Campus de São Carlos

**AVALIAÇÃO DE SISTEMAS ANAERÓBIO-AERÓBIO
COM BIOMASSA IMOBILIZADA PARA REMOÇÃO DE
MATÉRIA CARBONÁCEA E NITROGÊNIO DE
ESGOTO SANITÁRIO E USO DO BIOGÁS NA
DESNITRIFICAÇÃO**

Autor: Luis Hamilton Pospissil Garbossa

Orientador: Prof. Tit. Eugenio Foresti

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

Tese defendida e julgada em 01-08-2006 perante a Comissão Julgadora:

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

APROVADO

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

Aprovado

Prof.^a Dr.^a **GIOVANA TOMMASO**
(Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos/USP)

APROVADO

Prof. Dr. **ADALBERTO NOYOLA**
(Universidad Nacional Autónoma de México/UNAM)

APROVADO

Prof.^a Dr.^a **MARIA CRISTINA BORBA BRAGA**
(Universidade Federal do Paraná/UFPR)

Aprovado

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

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

G214a Garbossa, Luis Hamilton Pospissil
Avaliação de sistemas anaeróbio-aeróbio com
biomassa imobilizada para remoção de matéria carbonácea
e nitrogênio de esgoto sanitário e uso do biogás na
desnitrificação / Luis Hamilton Pospissil Garbossa.
-- São Carlos, 2006.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São
Carlos-Universidade de São Paulo, 2006.
Área: Hidráulica e Saneamento.
Orientador: Prof. Tit. Eugenio Foresti.

1. Processo anaeróbio. 2. Pós-tratamento. 3. Biomassa
imobilizada. 4. Biogás. 5. Desnitrificação. I. Título.

LUIS HAMILTON POSPISSIL GARBOSSA

AVALIAÇÃO DE SISTEMAS ANAERÓBIO - AERÓBIO COM BIOMASSA
IMOBILIZADA PARA REMOÇÃO DE MATÉRIA CARBONÁCEA E
NITROGÊNIO DE ESGOTO SANITÁRIO E USO DO BIOGÁS NA
DESNITRIFICAÇÃO

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

ORIENTADOR: PROF. TIT. EUGENIO FORESTI

São Carlos - SP

2006

*À minha esposa Katt e meu filho Lucas, sem os quais a vida
não teria sentido.*

*"Life has more imagination than
we carry in our dreams"*

(Filme - 1492: Conquest of Paradise)

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo.

À minha família Paranaense, Angelo, Maria Bernadete, Mary, Cesinha, tia Elizabeth, Toni, Merso e Cleverson a quem agradeço de coração, pela ajuda e pelo constante incentivo.

À minha família Catarinense, Ailson, Acácia, Anderson e Vivi, por todo apoio.

Ao professor Dr. Eugenio Foresti pela orientação no desenvolvimento deste trabalho e colaboração para conclusão da tese, ensinamentos e amizade.

Ao professor Dr. Marcelo Zaiat pela colaboração, auxílio e sugestões durante a fase experimental.

Aos amigos Jenny, Ronan e Ana Paula pela grande amizade, pelos bons momentos em São Carlos, pelos almoços e jantas, pelo cinema e por toda ajuda que vocês nos deram (vcs são 10!).

Aos amigos e colegas de laboratório Fernandão, Alexandre, Renato, André e Chico.

À professora Dra. Ruth pelo auxílio na correção do texto.

Ao pessoal de iniciação científica, Adriano e Theo.

A todos os amigos das disciplinas, do Laboratório de Processos Biológicos e dos churrascos.

Aos amigos da Espanha Sara, Amparo, Pedro, Hicham (francês), Facundo (argentino).
À Magdalena por me “agüentar” e a todos não mencionados aqui.

Às funcionárias do Laboratório de Processos Biológicos, Beth, Janja e Eloísa pela permanente disposição em atender meus pedidos de ajuda durante a fase experimental deste trabalho.

Às secretárias do Curso de pós-graduação em Hidráulica e Saneamento, Rose, Sá e Pavi, por todo o auxílio.

Aos funcionários dos diversos laboratório da USP, obrigado pela atenção despendida.

À FAPESP pela bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro

À CAPES pela bolsa de doutorado na Espanha.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Biotecnologia no tratamento de efluentes	4
2.1.1 Processo anaeróbio	4
2.1.2 Processo aeróbio - nitrificação	5
2.1.3 Processo anóxico – desnitrificação.....	8
2.2 Novos processos na remoção de nitrogênio	9
2.3 Doadores de elétrons na desnitrificação	12
2.3.1 Compostos de carbono	13
2.3.2 Composto de enxofre.....	15
2.4 Sistemas mistos – reatores combinados	17
2.5 Considerações finais.....	27
3 Objetivos.....	28
4 Material e Métodos.....	29
4.1 Instalação experimental	29
4.1.1 Montagem experimental do RMRLF	29
4.1.2 Montagem experimental do RAAHLF	33
4.2 Reatores em batelada para ensaios de desnitrificação	35
4.3 Alimentação dos reatores	36
4.3.1 Água residuária.....	36
4.3.2 Água residuária sintética	37
4.3.3 Biogás fornecido aos sistemas como doador de elétrons para desnitrificação	37
4.4 Suporte para imobilização da biomassa.....	38
4.5 Lodo de inóculo	39

4.6	Análises físico-químicas.....	39
4.7	Exames microbiológicos	40
4.8	Métodos moleculares – extração de DNA.....	40
4.9	Composição dos gases por cromatografia	40
4.10	Procedimento Experimental	41
4.10.1	Imobilização da biomassa.....	41
4.10.2	Operação do RMRLF	42
4.10.3	Operação do RAAHLF	43
4.10.4	Amostragem e análises físico-químicas	44
4.11	Ensaio específicos.....	44
4.11.1	Ensaio hidrodinâmicos no RMRLF	44
4.11.2	Amostragem ao longo dos reatores	45
4.11.3	Ensaio para avaliação do fornecimento de ar comprimido e estimativa do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (K_{La}) e da velocidade observada de respiração dos microrganismos aeróbios (R_{obs}) no RMRLF	46
4.11.4	Ensaio de desnitrificação em batelada	47
5	Resultados e discussão	49
5.1	Características do inóculo utilizado.....	49
5.1.1	Lodo do abatedouro de aves	49
5.1.2	Lodo da ETE da cidade de Rio Claro	52
5.2	Reator Misto Radial de Leito Fixo	53
5.2.1	Ensaio hidrodinâmicos.....	53
5.2.2	Resultados das análises de monitoramento	57
5.2.3	Comportamento dos compostos de nitrogênio	67
5.2.4	Ensaio para verificar carga máxima aplicada na nitrificação	72
5.2.5	Ensaio para avaliação do fornecimento de ar comprimido e estimativa do coeficiente volumétrico de transferência de massa (K_{La}) e da velocidade de respiração dos microrganismos aeróbios (R_{obs}).....	73
5.2.6	Resultados das amostragens espaciais ao longo do RMRLF	75
5.2.7	Ensaio de desnitrificação em batelada com biomassa do RMRLF	81
5.2.8	Microbiologia nas distintas câmaras do RMRLF	85
5.3	Reator Aeróbio-Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo.....	92
5.3.1	Resultados das análises de monitoramento	92
5.3.2	Comportamento dos compostos de nitrogênio	97

