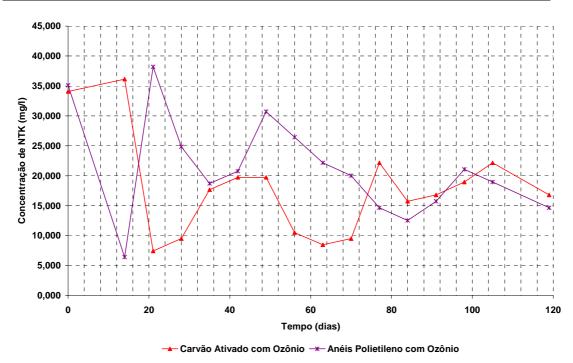


Figura 12: Variação da Concentração de NTK no Sistema Ozonizado

Também para os efluentes não ozonizados ocorreu uma variação nos valores iniciais, dificultando a interpretação dos resultados, como pode ser visto na Figura 9. Verifica-se que para esta situação os valores de concentração de NTK encontrados no Filtro de Carvão Ativado apresentaram menores, atingindo valores de até 15,00 mg/l.

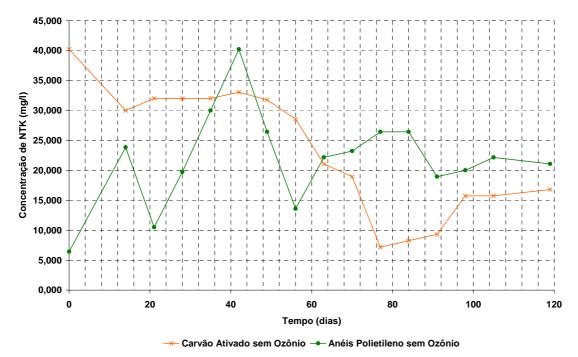


Figura 13: Variação da Concentração de NTK no Sistema Não Ozonizado

Na Tabela 6 verifica-se que o Filtro Carvão Ativado Granular foi mais eficiente, com eficiências de Remoção de NTK em torno de $62,12 \pm 19,86$ %.

Tabela 6: Valores Médios de Eficiência para Remoção de NTK nos Filtros

Amostras	Valores Médios	Desvio Padrão
CAG com Ozônio	62,12	19,86
CAG sem Ozônio	48,79	19,32
Anéis de Polietileno com Ozônio	56,48	15,66
Anéis de Polietileno sem Ozônio	49,45	17,77

A relação DQO: NTK manteve-se, dentro da faixa de 1,50 a 2,5; valores admitidos por METCALF & EDDY (1991) para conversão do nitrogênio a NO₃⁻.

Segundo CARVALLO *et al.* (2002) a relação DQO: NTK do afluente é uma variável importante em sistemas em que ocorre crescimento simultâneo das colônias nitrificantes e heterotróficas, nos quais os microrganismos competem pelo O₂. Uma alta relação DQO: NTK favorece o crescimento das heterotróficas, devido a sua maior taxa de crescimento específica quando comparada as nitrificantes. Segundo o autor a relação média DQO: NTK de 1,3: 1 foi a que apresentou o melhor desempenho durante o trabalho de nitrificação em estudo, em quase todas as cargas aplicadas.

5.3 Nitrato

As Figuras 14 a 16 e a Tabela 7 apresentam a variação da concentração de Nitrato no sistema. A concentração de Nitrato dos afluentes bruto e ozonizado manteve-se estável, com valores muito baixos e próximos de zero. Nos filtros biológicos, ocorreu o aumento da concentração de Nitrato como esperado em sistemas que ocorrem nitrificação.

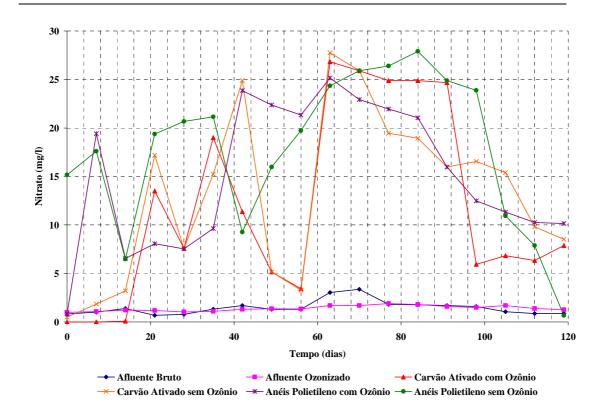


Figura 14: Variação da concentração de Nitrato no Sistema

A concentração média de nitrato, nos efluentes dos biofiltros com CAG quanto nos preenchidos de anéis de polietileno, ozonizados ou não, apresentaram valores muitos semelhantes, em torno de 14,00 mg/l (Vide Tabela 7). Deve-se ressaltar, no entanto, que os resultados obtidos chegaram a atingir valores de até 27,00 mg/l.

Tabela 7: Valores Médios das Concentrações de Nitrato

	CAG com Ozônio	CAG sem Ozônio	Anéis com Ozônio	Anéis sem Ozônio
Média	11,90	13,18	13,18	13,18
Erro padrão	2,31	2,02	2,02	2,02
Mediana	7,74	15,33	15,33	15,33
Desvio padrão	9,82	8,55	8,55	8,55
Mínimo	0,00	0,49	0,49	0,49
Máximo	26,83	27,76	27,76	27,76

Verifica-se que em todas as situações este resultado foi obtido, entre os dias 60^a a 91^o, quando ocorreu a maior produção de nitrato.

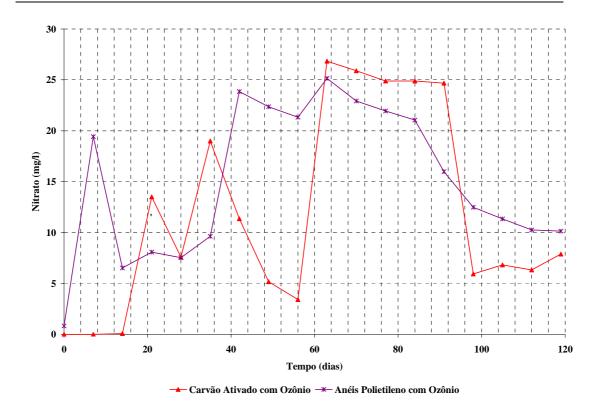


Figura 15: Variação da concentração de Nitrato no Sistema Ozonizado

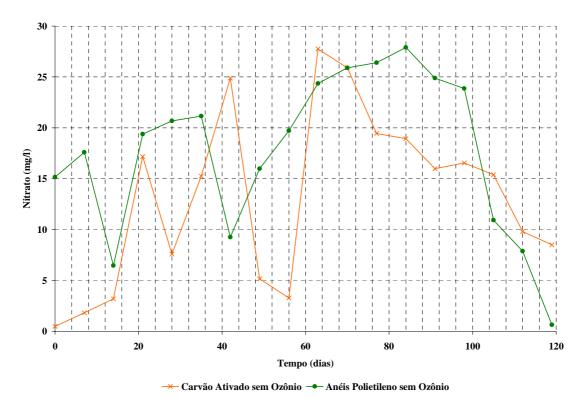


Figura 16: Variação da concentração de Nitrato no Sistema Não Ozonizado

O valor recomendado por Metcalf & Eddy (2003) é de 7,14 mg/l de alcalinidade expressa como CaCO₃ por mg/l de amônia como N-NH₃ oxidada, para a manutenção do pH entre 7,2 e 9,0, ideal para o processo de nitrificação. No entanto, devido a problemas operacionais esta relação o valor recomendado não foi mantido na maior parte das situações.

5.4 Nitrito

As Figuras 17 a 19 e a Tabela 8 apresentam a variação da concentração de Nitrito no sistema. A concentração de Nitrito dos afluentes bruto e ozonizado, assim como ocorrido com a concentração de Nitrato, manteve-se estável, com valores muito baixos e próximos de zero. Nos filtros biológicos, os efluentes apresentaram valores elevados de concentração de Nitrito apenas no inicio da operação.