5.3.3	Resultados das amostragens espaciais executadas no RAAHLF na etapa 2	102
5.3.4	Microbiologia nas distintas câmaras do RAAHLF	107
6	Conclusões.....	114
7	Sugestões	117
8	Referências Bibliográficas.....	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Rotâmetro para controle do fornecimento de ar comprimido.....	30
Figura 4.2 – Esquema do RMRLF com vista superior e corte transversal.....	30
Figura 4.3 – Foto do reator em funcionamento no local das instalações experimentais	31
Figura 4.4 - Reservatórios de esgoto com tela para remoção de partículas maiores que 2 mm	32
Figura 4.5 - Instalação para fornecimento do biogás ao RMRLF. A – Captação do biogás no reator tipo UASB; B – Equipamento para fornecimento de biogás; C – Equipamento já instalado no RMRLF; D – medidor de vazão e volume de biogás.....	33
Figura 4.6 - RAAHLF em operação com suas tubulações de alimentação e coleta de biogás.	34
Figura 4.7 - Esquema da montagem experimental do RAAHLF	34
Figura 4.8 - Reservatório de esgoto tratado anaerobiamente	35
Figura 4.9 - Frascos utilizados como reatores desnitrificantes autotróficos.....	36
Figura 4.10 - Morfologia dos alvéolos na espuma de poliuretano	38
Figura 4.11 - Espumas de poliuretano em contato com lodo anaeróbio macerado	41
Figura 4.12 - Equipamento para aquisição de dados de condutividade com sensor disposto no ponto de saída do reator.....	45
Figura 5.1 - Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo de inóculo. (a) filamentos e cocos, (b) filamentos septados e cocos, (c) e (d) bacilos curvos, bacilos delgados e bacilos ovalados.....	50
Figura 5.2 - Microscopia eletrônica de varredura realizada no lodo de inóculo. (a) região da espuma analisada, (b) material extracelular, cocos e bacilos, (c) cocos e bacilos, (d) bacilos e cocos	51
Figura 5.3 - Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo de inóculo. (a) bacilos e espiroqueta indicada na seta, (b) Protozoário, (c) morfologia semelhante à fotoanoxigênicas e bacilos, (d) filamentosas	52
Figura 5.4 - Ensaio hidrodinâmico no início da operação do RMRLF, sem biomassa	53
Figura 5.5 - Ensaio hidrodinâmico no final da operação do RMRLF, com biomassa	53
Figura 5.6 - Curva F para o início da operação do RMRLF.....	54

Figura 5.7 - Curva F para o final da operação do RMRLF.	55
Figura 5.8 - Curva E para o início da operação do RMRLF.	56
Figura 5.9 - Curva ■ E e ■ E ₀ para o final da operação do RMRLF.	56
Figura 5.10 - Valores de temperatura afluente ao RMRLF.	59
Figura 5.11 - Valores obtidos de ■ DQO afluente, ▲ DQOf afluente, □ DQO efluente e Δ DQOf efluente ao RMRLF.	60
Figura 5.12 - Valores obtidos de ■ AB afluente e □ AB efluente no RMRLF.	63
Figura 5.13 - Valores obtidos de ■ pH afluente e □ pH efluente no RMRLF.	64
Figura 5.14 - Valores obtidos de ■ SSV afluente e □ SSV efluente no RMRLF.	65
Figura 5.15 - Valores obtidos de ■ N-NTK afluente e □ N-NTK efluente.	67
Figura 5.16 - Valores obtidos de ■ N-NO ₃ afluente e □ N-NO ₃ efluente.	69
Figura 5.17 – Balanço de massa para os compostos de nitrogênio no RMRLF durante a etapa 2. ■ N-NAmon, ■ N-NOrg, ■ N-NO ₂ , ■ N-NO ₃ e ■ N-N ₂ + anabolismo.	69
Figura 5.18 - Balanço de massa para os compostos de nitrogênio no RMRLF durante a etapa 3. ■ N-NAmon, ■ N-NOrg, ■ N-NO ₂ , ■ N-NO ₃ e ■ N-N ₂ + anabolismo.	70
Figura 5.19 - Balanço de massa para o somatório dos compostos de enxofre no RMRLF.	71
Figura 5.20 - Variação temporal dos valores de ■ OD e — curvas de ajuste aos pontos experimentais dos ensaios realizados no RMRLF.	74
Figura 5.21 - Esquema indicativo dos pontos amostrados do RMRLF.	76
Figura 5.22 - Perfil etapa 2 para média de valores de ■ DQOf e ■ AB do RMRLF.	76
Figura 5.23 – Perfil no RMRLF para média dos compostos de nitrogênio durante a etapa 2, ■ N-NAmon, ■ N-NOrg, ■ N-NO ₃ , ■ N-NO ₂ e ■ N-N ₂ + anabolismo.	78
Figura 5.24 – Perfil etapa 3 para média de valores de ■ DQOf e ■ AB do RMRLF.	79
Figura 5.25 – Perfil etapa 3 para média de valores de pH do RMRLF.	80
Figura 5.26 – Perfil no RMRLF para média dos compostos de nitrogênio durante a etapa 3, ■ N-NAmon, ■ N-NOrg, ■ N-NO ₃ , ■ N-NO ₂ e ■ N-N ₂ + anabolismo.	81
Figura 5.27 – Resultados das análises de DGGE no início da operação e final de operação dos reatores em batelada.	83
Figura 5.28 - Curvas médias de consumo de N-NO ₃ ⁻ com utilização de sulfeto para os reatores ■ R1 e ■ R2.	84
Figura 5.29 – Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo da câmara 1 do RMRLF. (a) bacilos e Thiopedia, (b) bacilos delgados e bacilos curvos, (c) bacilos agrupados, (d) bacilos septados, e morfologia semelhante a <i>Methanosaeta</i>	86

Figura 5.30 – Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo da câmara 2 do RMRLF. (a) bacilos e filamentos com morfologia semelhante a <i>Methanosaeta</i> , (b) bacilos e bacilos curvos, (c), (d) <i>Methanosarcinas</i>	87
Figura 5.31 – Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo da câmara 3 do RMRLF. (a) colônia de protozoários (vorticela), (b) nematóide, (c) rotífero, (d) filamentosas de diversas morfologias e morfologia semelhante a <i>Sphaerotilus</i> , (e) beggiatoa e bacilos com inclusão de enxofre, (f) bacilos.....	88
Figura 5.32 – Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo da câmara 4 do RMRLF. (a) tecameba, (b) agrupamento de cocos, (c) <i>Methanosarcinas</i> , (d) bacilos.....	89
Figura 5.33 – Morfologias observadas sob microscopia eletrônica de varredura do lodo da primeira e segunda câmaras do RMRLF. (a) Morfologias presentes na primeira câmara, sem espuma de poliuretano, (b) filamentos, espiroqueta e bacilos presentes na primeira câmara, (c) filamentos, cocos e bacilos na segunda câmara, (d) cocos, bacilos e grânulos de enxofre	90
Figura 5.34 – Morfologias observadas sob microscopia eletrônica de varredura do lodo da terceira e quarta câmaras do RMRLF. (a) cocos autoimobilizados, câmara 3, (b) filamentos e bacilos autoimobilizados na terceira câmara, (c) agrupamento de bacilos presentes na quarta câmara, (d) células aderidas na superfície da espuma com predominância de cocos, bacilos e filamentos presentes na quarta câmara	91
Figura 5.35 - Valores obtidos de temperatura afluente do RAAHLF	93
Figura 5.36 - Valores obtidos de ■ DQO afluente, ▲ DQOf afluente, □ DQO efluente e Δ DQOf efluente no RAAHLF	94
Figura 5.37 - Valores obtidos de ■ AB afluente e □ AB efluente no RAAHLF	95
Figura 5.38 - Valores obtidos de ■ pH afluente e □ pH efluente no RAAHLF	96
Figura 5.39 - Valores obtidos de ■ SSV afluente e □ SSV efluente no RAAHLF	97
Figura 5.40 - Valores obtidos de ■ N-NAmon afluente e □ N-NAmon efluente do RAAHLF	98
Figura 5.41 - Valores obtidos de ■ N-NO ₃ afluente e □ N-NO ₃ efluente no RAAHLF	99
Figura 5.42 - Valores obtidos de ■ N-NO ₂ afluente e □ N-NO ₂ efluente no RAAHLF	100

Figura 5.43 - Balanço de massa para os compostos de nitrogênio durante a etapa 1. ■ N-NAmon, ■ N-NOrg, ■ N-NO ₂ , ■ N-NO ₃ e ■ N-N ₂ + anabolismo no RAAHLF	101
Figura 5.44 - Balanço de massa para os compostos de nitrogênio durante a etapa 2. ■ N-NAmon, ■ N-NOrg, ■ N-NO ₂ , ■ N-NO ₃ e ■ N-N ₂ + anabolismo no RAAHLF	102
Figura 5.45 - Perfil etapa 2 para média de valores de ■ DQO, ■ DQOf e ■ AB do RAAHLF	103
Figura 5.46 - Perfil etapa 2 para média de valores de pH do RAAHLF	104
Figura 5.47 – Perfil no RAAHLF para média dos compostos de nitrogênio durante a etapa 2, ■ N-NAmon, ■ N-NOrg, ■ N-NO ₃ , ■ N-NO ₂ e ■ N-N ₂ + anabolismo	105
Figura 5.48 – Perfil etapa 2 para média de valores de sulfato do RAAHLF	106
Figura 5.49 – Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo no primeiro módulo do RAAHLF. (a) <i>Beggiatoa</i> , (b) Nematóides, (c) Ameba e Rotífero, (d) cocos semelhantes a <i>Nitrosococcus</i> , (e) agrupamento de bacilos, (f) cocos	108
Figura 5.50 – Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo do segundo módulo do RAAHLF. (a) Filamentos septados e cocos, (b) bacilos com depósitos de enxofre, (c) <i>Beggiatoa</i> , (d) bacilos curvos e possíveis BRS, (e) bacilos ovalados e bacilos semelhantes às redutoras de sulfato, (f) <i>Methanosarcinas</i>	109
Figura 5.51 – Morfologias observadas sob microscopia eletrônica de varredura do lodo do primeiro módulo do RAAHLF. (a) <i>Beggiatoa</i> , (b) cocos e bacilos, (c) estrutura semelhante ao rizópode <i>Euglypha</i> sp. , (d) agrupamento de cocos e bacilos dispersos	111
Figura 5.52 – Morfologias observadas sob microscopia eletrônica de varredura do lodo do segundo módulo do RAAHLF. (a), (b), (c), (d) Bacilos e cocos dispersos.....	111
Figura 5.53 - Gel de DGGE mostrando a diversidade bacteriana presente no RAAHLF, nos pontos de amostragem P1, P2, P3 e P4	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propostas de sistemas mistos anaeróbios / aeróbios	19
Tabela 4.1 - Composição da água residuária sintética nitrificada	37
Tabela 4.2 - Composição da solução de sais minerais	37
Tabela 4.3 - Duração das etapas para ensaios de remoção de nitrogênio no RMRLF	43
Tabela 4.4 - Duração das etapas para ensaios de remoção de nitrogênio no RAAHLF	44
Tabela 5.1 – Características físico-químicas do esgoto afluyente ao RMRLF	58
Tabela 5.2 - Valores máximos e mínimos de DQO afluyente e efluente do RMRLF	61
Tabela 5.3 - Valores médios de sólidos voláteis no RMRLF	66
Tabela 5.4 – Estimativa de biomassa disponível em cada câmara do RMRLF	67
Tabela 5.5 - Valores médios de vazão de ar comprimido e concentração de OD na câmara de aeração do RMRLF	73
Tabela 5.6 – Características físico-químicas do esgoto tratado anaerobiamente afluyente ao RAAHLF	92
Tabela 5.7 - Valores máximos e mínimos de DQO afluyente e efluente do RAAHLF	94

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AB	alcalinidade a bicarbonato
ANAMMOX	<i>anaerobic ammonium oxidation</i>
ASBR	<i>anaerobic sequencing batch reactor</i>
AVT	ácidos voláteis totais
CNTP	condições normais de temperatura e pressão
C	concentração de oxigênio
C ₀	concentração inicial de oxigênio
C _f	concentração de equilíbrio de oxigênio
COV	carga orgânica volumétrica
CVN	carga volumétrica de nitrogênio
DBO	demanda bioquímica de oxigênio
DÉ	doadores de elétrons
DGGE	Eletroforese em Gel de Gradiente Desnaturante
DNA	<i>deoxyribonucleic acid</i>
DQO	demanda química de oxigênio
DQOf	demanda química de oxigênio da amostra filtrada
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
HAAIB	<i>Horizontal Flow Aerobic/Anaerobic Immobilized Biomass</i>
k	constante cinética
K _{La}	coeficiente volumétrico global de transferência de massa
MEV	microscopia eletrônica de varredura
N	número de reatores em série
N-Amon	nitrogênio amoniacal
N-N ₂	nitrogênio molecular
N-NO ₂ ⁻	nitrogênio na forma de nitrito
N-NO ₃ ⁻	nitrogênio na forma de nitrato
N-NTK	nitrogênio total Kjeldahl
N-Org	nitrogênio na forma orgânica
NCBI	<i>National Center for Biotechnology Information</i>
OD	oxigênio dissolvido