Esta redução se deve ao fato de que a taxa de oxidação do nitrito pela *Nitrobacter* é maior do que a taxa de oxidação do nitrogênio amoniacal pela *Nitrosomonas*, podendo-se dizer que a taxa de conversão de nitrato controla a taxa global da reação. Este fato já tinha sido confirmado por SARAIVA (2000).

Na Tabela 8 podem ser observados os valores mínimos e máximos encontrados em todos os sistemas.

Tabela 8: Valores Médios da Concentração de Nitrito no Sistema

	CAG com Ozônio	CAG sem Ozônio	Anéis com Ozônio	Anéis sem Ozônio
Média	3,38	4,39	6,72	8,19
Erro padrão	1,36	1,72	2,10	2,10
Desvio padrão	5,75	7,32	8,90	8,93
Mínimo	0,00	0,00	0,00	0,03
Máximo	19,00	24,89	23,85	21,15

Verifica-se que o sistema chegou a valores próximos ao limite de detecção do método analítico no final do processo e de cerca de 20,00 mg/l em seu inicio de operação.

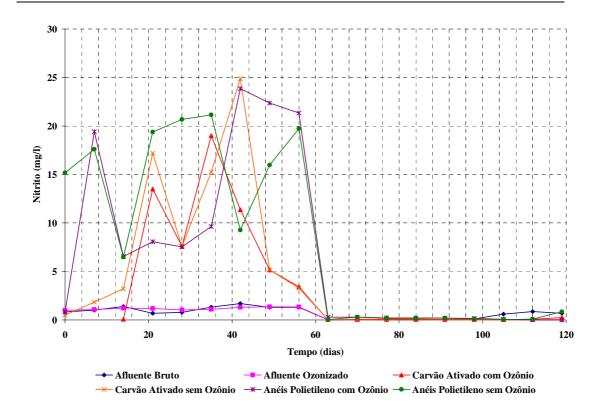


Figura 17: Variação da concentração de Nitrito durante a operação do sistema.

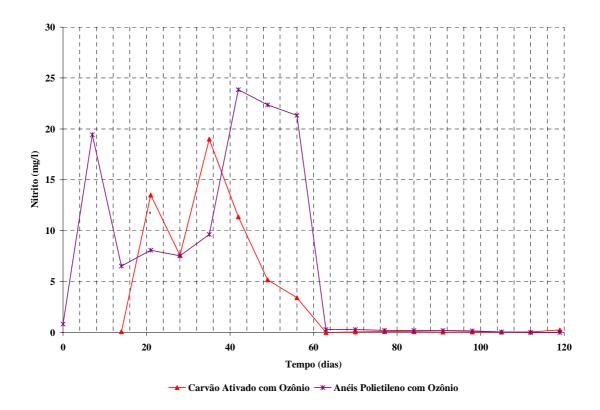


Figura 18: Variação da Concentração de Nitrito no Sistema Ozonizado

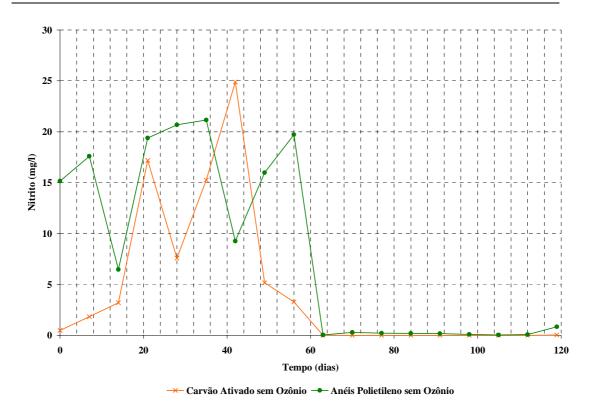


Figura 19: Variação da Concentração de Nitrito no Sistema Não Ozonizado

5.5 pH

As Figuras 20 a 22 apresentam a variação do pH no sistema. O pH da alimentação, dos reatores aeróbios, ficou em torno de 7,0. Já o pH de descarga dos biofiltros, apresentaram uma redução ao longo da operação, chegando a valores muito baixos de até 4,0, de quase colapso do sistema na 6ª semana de operação, principalmente para os biofiltros preenchidos com anéis de polietileno com afluente bruto. Este fato pode ser melhor entendido quando se observa os valores de alcalinidade e de concentração dos componentes nitrogenados produzidos e gerados. Para que o sistema não entrasse em colapso foi adicionado bicarbonato de cálcio com o intuito de adicionar alcalinidade ao sistema e assim eleva o pH. Os biofiltros que tratavam afluente bruto se mostraram mais resistentes à recuperação. No entanto, é possível perceber que ao final da operação o sistema já estava em recuperação demonstrando este não ser tão sensível a mudanças.

È possível verificar que com exceção dos períodos de queda os valores de pH encontrados estão de acordo com a faixa recomendada por diferentes pesquisadores, 6,5 a 9,0 (Breed *et al.*, 1957; Hänel, 1988; Metcalf & Eddy, 1991; Abreu, 1994), favorecendo a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal. Também, Victoria (1993) apud Campos (1989), indica que a faixa de pH ótimo para as Nitrosomonas está entre 8,5 e 8,8 e para as Nitrobacter entre 8,3 e 9,3. Faixa verificada no inicio da operação dos biofiltros, com exceção do biofiltro preenchido com anéis de polietileno com afluente bruto.

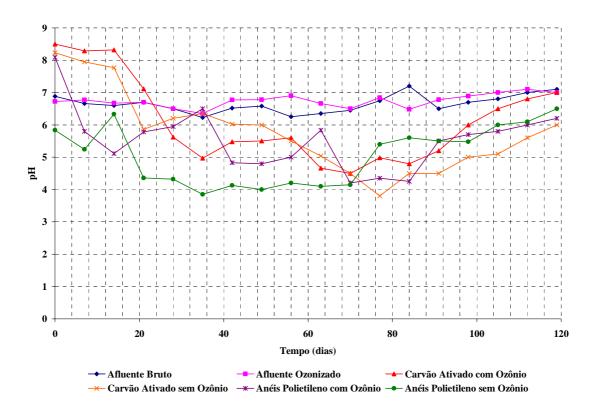


Figura 20: Variação do pH durante a operação do sistema.

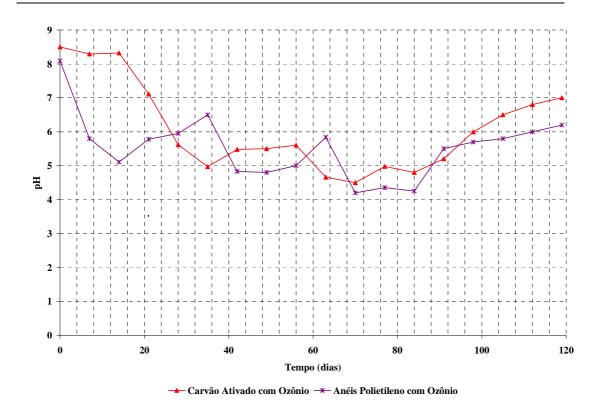


Figura 21: Variação do pH durante no Sistema Ozonizado

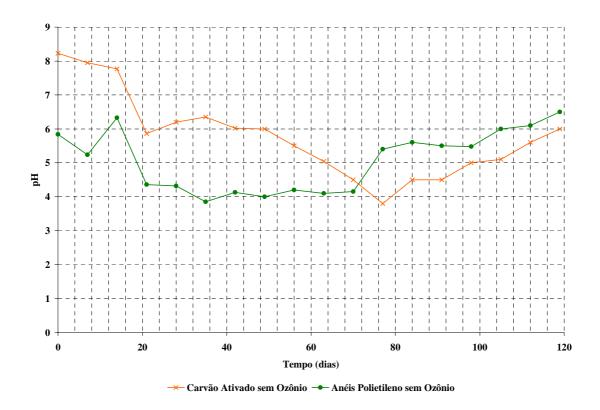


Figura 22: Variação do pH no Sistema não Ozonizado

5.6 Alcalinidade

As Figuras 23 a 25 apresentam a variação da Alcalinidade no sistema. A alcalinidade a bicarbonato apresentou valores médios de 290 mg CaCO₃/l, para a alimentação tanto do afluente ozonizado quanto para afluente bruto e para descargas. Já nos efluentes dos biofiltros observouse uma redução ao longo da operação do sistema, chegando a valores muito baixos para o biofiltro de afluente bruto preenchido com CAG, da ordem de 2,00 mg CaCO₃/l e algumas situações chegando próximo ao limite de detecção do método analítico, indicando consumo total da alcalinidade do sistema. Este processo pode ser confirmado ao se observar a queda do pH. Verifica-se um consumo médio de alcalinidade de 200 e de 150 mg CaCO₃/l, respectivamente, para o biofiltros preenchidos com CAG e para os preenchidos de anéis de polietileno, em condições normais do sistema.