OLAND	<i>oxygen limited autotrophic nitrification denitrification</i>
PA	ponto de coleta de amostra
POR	potencial de oxi-redução
PROSAB	programa de pesquisa em saneamento básico
PVC	Poli Cloreto de Vinila
RAAHLF	reator aeróbio/anóxico horizontal de leito fixo
RAHLF	reator anaeróbio horizontal de leito fixo
RAAIB	<i>Radial flow Anaerobic/Aerobic Immobilized Biomass</i>
RBC	<i>rotating biological contactor</i>
RDNA	redução dissimilatória do nitrato a amônia
RMRLF	reator misto radial de leito fixo
R_{obs}	velocidade de utilização de substrato observada
RRAALF	Reator Radial Aeróbio Anóxico de Leito Fixo
SBR	<i>sequencing batch reactor</i>
SHARON	<i>single reactor system for high ammonium removal over nitrite</i>
SN	<i>short nitrification</i>
SND	<i>simultaneous nitrification denitrification</i>
SST	sólidos suspensos totais
SSV	sólidos em suspensão voláteis
TRC	tempo de retenção celular
TDH	tempo de detenção hidráulica
t	tempo
t_0	tempo em que se inicia a aeração
t_m	tempo médio de residência hidráulico
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
USP	Universidade de São Paulo
V_{vm}	volume de ar por volume de líquido por unidade de tempo

RESUMO

Este trabalho de doutorado apresenta os resultados da avaliação de duas configurações diferentes de reatores com biomassa imobilizada em matrizes cúbicas de poliuretano, denominados Reator Misto Radial de Leito Fixo (RMRLF), utilizado para o tratamento de esgoto sanitário peneirado e Reator Aeróbio-Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAAHLF) para o pós-tratamento de efluente de reator de manta de lodo tipo *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) tratando esgoto sanitário. O estudo avalia duas propostas de tratamento para remoção biológica de matéria orgânica e nitrogênio por meio do acompanhamento do desempenho dos reatores sob diferentes condições operacionais, quais sejam: variação na carga orgânica aplicada, diferentes dosagens de solução alcalina e variação na taxa de aplicação de ar comprimido para o fornecimento de oxigênio dissolvido aos reatores na etapa de nitrificação. Foram desenvolvidos ensaios para obtenção de dados sobre o comportamento hidrodinâmico no RMRLF, dados sobre transferência e consumo de oxigênio dissolvido e viabilidade da utilização de biogás como doador de elétrons para a desnitrificação autótrofa. Os principais parâmetros de desempenho foram avaliados através de análises físico-químicas das amostras e a observação dos microrganismos envolvidos no processo. O RMRLF operou durante todo o período dos experimentos com a temperatura do líquido no seu interior variando entre o valor mínimo de 14 °C até máximo de 30 °C. Os valores da demanda química de oxigênio (DQO) no efluente do reator mantiveram média inferior a 50 mg.L⁻¹. A remoção de nitrogênio como nitrato aumentou em 75% após o início do fornecimento do H₂S por meio da injeção de biogás. O RAAHLF operou com a temperatura do líquido no seu interior variando entre mínimo de 14 °C e máximo de 26 °C. Os valores de DQO no efluente, em média, foram inferiores a 66 mg.L⁻¹ e a remoção de nitrato foi incrementada em 87% após o fornecimento do H₂S pela injeção de biogás na câmara anóxica do reator. Os resultados demonstram o potencial destes reatores como alternativa para o tratamento e pós-tratamento de esgoto sanitário com resultados promissores de remoção de matéria orgânica e nitrogênio.

Palavras chave: processo anaeróbio, pós-tratamento, biomassa imobilizada, biogás, desnitrificação.

ABSTRACT

This work presents results of the evaluation of two different immobilized biomass reactor configurations, referred as Radial Flow Anaerobic/Aerobic Immobilized Biomass reactor (RAAIB) utilized for the treatment of the sanitary screened wastewater and Horizontal Aerobic/Anaerobic Immobilized Biomass reactor (HAAIB) for the post-treatment of an Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor (UASB) treating sanitary wastewater. This study evaluates the two proposals for the biological organic matter and nitrogen removal by the evaluation of the reactors performance under several operational conditions, such as organic matter load variation, alkalinity solution feeding, variation on the compressed air supply for the nitrification step and biogas supply for the denitrification process. Assays were developed in order to obtain data on the hydrodynamic behavior in the RAAIB reactor, oxygen transfer and consumption and the viability of use biogas as electron donor for the autotrophic denitrification. The main performance parameters were measured thru physical-chemical analysis and microscopic observations. The RAAIB reactor was operated during all the experiment period with its liquid temperature varying from 14 °C to 30 °C. The chemical oxygen demand (COD) values in the effluent presented a mean value below 50 mg.L⁻¹. The nitrogen as nitrate removal efficiency increased up to 75% after supplying H₂S thru biogas injection. The HAAIB reactor operated with temperatures varying from 14 °C to 26 °C. The COD values in the effluent presented a concentration value lower than 66 mg.L⁻¹ and the nitrate removal increased 87% after supplying H₂S thru the biogas injection in the anoxic reactor. The collected data proved the viability of the use of these reactors as an alternative for the treatment and post-treatment of sanitary wastewater due to the promising results obtained in the assays performed in the reactors.

Key words: anaerobic, post-treatment, immobilized biomass, biogas, denitrification.

1 Introdução

A minimização e o tratamento das águas residuárias geradas pelo homem são de extrema importância para alcançar o objetivo maior de proteção dos corpos hídricos. Atualmente são utilizadas as mais diversas alternativas para o tratamento de esgoto sanitário, sejam elas físico-químicas ou biológicas.

Entre os sistemas biológicos, são apresentados na literatura reatores anaeróbios, aeróbios ou anóxicos com as mais diversas propostas de utilização e de configurações, tanto para a remoção da matéria carbonácea como para remoção de nutrientes. Entre os sistemas biológicos, os reatores anaeróbios são usados como alternativa viável para o tratamento biológico de efluentes líquidos municipais em diversas localidades devido à vantagens como menor produção de lodo e economia com energia na operação dos sistemas, além da produção de subprodutos que podem ser utilizados, como o biogás, que apresenta grande potencial de uso, seja como alternativa energética renovável, seja como produto para outros processos. Contudo, o efluente de um reator anaeróbio apresenta quantidade considerável de compostos orgânicos e inorgânicos como nitrogênio amoniacal e sulfeto, os quais necessitam ser removidos para obter efluente com qualidade adequada e compatível às exigências ambientais e legais.

A tecnologia dos processos anaeróbios combinados com processos aeróbios para o tratamento de água residuária sanitária e industrial evoluiu muito nos últimos anos; diversos pesquisadores (CASTILLO et al., 1997; TORRES e FORESTI, 2001; ROS e VRTOVSEK, 1998) alegam que os sistemas combinados apresentam vantagens sobre os sistemas que utilizam somente tecnologia anaeróbia ou somente aeróbia, pois é possível associar as vantagens das duas tecnologias. Através desta associação é viável, por exemplo, obter menor produção de lodo concomitante com efluente de melhor qualidade.

Diversas pesquisas (VIEIRA et al., 2003; CHU et al., 2005; NOYOLA e SAGASTUME, 1999) demonstram essas vantagens, apresentando resultados promissores

com o uso de processo anaeróbio como primeira etapa do tratamento biológico e processo aeróbio como segunda etapa, tanto para polimento do efluente como para remoção de nutrientes. No Brasil, por exemplo, o programa de pesquisa PROSAB (Programa de Pesquisa em Saneamento Básico) avaliou diversas alternativas de sistemas de tratamento tecnicamente viáveis e capazes de remover nitrogênio e fósforo, além de matéria orgânica.