No entanto, nos trechos em que se observa queda de pH pode-se observar quase consumo total da alcalinidade em todas as descargas.

Os processos de amonificação e nitrificação apresentam tendência a consumir alcalinidade (alcalinidade de 7,14 mgCaCO₃/mg N-NH₄), de forma a ter queda do pH, o que pode limitar a velocidade do processo. Como já dito a faixa de pH ótimo está entre 7,8 e 9,0. No entanto, devido a problemas operacionais estes valores não foram mantidos.

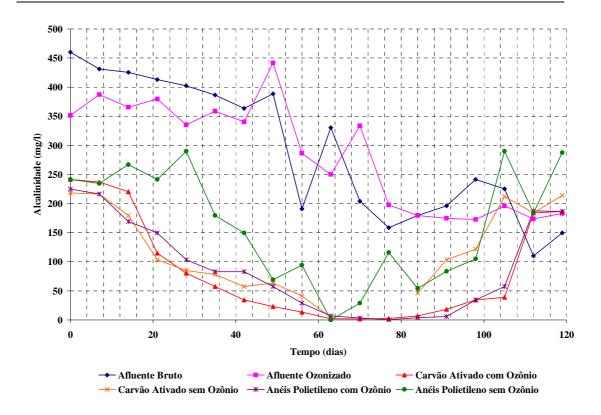


Figura 23: Variação da Alcalinidade (mg/l CaCO₃) no Sistema.

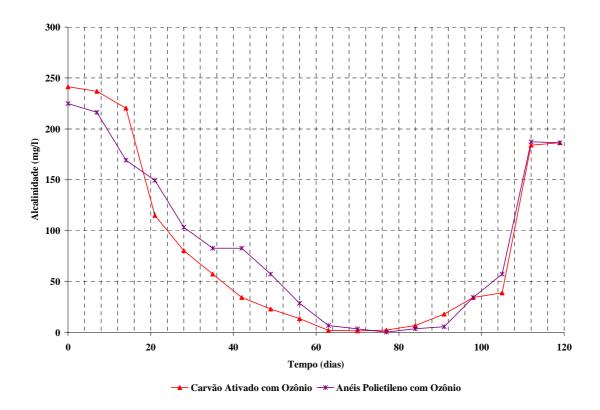


Figura 24: Variação da Alcalinidade (mg/l CaCO₃) no Sistema Ozonizado

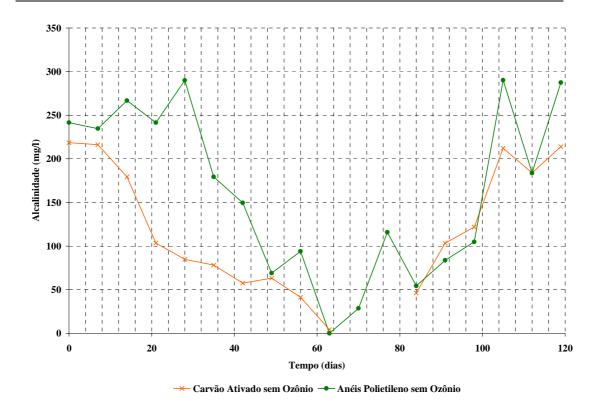


Figura 25: Variação da Alcalinidade (mg/l CaCO₃) no Sistema Não Ozonizado

5.7 Fosfato

As Figuras 26 a 28 apresentam a variação da concentração de Fosfato no sistema. A concentração de fosfato de todas as amostras analisadas apresentou-se alto. Os valores obtidos foram semelhantes, sem grandes variações entre os afluentes bruto e ozonizado e os efluentes dos filtros biológicos.

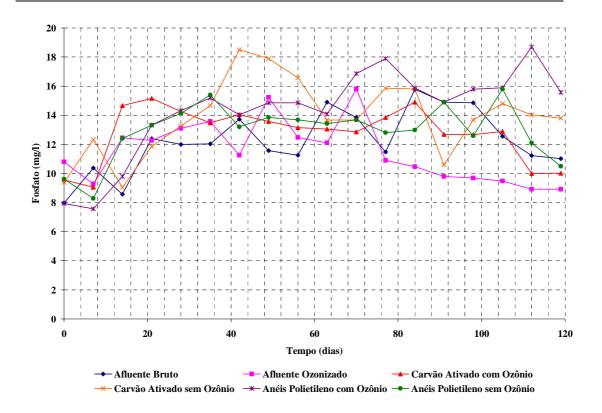


Figura 26: Variação da concentração de Fosfato no Sistema.

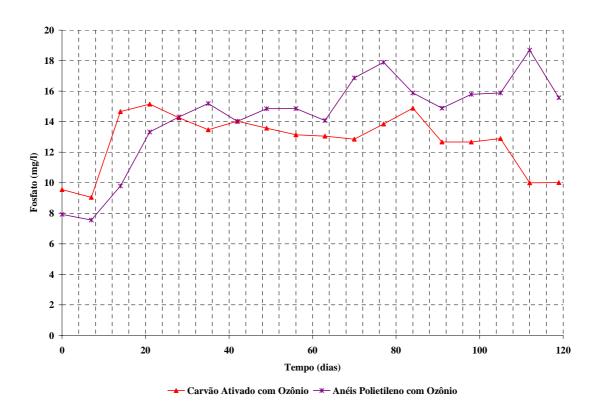


Figura 27: Variação da concentração de Fosfato no Sistema Ozonizado

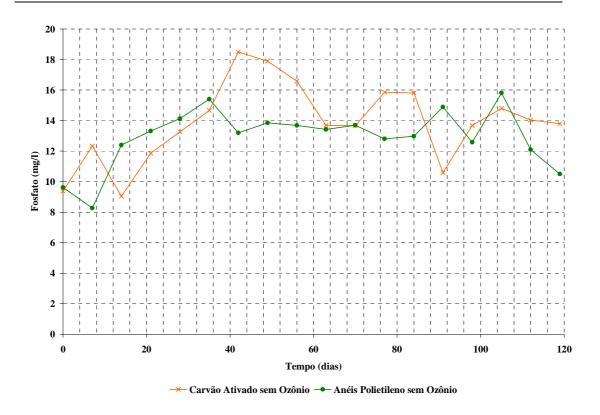


Figura 28: Variação da concentração de Fosfato no Sistema Não Ozonizado

5.8 Temperatura

As Figuras 29 a 31 apresentam a variação da temperatura no sistema. Esta se manteve apresentou uma variação entre 20 e 25 °C.

Segundo Judkins *et al.* (1992) apud Victoria (1993) a temperatura ótima para as bactérias nitrificantes é de 25°C, mas a nitrificação pode ocorrer entre 5 e 45°C, o que também está de acordo com os valores encontrados neste estudo. Em temperaturas mais baixas, a taxa de reação diminui e pode até cessar a 5°C, segundo Ramalho (1983).