É fato comprovado ser possível tratar esgoto sanitário através das mais diversas combinações de sistemas. Entre as propostas de sistemas combinados de tratamento de efluentes, encontram-se reatores com etapas anaeróbia e aeróbia separadas fisicamente, sistemas em batelada, nos quais as etapas de aeração e não-aeração estão separadas temporalmente e reatores nos quais as duas etapas estão presentes em uma única unidade. Nesses sistemas propostos, os reatores de filme-fixo apresentam boa alternativa como sistemas combinados, pois permitem obter altos tempos de detenção celular. Ademais, sistemas de filme fixo que objetivam a remoção biológica de nitrogênio podem obter vantagem pela presença de microsítios aeróbios na superfície mais externa do biofilme e microsítios anaeróbios na parte interna do biofilme (HELMER e KUNST, 1998).

A remoção biológica de nitrogênio, normalmente, é efetivada através de duas etapas principais, a nitrificação e a desnitrificação. A desnitrificação necessita um doador de elétrons, contudo, como a desnitrificação é usualmente a última etapa do tratamento da água residuária, a maior parte da matéria orgânica que poderia ser utilizada para este fim já foi removida. Por esse motivo, torna-se necessária a adição de um doador de elétrons; sendo possível utilizar um doador de elétrons interno, como por exemplo, o esgoto bruto ou então doadores de elétrons externos como o metanol, o etanol ou os ácidos voláteis.

Diversas pesquisas buscam fontes alternativas de doadores de elétrons para a desnitrificação com objetivo de reduzir os custos deste processo. A literatura sugere a utilização de compostos de enxofre ou metano como alternativa para a desnitrificação já que, o processo anaeróbio, como primeira etapa, pode produzir quantidades significativas de metano e gás sulfídrico. Na desnitrificação autótrofa pode ocorrer a utilização de compostos de enxofre como doador de elétrons, pela ação de microrganismos como *Thiobacillus denitrificans* e *Thiomicrospira denitrificans* (FLERE e ZHANG, 1999).

Neste trabalho, foram desenvolvidos e operados dois reatores para o tratamento e pós-tratamento do esgoto sanitário com os objetivos de estudar e conhecer mais profundamente o funcionamento destas configurações para remoção de matéria orgânica e nitrogênio, desenvolver estudos microbiológicos, hidrodinâmicos e verificar a viabilidade do

uso dos compostos presentes no biogás como fonte de doadora de elétrons para o processo de desnitrificação.

Os dois reatores estudados foram o RMRLF e o RAAHLF. O primeiro foi baseado em estudos prévios de Vieira et al. (2003), Fazolo et al. (2005) e Garbossa et al. (2005) e objetivava a remoção de matéria orgânica e nitrogênio em uma única unidade, tratando esgoto sanitário peneirado. O segundo reator, RAAHLF, é uma adaptação da proposta apresentada por Zaiat et al. (2000), a qual visa fazer o pós-tratamento do efluente de um reator anaeróbio, tratando esgoto sanitário. Em ambos os reatores, foi fornecido biogás como fonte de doador de elétrons para desnitrificação e os resultados obtidos durante a operação destes reatores mostrou a viabilidade do uso deste na remoção biológica de nitrogênio. Ademais, o trabalho contribui com informações sobre o uso de biogás “real”, ou seja, com todos os seus compostos presentes, diferentes da maioria dos trabalhos encontrados na literatura, os quais apresentam estudos com o uso de apenas um dos compostos presentes no biogás, sejam eles, principalmente o metano e o gás sulfídrico.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são abordados, brevemente, os aspectos gerais dos processos biológicos relacionados ao tratamento de esgoto sanitário para remoção de matéria orgânica, compostos de nitrogênio e transformação de compostos de enxofre, assim como sistemas combinados anaeróbios / aeróbios.

2.1 Biotecnologia no tratamento de efluentes

Os processos biotecnológicos desempenham papel importante na remoção de matéria orgânica. Entre eles estão: o anaeróbio, no qual o oxigênio molecular não está presente; o aeróbio, no qual os microrganismos utilizam oxigênio como aceptor final de elétrons para seu metabolismo; e o definido como anóxico, no qual são utilizados compostos oxidados de nitrogênio como aceptores finais de elétrons. Neste item estão apresentados, resumidamente, estes três processos.

2.1.1 Processo anaeróbio

Na conversão biológica anaeróbia da matéria orgânica presente no esgoto sanitário para biogás é necessário que haja sintrofismo entre os diversos grupos de microrganismos. O processo total foi descrito em nove etapas por Harper e Pohland (1986) focando, particularmente, a função da pressão parcial do hidrogênio em estabelecer e direcionar as transformações bioquímicas necessárias à produção de metano.

As principais vantagens intrínsecas ao tratamento anaeróbio, amplamente apresentadas por diversos pesquisadores, são a baixa produção de lodo se comparado aos processos aeróbios, a baixa demanda energética e a conversão de parte da matéria orgânica biodegradável a biogás.

Ainda que em sistemas anaeróbios tratando esgoto sanitário, a produção de lodo em excesso seja significativamente menor que a produzida em sistemas aeróbios, a problemática da disposição final do lodo descartado do sistema anaeróbio continua a ser uma questão de extrema importância. Ademais, o baixo rendimento energético que resulta em baixa produção de biomassa pode ser uma desvantagem, pois em determinadas situações pode dificultar a obtenção de alto tempo de retenção celular (TRC) dissociado do tempo de detenção hidráulico (TDH).

A imobilização da biomassa é ponto de extrema importância para a obtenção de altos TRC. A biomassa imobilizada pode ser obtida através da formação de flocos, grânulos ou pela aderência dos microrganismos em meio suporte, formando assim o biofilme. Os polímeros extracelulares têm papel fundamental nesse processo, pois auxiliam a aderência dos microrganismos à superfícies, a manutenção do biofilme e a proteção contra ação predatória de outros microrganismos (COSTERTON et al., 1995).

Diversas propostas de reatores anaeróbios promovem a retenção de sólidos em seu interior. A utilização de meio suporte para imobilização da biomassa, apresenta-se como alternativa interessante para melhorar a retenção de biomassa, desvinculando o TDH do TRC.

Os reatores anaeróbios tratando efluentes sanitários apresentam associação competitiva entre as arqueias metanogênicas acetoclásticas e as redutoras de sulfato gerando, assim, concentrações consideráveis de metano e pequena concentração de sulfeto. Dos compostos presentes no biogás, a parcela correspondente ao metano sempre é relatada como vantagem extremamente positiva para a tecnologia anaeróbia devido ao seu potencial energético. Contudo, é uma vantagem teórica, pois poucos são os locais nos quais realmente se utiliza esta fonte de energia. Há a possibilidade de uso do gás metano como fonte de energia externa ao sistema e também interna, no próprio processo biológico. Existem trabalhos que relatam o uso de compostos presentes no biogás (CH_4 e H_2S) como doadores de elétrons (DÉ) para a etapa de desnitrificação de reatores utilizados no pós-tratamento de efluentes nitrificados (THALASSO et al., 1997; SOARES, 2002;). Contudo, os relatos apresentados, normalmente, apresentam pesquisas com o fornecimento dos compostos do biogás de forma isolada, somente o metano, ou somente o gás sulfídrico.