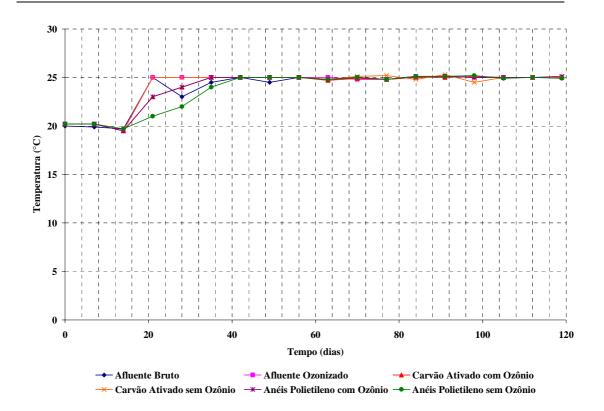


Figura 29: Variação da Temperatura no Sistema

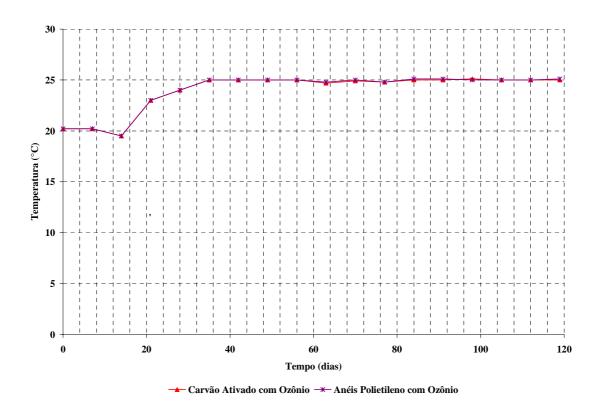


Figura 30: Variação da Temperatura durante no Sistema Ozonizado

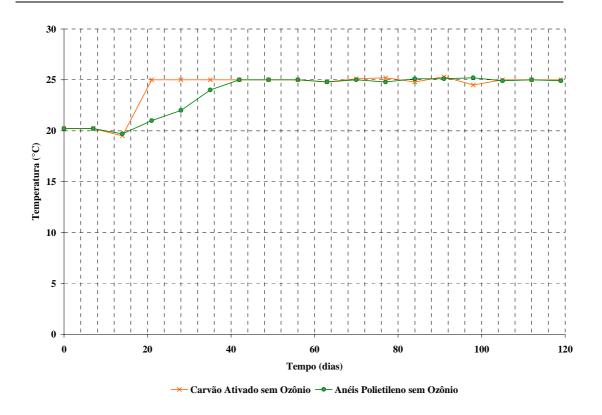


Figura 31: Variação da Temperatura no Sistema Não Ozonizado

5.9 Coliformes Totais e Escherichia Coli

A ação desinfetante do ozônio a influência do meio suporte na retenção dos microrganismos indicadores, Coliformes Totais e *Escherichia Coli* foi avaliada comparando-se a concentração destes microrganismos no esgoto não-ozonizado e ozonizado e antes e depois dos filtros biológicos. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 9 e 10 e nas Figuras 32 e 33.

Tabela 9: Concentração de Coliformes Totais nas amostras.

	Concentração (VFC/100 ml)				
Amostra		Dias			
o o	0	15	30		
Afluente Bruto	13 x 10 ⁶	15 x 10 ⁶	68 x 10 ⁷		
Afluente Ozonizado	11 x 10 ⁶	12 x 10 ⁶	18 x 10 ⁶		
Carvão/ Ozonizado	13 x 10 ⁴	12 x 10 ⁴	2 x 10 ⁴		
Anéis/ Ozonizado	25 x 10 ⁵	15 x 10 ⁴	30×10^3		
Carvão/ Não Ozonizado	46 x 10 ⁴	18 x 10 ⁴	10 x 10 ⁴		
Anéis/ Não Ozonizado	10 x 10 ⁴	11 x 10 ⁴	10 x 10 ⁴		

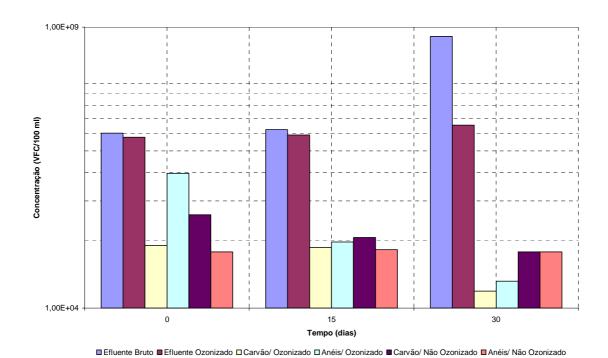


Figura 32: Concentração de Coliformes Totais nas amostras.

Tabela 10: Concentração de Escherichia Coli nas amostras.

	Concentração (VFC/100 ml)				
Amostra		Dias			
	0	15	30		
Efluente Bruto	10 x 10 ⁵	12 x 10 ⁵	19 x 10 ⁷		
Efluente Ozonizado	11 x 10 ⁵	12 x 10 ⁵	29 x 10 ⁵		
Carvão/Ozonizado	30×10^3	12 x 10 ³	10×10^3		
Anéis/Ozonizado	31×10^3	25 x 10 ⁴	7 x 10 ⁵		
Carvão/Não Ozonizado	3 x 10 ⁴	7 x 10 ⁴	10 x 10 ⁴		
Anéis/Não Ozonizado.	15 x 10 ²	12 x 10 ⁴	10 x 10 ⁴		

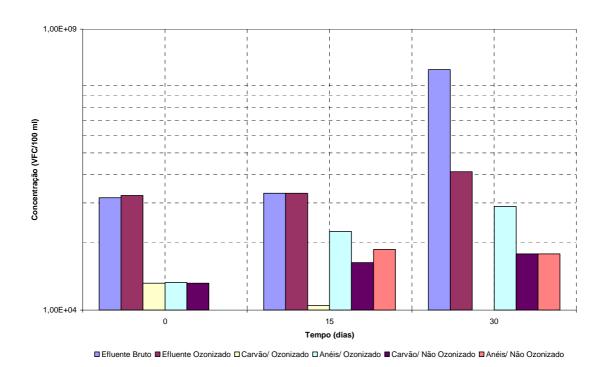


Figura 33: Concentração de Escherichia Coli nas amostras.

A ozonização do efluente do reator anaeróbio não alterou a concentração de Coliformes Totais e *Escherichia Coli*. Ao se comparar os afluentes bruto e ozonizado e os afluentes dos quatro filtros biológicos, verificou-se a ocorrência de retenção ou inativação dos microrganismos indicadores, sendo que a maior eficiência foi obtida na coluna de carvão ativado com ozonização.

A ozonização do efluente do reator UASB inativou, no máximo, 2 log de *E. coli*. Acredita-se que esta essa menor eficiência foi devido à maior demanda de ozônio pela matéria orgânica e inorgânica dissolvidas.

O reator de carvão ativado que recebeu afluente ozonizado apresentou maior eficiência de inativação de *E. coli*, demonstrando que o ozônio tem efeito sobre os microrganismos, embora não os tenha inativado quando da aplicação do ozônio. Os reatores com anéis de polietileno apresentaram comportamento inverso com o afluente ozonizado apresentando menor eficiência. Não se pode concluir que o ozônio tenha efeito negativo devido ao pequeno tempo de operação dos reatores.

5.10 Análise dos Resultados Obtidos

As Figuras 34 a 37 relacionam as concentrações de Nitrato, Nitrito e NTK encontradas para cada sistema com o consumo de Alcalinidade, indicando a ocorrência de nitrificação em todas as situações propostas.