2.1.2 Processo aeróbio - nitrificação

Neste item é abordada a biotecnologia aeróbia vinculada às bactérias nitrificantes, responsáveis pela conversão do nitrogênio amoniacal a compostos oxidados de nitrogênio.

Em ambiente aeróbio, ocorre a nitrificação biológica, processo no qual bactérias autótrofas e heterótrofas promovem a oxidação biológica do nitrogênio amoniacal para nitrito e nitrato. É válido observar que, apesar da velocidade de crescimento das bactérias nitrificantes autótrofas ser mais baixa que a das heterótrofas, a nitrificação pelas bactérias autótrofas é considerada mais significativa que a realizada pelas bactérias heterótrofas. Contudo, os microrganismos heterótrofos apresentam vantagem ecológica quando comparados aos microrganismos nitrificantes autótrofos (mais sensíveis a baixas concentrações de oxigênio dissolvido, OD), qual seja, o incremento na taxa de crescimento, causado pela utilização simultânea do oxigênio e nitrato como aceptores de elétrons (PATUREAU et al., 1994; ZHAO, et al., 1999).

O rendimento energético destas reações de oxidação é baixo; logo, os organismos nitrificantes crescem lentamente, com baixo rendimento celular. Para levar o N-Amon (nitrogênio amoniacal) a $N-NO_3^-$ (nitrogênio como nitrato), é necessário que o tempo de retenção celular seja suficientemente longo para permitir o desenvolvimento dos microrganismos e garantir a permanência da biomassa nitrificante no reator.

O efeito da nitrificação sobre a alcalinidade, produção celular e consumo de oxigênio pode ser descrito por simples relações estequiométricas, como a eq. (2.1) global apresentada por Henze et al. (1997), na qual a fórmula $C_5H_7NO_2$ representa a composição das células.

Segundo van Haandel e Marais (1999), para cada mol de nitrogênio nitrificado, ou seja 14 g de nitrogênio, há consumo de, aproximadamente, 100 g de alcalinidade, na forma de $CaCO_3$. Assim, dependendo do sistema utilizado, se não for fornecida alcalinidade suficiente, tem início a queda do pH que pode causar inibição dos microrganismos, levando à interrupção do processo de nitrificação.

As bactérias nitrificantes são sensíveis a alguns fatores ambientais e operacionais. Altas concentrações de amônia e ácido nitroso, valores de pH, temperatura fora das faixas ideais, baixa concentração de oxigênio dissolvido (OD), relação C/N (Carbono/Nitrogênio) adequada e compostos inibidores como sulfeto entre outros fatores, podem ter ação direta na atividade enzimática, afetando a velocidade de crescimento e diminuindo a eficiência da nitrificação (FORD et al., 1980; SURAMPALLI et al., 1997).

Ford et al. (1980) e Henze et al. (1997) relataram que o pH ótimo para formação de nitrito e nitrato é maior que 7, mas esse valor não é bem definido, e a faixa oscila entre 7 e 9. Ademais, as bactérias nitrificantes têm a habilidade de adaptarem-se mesmo em pH fora da faixa ótima, o que permite obter ótima eficiência de nitrificação. Deve-se tomar cuidado ao registrar o pH em reatores de filme fixo, pois os autores afirmaram que, para esses sistemas, os valores de pH observados na fase líquida podem ser diferentes dos valores reais no biofilme.

A concentração crítica de OD é a concentração mínima no líquido para que não ocorra formação de ambiente anaeróbico ou anóxico no interior do reator. Essa concentração depende da velocidade de consumo de oxigênio e da quantidade de biomassa no interior do reator. No caso de lodos ativados, o consumo de oxigênio ocorre, principalmente, dentro do floco e a concentração de OD diminui do exterior para o centro do floco (van HAANDEL e MARAIS, 1999). Não há inibição aparente da nitrificação se a concentração de oxigênio dissolvido, no meio líquido, for mantida acima de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Segundo Surampalli et al. (1997), a velocidade máxima de nitrificação ocorre em concentrações de OD acima de 2 mg.L^{-1} . Por outro lado, se a concentração de OD for menor que $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, a velocidade de nitrificação é drasticamente reduzida e o processo pode ser interrompido.

Diversos autores indicam que a faixa ótima de temperatura para o crescimento de bactérias nitrificantes encontra-se entre 30°C e 35°C . Observa-se baixo ou nulo crescimento de bactérias nitrificantes sob temperaturas de 4°C (FORD et. al., 1980; HENZE et al., 1997). Louzeiro, et al. (2002), ao operarem reatores em escala real observaram que as bactérias nitrificantes são extremamente sensíveis à reduções bruscas na temperatura. Contudo, apesar dessa sensibilidade à temperatura e redução da capacidade de nitrificação, estas bactérias apresentam boa capacidade de recuperação, podendo voltar a atingir velocidades de nitrificação iguais às obtidas em temperaturas mais elevadas. Deve ser observado ainda que existem relatos de microrganismos imobilizados em filme fixo serem mais resistentes à mudanças de temperatura.

O próprio substrato pode tornar-se inibidor para bactérias, em função de sua concentração e do meio em que elas se encontram (FORD et al., 1980). Geralmente, *Nitrosomonas* sp. são consideradas mais sensíveis ao excesso de substrato se comparadas a *Nitrobacter* sp.. Muitas substâncias orgânicas e inorgânicas podem inibir o processo de nitrificação (BARNES e BLISS, 1983). Algumas substâncias, como os compostos de enxofre, fenóis e cianetos, têm efeito inibitório relativamente forte (HENZE et al., 1997).

Com baixa relação de C/N, as bactérias heterotróficas, limitadas pelo carbono, disponibilizam amônia em excesso para nitrificação. Para altas relações C/N, o processo de nitrificação é inibido pelo excesso de carbono orgânico e a concentração de nitrato diminui, chegando a zero. Essa relação mostra vantagem aparente em separar-se a nitrificação da remoção de matéria carbonácea (CALLADO, 2001).

2.1.3 Processo anóxico – desnitrificação

A desnitrificação utilizando compostos carbônicos como doadores de elétrons é a forma mais conhecida de remoção de nitrogênio. É a etapa biológica em que ocorre a efetiva remoção do nitrogênio inorgânico nas formas de nitrito e nitrato com sua conversão para formas mais reduzidas, como N_2O , NO e N_2 . Entretanto, a redução dissimilatória do nitrato a nitrogênio amoniacal, na forma de íon amônio (NH_4^+), pode ocorrer no mesmo habitat no qual ocorre a desnitrificação e, até mesmo, gerar competição pelo NO_3^- . Nesses processos dissimilatórios, o nitrogênio reduzido não é utilizado pelas células (TIEDJE, 1998).

A desnitrificação pode ser dividida em duas etapas principais. Na primeira o nitrato é reduzido para nitrito e, na segunda, ocorre a redução do nitrito a nitrogênio gasoso, eq. (2.2) apresentada por Surampalli et al. (1997).

A redução dissimilativa do nitrato, conhecida como redução dissimilatória do nitrato a amônia (RDNA), passa pelas etapas, conforme ilustrado na eq. (2.3).