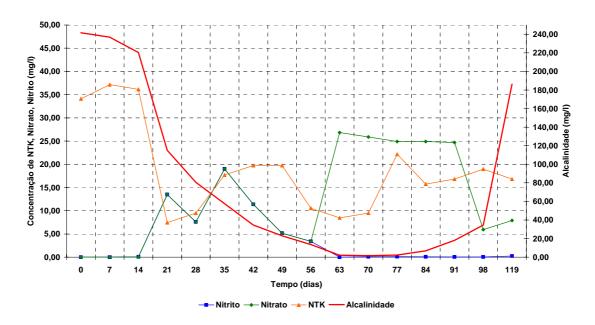


Figura 34: Correlação entre as Formas de Nitrogênio encontradas no Bioflitro CAG Ozonizado

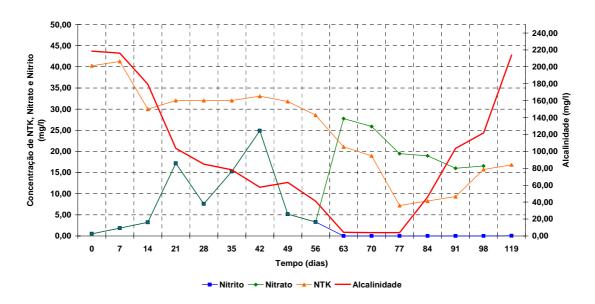


Figura 35: Correlação entre as Formas de Nitrogênio encontradas no Bioflitro CAG Não Ozonizado

Verifica-se que para o mesmo período (63ª a 91ª dias) a produção de Nitrato para ambos os bioflitros preenchidos com CAG apresentaram valores elevados. No entanto, verifica-se que a queda na produção, confirmada pelo consumo excessivo da Alcalinidade ocorreu primeiramente no bioflitro com efluente não ozonizado (a partir do 70ª dia). O bioflitro com efluente ozonizado se mostrou mais resistente à queda de alcalinidade. Quanto à produção de nitrito em ambas a situação foi semelhante, com produção inicial elevada e queda, com valores a de até 0,00 mg/l ao final do processo.

Já nos bioflitros preenchidos com anéis de polietileno para o mesmo período considerado a cima e alimentado com efluente não ozonizado se mostrou mais resistente à queda da alcalinidade, uma vez que a produção para este período se manteve em torno de 27 mg/l.

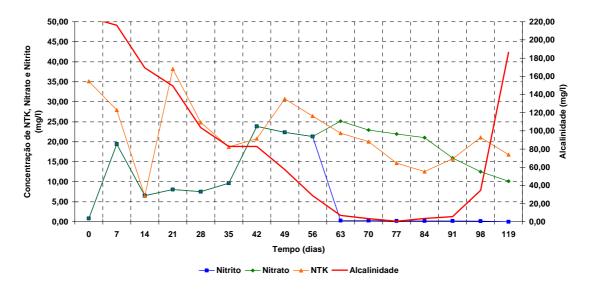


Figura 36: Correlação entre as Formas de Nitrogênio encontradas no Bioflitro Anéis Ozonizado

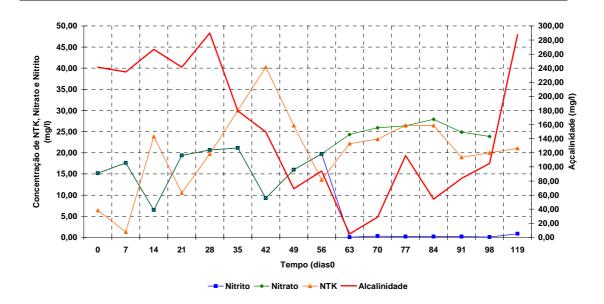


Figura 37: Correlação entre as Formas de Nitrogênio encontradas no Bioflitro Anéis Não Ozonizado

Nas figuras 38 a 41 são apresentados gráficos que relacionam a Alcalinidade ao pH. Verifica-se que para todas as situações a queda da alcalinidade acompanha à queda de pH.

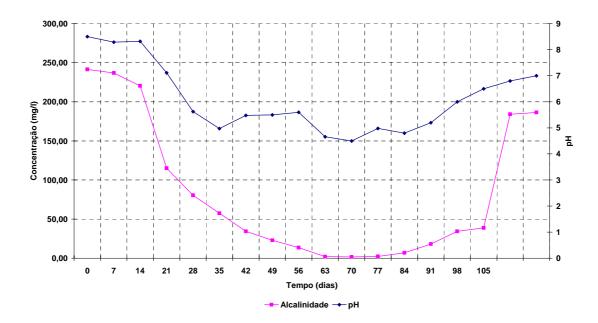


Figura 38: Relação entre o Consumo de Alcalinidade e a Queda de pH para os Bioflitros preenchidos com CAG Ozonizado

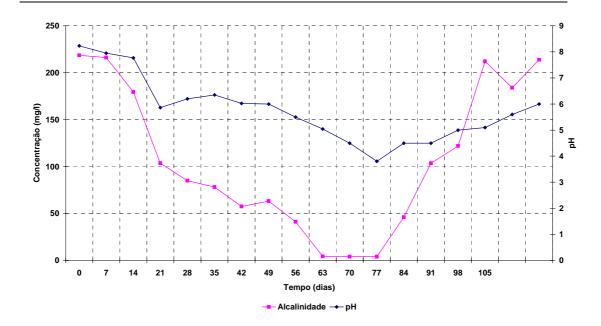


Figura 39: Relação entre o Consumo de Alcalinidade e a Queda de pH para os Bioflitros preenchidos com CAG Não Ozonizado

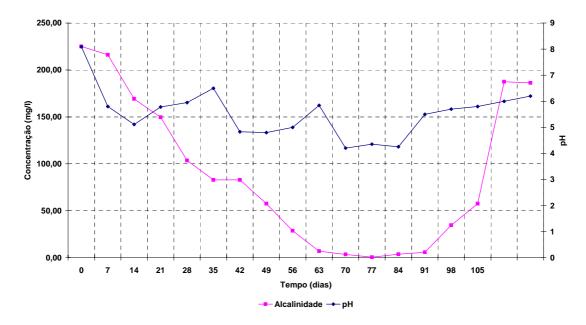


Figura 40: Relação entre o Consumo de Alcalinidade e a Queda de pH para os Bioflitros preenchidos com Anéis Ozonizado

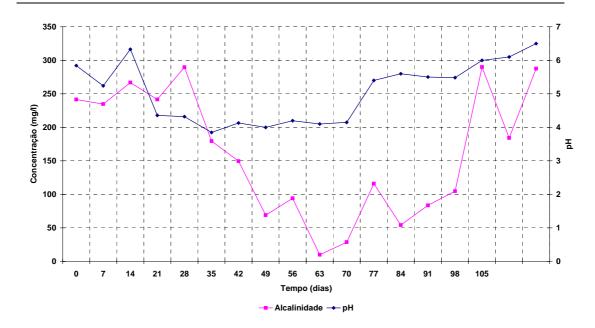


Figura 41 : Relação entre o Consumo de Alcalinidade e a Queda de pH para os Bioflitros preenchidos com Anéis Não Ozonizado

Portanto, conclui-se que ocorreu nitrificação em todos os sistemas, uma vez que houve consumo de NTK e de Alcalinidade, com queda de pH; produção de NTK e produção de Nitrato.

Quanto à eficiência de remoção de DQO, o sistema não se mostrou tão eficiente, porem com eficiências aceitáveis de até 80%.

Cabe ressaltar, no entanto, que não foi possível identificar com clareza quais das unidades de tratamento de mostrou mais adequada à situação proposta.

6 CONCLUSÕES

De acordo com as condições ambientais e operacionais em que os ensaios foram realizados conclui-se que:

- A ozonização do efluente do reator anaeróbio não resultou em melhoria de qualidade no que se refere à DQO. Os resultados foram inconsistentes, com valores de afluente ozonizado superior ao afluente bruto. Este comportamento foi observado em outras pesquisas realizadas na EESC-USP (Gadotti, 2003).
- Os menores valores de DQO foram encontrados nos efluentes dos Filtros Preenchidos com CAG, com valores de até 14,00 mg/l., para os dois tipos de afluentes, ozonizado e não-ozonizado.
- Considerando eficiência de remoção de DQO para todo período de operação os biofiltros preenchidos com anéis de polietileno se mostraram mais eficazes, com eficiência de até 80%.
- Em todos os sistemas avaliados as limitações operacionais influíram significativamente nos resultados apresentados, com acréscimo para os sistemas ozonizados que operaram com uma dosagem de ozônio (1,0mg/l) é muito abaixo do esperado.