O principal fator que favorece a ocorrência da RDNA é a maior disponibilidade de DÉ. Logo, a RDNA pode ocorrer, por exemplo, na presença de alta concentração de matéria orgânica em relação à concentração de NO_3^- .

As bactérias anaeróbias facultativas autótrofas e heterótrofas são responsáveis pela desnitrificação e normalmente utilizam matéria orgânica como fonte de carbono e energia. Nos esgotos sanitários, a desnitrificação ocorre principalmente com gêneros de organismos heterotróficos, como *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibacterium*,

Flavobacterium, Lactobacillus, Micrococcus, Proteus, Pseudomonas e Spirillum. Em ambiente anóxico, esses organismos promovem a desnitrificação produzindo N_2 (METCALF e EDDY, 1991).

Nem todos os microrganismos, classificados como desnitrificantes, podem executar toda a rota metabólica, desde NO_3^- até N_2 . Alguns microrganismos são capazes de executar apenas parte do metabolismo, a partir de um dos compostos iônicos de nitrogênio (nitrito ou nitrato) para um dos compostos gasosos (NO , N_2O ou N_2). Tais organismos são identificados como desnitrificantes parciais. Alguns microrganismos são capazes, apenas, de reduzir nitrato para nitrito, referidos como redutores de nitrato.

As principais condições ambientais a serem atendidas são temperatura, pH do meio, fonte de DÉ com adequada relação DÉ/N, baixa concentração de substâncias tóxicas e baixa concentração ou ausência de OD (oxigênio dissolvido).

Ao contrário da nitrificação que consome alcalinidade, a desnitrificação heterótrofa recupera aproximadamente metade da capacidade de tamponamento do pH, ao produzir alcalinidade a bicarbonato. Há produção de 50 g de alcalinidade como $CaCO_3$, para cada 14 g de nitrogênio reduzido. O aumento da alcalinidade pode ser representado pela eq. (2.4).

A presença de um doador de elétrons é essencial para a redução do nitrato na desnitrificação. Esse tópico está abordado mais detalhadamente no item 2.3.

2.2 Novos processos na remoção de nitrogênio

Na maioria dos sistemas em escala real, projetados para que haja remoção de nitrogênio, é necessária etapa aeróbia para oxidação do nitrogênio amoniacal, seguida de etapa separada anóxica para a desnitrificação. Contudo, nos últimos anos, a literatura apresenta relatos de pesquisadores sobre processos não convencionais de remoção de nitrogênio (GÓRSKA et al., 1997; SPECTOR, 1998; VERSTRAETE e PHILIPS, 1998).

Verstraete e Philips (1998) relataram número crescente de novas configurações que utilizam processos já conhecidos e também novos, voltados para remoção de nitrogênio no tratamento de águas residuárias; como exemplo, o processo SHARON que baseia-se no

estabelecimento de um curto-circuito nos processos de nitrificação e desnitrificação. A nitrificação é interrompida em etapa intermediária, de modo a manter o nitrogênio na forma de nitrito, procedendo-se a conversão de nitrito a nitrogênio gasoso na etapa subsequente. Este processo economiza energia e doadores de elétrons para a desnitrificação. Para tanto, aproveita-se o fato de, em altas temperaturas, as bactérias responsáveis pela nitratação terem crescimento mais lento que as nitrificantes. A operação com TDH menores e com altas temperaturas aplicadas devem resultar em redução considerável da concentração de microrganismos nitrificantes.

Outra opção similar ao SHARON, denominada *short nitrification* (SN) por Górska et al. (1997), é o processo que estimula a inibição da atividade de *nitrobacter* sp. e interrompe o processo de nitrificação obtendo-se nitrito como produto. As bactérias responsáveis pela oxidação do nitrito são sensíveis à altas concentrações de nitrogênio amoniacal e o parâmetro decisivo na inibição da nitratação é o pH. Os autores relatam que esse processo é interessante para águas residuárias com altas concentrações de nitrogênio amoniacal e que apresentam baixa relação DQO/N.

O *anaerobic ammonium oxidation* (ANAMMOX) é o processo, realizado por microrganismos autótrofos, que dispensa a adição de fonte externa de carbono. Esse processo combina parte do nitrogênio, na forma de nitrito, com o nitrogênio amoniacal restante e produz nitrogênio gasoso N_2 . Isto permite redução significativa do consumo de oxigênio e de DQO na fase de desnitrificação (VERSTRAETE e PHILIPS, 1998; JETTEN et al., 1999).

Strous et al. (1997) avaliaram o potencial do processo ANAMMOX para remoção de amônia. O estudo foi desenvolvido em duas partes: na primeira, foram comparados dois reatores diferentes: um de leito fluidizado, com 70 cm de altura e 7 cm de diâmetro; e outro de filme fixo, com 60 cm de altura e 5,5 cm de diâmetro. Foi utilizado esgoto sintético previamente testado e, na segunda parte desse estudo, foi escolhido um reator para tratar o efluente de digestão anaeróbia de lodo de estação de tratamento de esgoto em escala real. Chegaram à conclusão que a combinação da nitrificação parcial com o ANAMMOX requer, aproximadamente, 50% menos oxigênio que o processo convencional de nitrificação seguido de desnitrificação. Os autores, entretanto, relataram que a partida de sistemas que utilizam esse processo ainda é um grande desafio, pois, o coeficiente de rendimento da biomassa é baixo e a adaptação do lodo é demorada.

Estudos recentes têm mostrado que as duas etapas (nitrificação e desnitrificação) podem ocorrer simultaneamente. Este processo foi denominado *Simultaneous nitrification denitrification* (SND) (MUNCH, et al., 1996; SEN e DENTEL, 1998; HELMER e KUNST,

1998; POCHANA e KELLER, 1999). O estudo da SND tem assumido grande importância nos últimos anos devido às vantagens significativas que apresentam, quando comparada aos processos convencionais de nitrificação e desnitrificação: a etapa de desnitrificação pode ser eliminada, ou pelo menos o tamanho do reator de desnitrificação pode ser reduzido. Isto pode simplificar significativamente a concepção do processo.

Os três principais fatores que afetam a SND são a concentração de OD, a presença de zonas anóxicas e a disponibilidade de DÉ nos flocos ou no biofilme. A existência de zonas anóxicas pode ocorrer devido à limitação da difusão do oxigênio para o interior da biomassa ou devido à limitações no fornecimento de OD ao reator. Este fenômeno facilita a ocorrência da SND.

O controle do OD presente no sistema é muito importante. O incremento da concentração de OD afeta negativamente a SND, embora valores na faixa de 0,5 a 0,8 mg.L⁻¹ tenham sido suficientes para conseguir a nitrificação em taxa igual à de desnitrificação e, portanto, conduzindo à completa SND (SEN e DENTEL, 1998; POCHANA e KELLER, 1999).