- Os reatores biológicos apresentaram atividade biológica com conversão de NTK a
 nitrito e nitrato, sendo mais evidente esta transformação no reator com CAG do que no
 reator com de anéis de polietileno.
- As elevadas concentrações de Nitrito e Nitrato nos efluentes dos quatro biofiltros e o
 decaimento do pH e da alcalinidade evidenciam a ocorrência de nitrificação no sistema,
 principalmente no período entre o 63^a a 91^a dia quando foi adicionado bicarbonato de
 cálcio.
- Em linhas gerais, o Sistema Combinado Reator UASB/ Bioflitro Aerado Submerso sem ozonização apresentou-se como uma alternativa extremamente vantajosa no que diz respeito à nitrificação, uma vez que o processo apresentou velocidades de conversão elevadas.
- Quanto à remoção de DQO e inativação de E. coli o sistema não se mostrou tão favorável devido aos problemas operacionais anteriormente citados.
- O Sistema Combinado Reator UASB/ Bioflitro Aerado Submerso com ozonização não demonstrou melhoras significativas quando comparado ao sem ozonização. Portanto, deve-se reconsiderar a dosagem de ozônio aplicada, a fim de obter melhores eficiências no sistema.

7 SUGESTÕES

Com base nos resultados obtidos sugere-se que:

- O processo de oxidação com ozônio deve ser melhor avaliado variando-se os valores de dosagem de ozônio e tempo de contato; procurando trabalhar com dosagens e tempos menores;
- O tempo de detenção hidráulico dos biofiltros aerados submersos devem ser variados;
- Trabalhar com o biofiltro aerado submerso em escala maior e com melhores condições operacionais;
- Realizar exames de microscopia.
- Medir o consumo de energia elétrica do ozonizador e das bombas.
- Avaliar mais meios suportes, procurando diminuir o preço final do tratamento.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, L.M. Aspectos microbiológicos de los processos de nitrificación-denitrificación. In: 3°

 TALLER Y SEMINARIO LATINO-AMERICANO DE TRATAMIENTO ANAERÓBIO

 DE ÁGUAS RESIDUALES. Montevideo, Uruguay, p. 55-63. 1994.
- AISSE, M. M. Sedimentação do lodo secundário obtido no processo dos lodos ativados. São Carlos, 1985. Tese (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 205 p.
- AISSE, M.M.; LOBATO, M.B., BONA, A. e GARBOSSA, L.H.P. Estudo comparativo do reator UASB e do reator Anaeróbio compartimentado sequencial no tratamento de Esgoto sanitário In. Anais XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre., 2000.
- BELTRAN-HEREDITA, J., TORREGROSSA, J.; DOMINGUEZ, J.R.; GARCIA, J. Aerobic biological treatment of black table olive washing wastewaters: effect of an ozonation stage. *Process biochemistry*, v. 35, p. 1183-1190, 2000.
- BOF, V.S., SANT'ANA, T.D., WANKE, R., SILVA, G.M., SALIM, F.P.C., NARDOTO, J.I.O., NETTO, E.S., PEGORETTI, J.M. ETEs compactas associando reatores anaeróbios

- e aeróbios ampliam a cobertura do saneamento no estado do Espírito Santo Anais do XXVII Congresso Brasileiro de Engenharia

 Sanitária e Ambiental ABES, João Pessoa (PB), 2001.
- BREED, R.S.; MURRAY, E.G.D.; SMITH, N.R. Bergey's manual of determinative bacteriology. Baltimore: Williams and Williams Co., 627 p. 1957.
- CARVALHO, O.Jr. Aprimoramento de um biofiltro aerado submerso empregado no póstratamento do efluente de um reator anaeróbio compartimentado. *Tese (mestrado)*, Escola de engenharia de São Carlos- USP, São Carlos, 2003.
- CARVALLO, L.; POIRRIER, P.; CHAMY, R. Nitrifying activity monitoring and kinetic parameters determination in a biofilm airlift reactor by respirometry. Biotechnology Letters, Toronto, v.24, n.24, p.2063-2066, 2002.
- CARRAND, G.; CAPON, B., RASCONI, A. E BRENNER, R. Elimination of carbonaceous and nitrogenous pollutants by a twin-stage fixed growth process *Water Sci. & Technol.*, vol. 22, no 1/2, pp. 261 272,1989.
- CHERNICHARO, C.A.L. Reatores anaeróbios. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG. 246 p. 1997.
- CHERNICHARO, C.A.L.; HAANDEL, A.C.V.; FORESTI, E.; CYBIS, L.F. Cap.1: Introdução.

 In. CHERNICHARO, C.A.L. (coordenador). *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. Belo Horizonte. p. 19-31, 2001.
- FLORENCIO, L., KATO, M.T. e MORAIS, J.C. (2001). Domestic sewage treatment in full-scale UASB plant at mangueira, Recife, Pernambuco. *Water Science and Technology*, London, UK, v.44, n.4, p.71-77.
- GADOTTI, R.F. Pós-tratamento de efluente de um reator anaeróbio compartimentado por oxidação com ozônio precedendo biofiltro aerado submerso: Estudo da viabilidade técnica e econômica para reuso de água residuária. *Tese (doutorado)*, Escola de engenharia de São Carlos- USP, São Carlos, 2003.

- GASI, T. M. T. *et al.* Aplicação de ozônio para melhoria do efluente de reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB). In: XV Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belém, p. 2-23, 1989.
- GONÇALVES, R. F., F. SAMMUT, AND F. ROGALLA. High rate biofilters simultaneous phosphorus precipitation and nitrogen removal Chemical water and Wastewater Treatment II Hahn, H.H. et Klute, R. (Eds) Springer-Verlag Berlin Heildelberg, pp. 357 372, 1992.
- GONÇALVES R.F. & ROGALLA, F. Biofiltros aerados para remoção de nitrogênio de águas residuárias sob diversas temperaturas Anais eletrônicos do XXIV Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental 30 de outubro a 4 de novembro de 1994, Buenos Aires, Argentina, 1994.
- GONÇALVES, R.F., ARAÚJO, V. L.; CHERNICHARO, C.A.L Association of a UASB reactor and a submerged aerated biofilter for domestic sewage treatment. *Water Science and Technology*, v. 38, n. 8-9 p. 189-195, 1998.
- HALALSHEH, M., SAWAJNEH, Z., ZU'BI, M., ZEEMAN, G., LIER, J., FAYYAD, M., LETTINGA, G. (2005). Treatment of strong domestic sewage in a 96 m³ UASB reactor operated at ambient temperatures: two-stage versus single-stage reactor. *Bioresour Technol*. v. 96, n.5, p.577-585.
- HELBLE, A.; SCHLAYER, W.; LIECHTI, A.; JENNY, R.; MÖBIUS, C. H. Advanced effluent treatment in the pulp and paper industry with a combined process of ozonation and fixed bed biofilm reactors. *Water Science and Technology*, v. 40, n. 11-12, p. 343-350, 1999.
- HIRAKAWA, C, PIVELI, R.P. e SOBRINHO, P.A. Biofiltro aerado submerso aplicado ao pós-tratamento de efluente de reator UASB-Estudo em escala piloto com esgoto sanitário.

 In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. João Pessoa: ABES, 2002.
- IACONI, C.D.; LOPEZ, A.; RAMADORI, R.; PINTO, A.C.D.; PASSINO, R. Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter. *Water Research*, v. 36, p. 2205-2214, 2002.

- KARRER, N.J., RYHINER, G. e HEINZLE, E. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. *Water Science and Technology*, v. 31, n. 5, p. 1013-1020, 1997.
- KIM, B.R.; ANDERSON, S.G.; ZEMILA, J.F. Effect of biological treatments on COD adsorption. *Water Research*, v. 24, n. 4, p. 457-461, 1990.
- LACAMP, B.; HANSEN, F., PENILLARD, P. E ROGALLA, F. (1992) Wastewater nutrient removal with advanced biofilm reactors *Water Sci. & Technol.*, vol. 27, no 5/6, pp. 263 276
- LEEUWEN, J. V. Reclaimed water an untapped resource. *Desalination*, n. 106, p. 233-240, 1995.
- LIN, C.;TSAI, T.; LIU, J.; CHEN, M. Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonation and BAC advanced treatment. *Water Research*, v. 35, n. 03, p. 699-704, 2000.
- LIN, S.H.; CHEN, L.L. Kinetic characteristics of textile wastwwater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds. *Water Research*, v. 34, n. 03, p. 763-772, 2000.
- METCLAF & EDDY, (2003). In: Wastewater Engenieer- Treatment, Diposal and Reuse. 5 a ed. . McGraw-Hill.
- MOCHIDZUKI, K.; TAKEUCHI, Y. Improvement of Biodegradability of ethlenediaminetetracetic acid in biological activated carbon treatment by chemical preoxidation. *Separation Purication Tehnology*, v. 17, p. 125-130, 1999.
- NASCIMENTO, M.C.P.; CHERNICHARO, C.A.L.; BEJAR, D.O. Filtros biologicos aplicados ao pós-tratamento de efluentes de reatores UASB. In. CHERNICHARO, C.A.L. (coordenador). Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: coletânea de trabalhos técnicos. Belo Horizonte. p. 107-114, 2000.
- NETO, C.O.A., MELO, H.S., PEREIRA, M.G. e FILHO, M.L. Filtros anaeróbios com enchimento de diferentes materias. Pós-Tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: Coletânia de trabalhos técnicos. v. 01, p. 75-86, 2000.

- PASSIG, F.H & CAMPOS, J.R. Reator anaeróbio híbrido para tratamento de esgoto sanitário.

 In: Anais do II Seminário do projeto temático: Desenvolvimento, Análise, aprimoramento e otimização de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias. São Carlos SP. p. 233-237.
- PEREIRA-RAMIREZ, O., ANTUNES, R.M.; QUADRO, M.S.; KOETZ, P.R. Pós-tratamento de efluentes de reator UASB com filtros. *Rev. Bras. de Agrociência*, v.7, n. 3, p. 209-212, 2001.
- PUJOL, R., CANLER, J.P. E IWEMA, A. (1992) Biological aerated filters: an attractive and alternative biological process *Water Sci. & Technol.*, vol. 26, no 3/4, pp. 693 702.
- RICE, R.G.; ROBSON, C.M.; MILLER, G.W.; HILL, A.G. Uses of ozone in drinking water treatment. *Journal AWWA*, v. 40, n. 11-12, p. 343-350, 1999.
- SARAIVA, L. B. Remoção de nutrientes em efluente de indústria de parboilização de arroz. Rio Grande, 2000, 81p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Departamento de Química, Fundação Universidade Federal do Rio Grande.
- SILVA, S.M.C.P. (1993). Desenvolvimento de uma nova concepção de tratamento de águas residuárias pela associação de processos anaeróbios e aeróbios. 472p. Tese (Doutorado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993. SIMPKINS, M.J.; McLAREN, A.R. (1978). Consistent biological phosphate and nitrate removal in an activated sludge plant. Water Technology, New York, USA, v.10, p.433.
- TSCHUI, M., BOLLER, M., GUJER, W., EUGSTER, J., MÄDER, C. e STENGEL, C. (1993)

 Tertiary nitrification in aerated pilot biofilters Anais 2nd International Conf.

 Specializae on Biofilm Reactors, Paris, France pp. 109 116
- TORRES, P. & FORESTI, E. (2001). Domestic sewage treatment in a pilot system composed of UASB and SBR reactor. *Water Science and Technology*. v. 44, n. 4, p. 247-253.
- VERSIANI, B.M.; JORDÃO, E.P., JÚNIOR, I.V.., DEZOTTI, M.W. de C. e AZEVEDO, J.P.S. Fatores intervenientes no desempenho de um reator UASB submetido a diferentes condições operacionais In. Anais 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Cuiabá, 2005.

- VICTORIA, J.A.R.. Nitrificação de efluente de reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) em filtro aeróbio. Dissertação de Mestrado. São Carlos, Universidade de São Paulo, 1993.
- VILLAVERDE, S.; GARCIA-ENSINA, P.; LACALLE, M. L. *et al.* Nitrification-denitrification of UASB effluents highly loaded with nitrogen in an activated sludge reactor operated with short cycled aeration. Water Science and Technology, London, v.44, n.4, p.279-286, 2001.
- VON SPERLING, M. (1996). Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 2 ed.- Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais.
- WALKER, G.M.; WEATHERLY, L.R. Biological activated carbon treatment of industrial wastewater in stirred tank reactors. *Chemical Engineering Journal*, v. 75, p. 201-206, 1999.
- WANKE, R., SANT'ANA, T.D. C., SILVA, G. M. da, GARIOLI, A. B. V. e GONÇALVES, R.F. (2002). Operação de ETE's compactas do tipo UASB+ BF's do município de Linhares-ES.
- YAVICH, A.A., LEE, K.H., CHEN, K.C., PAPE, L. e MASTEN, S.J. Evaluation of biodegradability of NOM after ozonation. *Water Research*, v. 38, p. 2839-2846, 2004.

9 ANEXOS

Tabela 11: Valores de Concentração de DQO (mg/l)

Tempo (dias)	Afluente Bruto	Afluente Ozonizado	Carvão Ativado com Ozônio	Carvão Ativado sem Ozônio	Anéis Polietileno com Ozônio	Anéis Polietileno sem Ozônio
0	117	80	14	31	106	24
7	168	144	28	62	54	7
14	113	233	50	74	318	31
21	99	82	35	48	204	23
28	103	131	48	78	150	33
35	113	302	65	102	113	46
42	104	158	4	22	407	11
49	140	137	57	39	241	39
56	192	182	67	78	105	40
63	112	126	31	59	30	14
70	90	152	50	48	48	25
77	85	182	53	14	42	54
84	90	175	25	12	52	32
91	125	192	30	16	49	45
98	140	220	32	15	62	49
105	ı	240	35	18	78	52
112	-	260	36	16	100	35
119	105	220	29	25	112	37

Tabela 12: Valores da Concentração de Alcalinidade (mg/l)

Tempo (dias)	Afluente Bruto	Afluente Ozonizado	Carvão Ativado com Ozônio	Carvão Ativado sem Ozônio	Anéis Polietileno com Ozônio	Anéis Polietileno sem Ozônio
0	460,00	351,44	241,50	218,50	224,94	241,50
7	431,25	387,32	236,90	216,20	216,20	234,60
14	425,50	365,70	220,34	179,40	169,28	266,80
21	412,85	379,50	115,00	103,50	149,50	241,50
28	402,50	335,34	80,50	84,87	103,50	289,80
35	386,40	358,80	57,50	78,20	82,80	179,40
42	363,40	340,40	34,50	57,50	82,80	149,50
49	388,70	441,60	23,00	63,25	57,50	69,00
56	191,00	286,58	13,57	41,17	28,75	94,07
63	330,51	250,01	2,07	4,37	6,90	-
70	203,78	333,50	1,61	-	3,45	28,75
77	158,47	197,80	2,30	-	0,46	115,92
84	179,40	179,40	6,90	46,00	3,68	54,28
91	195,96	174,57	18,17	103,50	5,75	83,72
98	241,50	172,50	34,50	121,90	34,50	104,88
105	225,40	195,96	38,87	212,06	57,50	290,03
112	109,94	173,65	184,00	184,00	187,45	184,00
119	149,50	183,08	186,30	213,90	186,30	287,50

Tabela 13: Valores de Concentração de Fosfato (mg/l)

Tempo (dias)	Afluente Bruto	Afluente Ozonizado	Carvão Ativado com Ozônio	Carvão Ativado sem Ozônio	Anéis Polietileno com Ozônio	Anéis Polietileno sem Ozônio
0	7,970	10,804	9,558	9,381	7,935	9,616
7	10,375	9,276	9,046	12,333	7,559	8,276
14	8,564	12,450	14,667	9,040	9,793	12,403
21	12,397	12,274	15,155	11,862	13,326	13,320
28	12,000	13,103	14,265	13,264	14,315	14,126
35	12,039	13,573	13,479	14,667	15,184	15,396
42	13,732	11,257	14,043	18,494	14,026	13,202
49	11,568	15,230	13,580	17,890	14,850	13,858
56	11,248	12,480	13,148	16,580	14,860	13,680
63	14,896	12,109	13,056	13,679	14,079	13,426
70	13,850	15,800	12,860	13,670	16,870	13,690
77	11,468	10,900	13,850	15,860	17,890	12,800
84	15,790	10,470	14,890	15,800	15,880	12,980
91	14,890	9,800	12,680	10,590	14,890	14,890
98	14,850	9,680	12,670	13,680	15,789	12,580
105	12,560	9,480	12,894	14,800	15,890	15,800
112	11,221	8,917	10,004	14,032	18,694	12,097
119	11,020	8,918	10,010	13,800	15,568	10,500

Tabela 14: Valores de Concentração de Nitrato (mg/l)

Tempo (dias)	Afluente Bruto	Afluente Ozonizado	Carvão Ativado com Ozônio	Carvão Ativado sem Ozônio	Anéis Polietileno com Ozônio	Anéis Polietileno sem Ozônio
0	0,8326	0,9859		0,4918	0,8266	15,1565
7	1,0043	1,0764		1,8342	19,4135	17,6025
14	1,3725	1,2262	0,0723	3,2120	6,5340	6,4690
21	0,6900	1,1806	13,4968	17,1828	8,0758	19,3770
28	0,7852	1,0250	7,5980	7,5820	7,5280	20,6780
35	1,3228	1,0840	18,9956	15,2560	9,6382	21,1480
42	1,7010	1,3010	11,3632	24,8928	23,8500	9,2660
49	1,2960	1,3620	5,1620	5,1680	22,3600	15,9800
56	1,3100	1,3428	3,4176	3,2896	21,3270	19,7150
63	3,0336	1,6900	26,8260	27,7610	25,1440	24,3480
70	3,3640	1,6820	25,8900	25,8900	22,9300	25,8900
77	1,8133	1,8998	24,8850	19,4520	21,9490	26,3930
84	1,7830	1,7890	24,8900	18,9400	21,0500	27,8900
91	1,6840	1,5890	24,6700	15,9800	15,9800	24,8900
98	1,5800	1,4890	5,9400	16,5470	12,4900	23,8700
105	1,0589	1,6890	6,8200	15,4000	11,3360	10,9400
112	0,8669	1,3769	6,3260	9,8090	10,2560	7,8900
119	0,8566	1,2580	7,8900	8,5200	10,1500	0,6580

Tabela 15: Valores de Concentração de Nitrito (mg/l)

Tempo (dias)	Afluente Bruto	Afluente Ozonizado	Carvão Ativado com Ozônio	Carvão Ativado sem Ozônio	Anéis Polietileno com Ozônio	Anéis Polietileno sem Ozônio
0	0,833	0,986		0,492	0,827	15,157
7	1,004	1,076		1,834	19,414	17,603
14	1,373	1,226	0,072	3,212	6,534	6,469
21	0,690	1,181	13,497	17,183	8,076	19,377
28	0,785	1,025	7,598	7,582	7,528	20,678
35	1,323	1,084	18,996	15,256	9,638	21,148
42	1,701	1,301	11,363	24,893	23,850	9,266
49	1,296	1,362	5,162	5,168	22,360	15,980
56	1,310	1,343	3,418	3,290	21,327	19,715
63	0,026	0,025	0,006	0,012	0,298	0,033
70	0,025	0,009	0,059	0,005	0,298	0,295
77	0,003	0,098	0,089	0,003	0,210	0,210
84	0,004	0,089	0,078	0,003	0,205	0,195
91	0,059	0,059	0,049	0,004	0,195	0,185
98	0,095	0,049	0,050	0,005	0,160	0,098
105	0,598	0,024	0,039	0,005	0,059	0,048
112	0,867	0,011	0,055	0,005	0,002	0,079
119	0,689	0,020	0,257	0,046	0,003	0,850

Tabela 16: Valores de Concentração de NTK (mg/l)

Tempo (dias)	Afluente Bruto	Afluente Ozonizado	Carvão Ativado com Ozônio	Carvão Ativado sem Ozônio	Anéis Polietileno com Ozônio	Anéis Polietileno sem Ozônio
0	45,364	46,389	34,091	40,240	35,116	6,422
7	38,190	43,314	37,166	41,265	27,942	1,298
14	40,240	42,290	36,141	29,992	6,422	23,843
21	50,488	53,562	7,446	32,042	38,190	10,521
28	51,513	53,562	9,496	32,042	24,868	19,744
35	52,538	53,562	17,694	32,042	18,719	29,992
42	53,562	54,587	19,744	33,066	20,769	40,240
49	50,488	51,513	19,744	31,784	30,714	26,436
56	46,758	52,106	10,521	28,575	26,436	13,601
63	43,550	49,967	8,471	21,088	22,158	22,158
70	42,480	48,898	9,496	18,949	20,018	23,227
77	34,993	47,828	22,158	7,183	14,670	26,436
84	37,132	51,037	15,740	8,253	12,531	26,436
91	41,410	40,341	16,810	9,322	15,740	18,949
98	40,341	43,550	18,949	15,740	21,088	20,018
119	38,202	41,410	16,810	16,810	14,670	21,088

Tabela 17: Valores de pH

Tempo (dias)	Afluente Bruto	Afluente Ozonizado	Carvão Ativado com Ozônio	Carvão Ativado sem Ozônio	Anéis Polietileno com Ozônio	Anéis Polietileno sem Ozônio
0	6,880	6,720	8,500	8,230	8,090	5,840
7	6,660	6,770	8,290	7,950	5,800	5,240
14	6,600	6,670	8,320	7,770	5,110	6,330
21	6,700	6,700	7,110	5,860	5,780	4,360
28	6,500	6,500	5,620	6,200	5,950	4,320
35	6,230	6,350	4,970	6,350	6,500	3,850
42	6,520	6,770	5,480	6,020	4,830	4,130
49	6,580	6,780	5,500	6,000	4,800	4,000
56	6,250	6,900	5,600	5,500	5,000	4,200
63	6,351	6,660	4,660	5,040	5,840	4,100
70	6,450	6,500	4,500	4,500	4,200	4,150
77	6,750	6,840	4,980	3,800	4,350	5,400
84	7,200	6,480	4,800	4,500	4,250	5,600
91	6,500	6,780	5,200	4,500	5,500	5,500
98	6,700	6,890	6,000	5,000	5,700	5,480
105	6,800	7,000	6,500	5,100	5,800	6,000
112	7,000	7,100	6,800	5,600	6,000	6,100
119	7,100	7,000	7,000	6,000	6,200	6,500

Tabela 18: Valores da Temperatura (°C)

Tempo (dias)	Afluente Bruto	Afluente Ozonizado	Carvão Ativado com Ozônio	Carvão Ativado sem Ozônio	Anéis Polietileno com Ozônio	Anéis Polietileno sem Ozônio
0	20,0	20,2	20,2	20,2	20,2	20,2
7	19,9	20,2	20,2	20,2	20,2	20,2
14	19,7	19,5	19,5	19,5	19,5	19,7
21	25,0	25,0	23,0	25,0	23,0	21,0
28	23,0	25,0	24,0	25,0	24,0	22,0
35	24,5	25,0	25,0	25,0	25,0	24,0
42	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
49	24,5	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
56	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
63	24,8	25,0	24,7	24,8	24,8	24,8
70	25,0	24,8	24,9	25,1	25,0	25,0
77	24,8	24,8	24,8	25,2	24,8	24,8
84	25,1	25,0	25,0	24,8	25,1	25,1
91	25,1	25,1	25,0	25,3	25,1	25,1
98	25,0	25,0	25,1	24,5	25,0	25,2
105	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	24,9
112	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
119	25,0	25,0	25,0	25,0	25,1	24,9