Helmer e Kunst (1998) detectaram perda de nitrogênio de até 90% na etapa de nitrificação em reator biológico tipo bio-disco sob baixas concentrações de OD. Foram realizados testes para verificar a ocorrência dessa “perda”. O biofilme foi mecanicamente homogeneizado para reduzir, quase que completamente, as possíveis micro-zonas anóxicas e foram feitas leituras da atividade de SND. Com os resultados obtidos, os autores admitiram haver grande população de microrganismos autótrofos que possibilitavam a ocorrência desse processo. Os autores afirmavam que esse processo é interessante e há economia devido à possibilidade de remover nitrogênio com uso de baixas concentrações de OD, além do processo ser efetivo na manutenção do pH neutro, até mesmo sem necessidade de adição externa de alcalinidade. Essas conclusões, segundo os autores, confirmam que o SND depende, principalmente, da limitação de difusão do oxigênio na parte mais interna do biofilme.

A adição de DQO de fácil degradação resulta em aumento significativo da atividade no sistema, indicando que a fração da DQO solúvel também afeta significativamente o funcionamento do SND. Isto é consistente com as altas taxas de desnitrificação encontradas em reatores anóxicos nos quais, as frações solúveis de DQO eram altas (POCHANA e KELLER, 1999).

Segundo Mechsner (1985)¹, apud Houbroun, et al. (1999), alguns autores afirmam que, apesar da desnitrificação ser sensível à presença de OD, a reação de desnitrificação pôde ser observada até mesmo em concentrações de OD de 4 mg.L⁻¹. Essa ocorrência, provavelmente, está associada à existência de micro-zonas anóxicas.

Outro processo para remoção de nitrogênio de água residuária, nesse caso relatado para altas concentrações de nitrogênio, é denominado De-Amonificação aeróbia. Nesse processo, o nitrogênio amoniacal é convertido ao gás N₂, sem necessidade de doador externo de elétrons. Sugere-se que parte do nitrito é reduzido pelo NAD⁺ gerado durante a oxidação do N-Amon.

O processo denominado *oxygen limited autotrophic nitrification denitrification* (OLAND), consiste no enriquecimento de cultura autótrofa nitrificante, na qual o lodo autótrofo nitrificante é usado para tratar água residuária rica em N-Amon. A chave desse processo é fornecer oxigênio em concentração que leve o nitrogênio amoniacal até nitrito. Então, com baixa concentração de aceptores de elétrons, as bactérias consomem o próprio nitrito para oxidar a amônia restante. De acordo com estudos de Verstraete e Philips (1998) é possível, sem gastos com alcalinização do sistema, economizar aproximadamente 62% de oxigênio com uso do processo OLAND em relação aos sistemas convencionais.

Estes processos apresentam-se muito interessantes, principalmente pela possibilidade de economizar nos gastos com fornecimento de OD e DÉ, que normalmente são os itens mais custosos no que se refere aos insumos para remoção de nitrogênio. Entretanto, são processos adequados para serem aplicados, principalmente, em efluentes industriais que apresentam altas cargas de nitrogênio amoniacal e em alguns casos temperaturas elevadas. Além disso, estes processos, em sua maioria, necessitam alto nível de controle operacional, realidade diferente do que ocorre nas estações de tratamento de efluentes municipais.

2.3 Doadores de elétrons na desnitrificação

Como o efluente de tratamento secundário de esgoto sanitário nitrificado normalmente apresenta baixa concentração de matéria orgânica, é necessário o fornecimento de fonte de doador de elétrons para viabilizar a ocorrência da desnitrificação. Diversos

¹ MECHSNER, K.L.; HAMER, G.; DE PAULIS, A. (1985). Denitrification with methanotrophic bacterial associations in the pesence of oxygen. Proc. SITE'85, p. 74-77., 1985

pesquisadores estudam a influência de diferentes doadores de elétrons e a relação DÉ/N com o objetivo de otimizar a eficiência de desnitrificação e obter maior economia no processo de desnitrificação (HER e HUANG, 1995; POCHANA e KELLER, 1999 SANTOS et al., 2004).

2.3.1 Compostos de carbono

O doador de elétrons normalmente utilizado em reatores em escala real é a matéria orgânica biodegradável, pois as bactérias desnitrificantes, em sua maioria, são heterótrofas. O metanol, usualmente, é a fonte de carbono escolhida para representar a reação de redução do nitrato a nitrito e a nitrogênio N₂, conforme eq. (2.5) (BARNES e BLISS, 1983; METCALF e EDDY, 1991).

Há sistemas nos quais a fonte de carbono utilizada é adicionada através de uma fonte externa e outros em que essas fontes estão presentes no próprio sistema. Diversos compostos podem ser utilizados como fonte externa de carbono; entre os mais conhecidos estão etanol, ácido acético, glicose, metanol e acetona. Porém, seu uso representa aumento dos custos de operação nas estações de tratamento de esgoto. Pode-se, também, utilizar fontes internas de carbono para redução do nitrato, como parte do afluente ou a própria biomassa. Existe tendência crescente de utilizar fonte interna de carbono devido à busca de redução de custos e menor produção de lodo.

Segundo Her e Huang (1995), os fatores que influenciam a eficiência da desnitrificação são o tipo de fonte de carbono (estrutura química), peso molecular e a relação C/N. Esses autores, ao estudarem algumas fontes de carbono para desnitrificação, relataram que, com uso de metanol, na primeira etapa houve crescimento linear da desnitrificação devido ao aumento da relação C/N. Após a primeira etapa, ocorreu um patamar, no qual a remoção de nitrogênio manteve-se constante (C/N entre 2 e 4), com aproximadamente 98% de eficiência, até atingir um valor de relação C/N, na terceira etapa, para o qual houve rápida queda na taxa de desnitrificação.

Santos et al. (2004) estudaram a utilização de três fontes de doadores de elétrons, metanol, etanol e metano, através de ensaios cinéticos, detectaram que o etanol apresentou os maiores valores de constantes cinéticas e aparentemente foi o mais adequado. Os ensaios com

a utilização do metano como D_E foram extremamente afetados negativamente por problemas de baixa solubilidade do gás no líquido e fenômenos de transferência de massa.

Rittmann et al. (1994) estudaram a viabilidade do uso de subprodutos solúveis resultantes da nitrificação como substrato suplementar para bactérias heterótrofas desnitrificantes. Concluíram que as nitrificantes realmente produzem esses subprodutos solúveis e, aparentemente, foi isso que manteve ativa pequena população heterotrófica desnitrificante nos ensaios realizados.

Diversos autores sugerem que o metano pode ser interessante fonte alternativa de carbono, por ser um composto natural, barato, não tóxico e por apresentar facilidade de eliminação (HOUBRON et al., 1999; RAJAPAKSE e SCUTT, 1999 e SANTOS et al., 2004).

Islas-Lima et al. (2004) desenvolveram experimentos em batelada para verificar a ocorrência da desnitrificação utilizando metano como doador de elétrons. Foram feitos ensaios em frascos de 550 ml contendo CH₄ no *head-space* com frascos de controle contendo Hélio no *head-space*. Os resultados mostraram a ocorrência da desnitrificação com o uso do metano, comprovando a viabilidade do uso deste processo. A eq. (2.6) apresenta a desnitrificação através da utilização do metano como doador de elétrons.

$$\Delta G^{0'} = -960 \text{ kJ / mol}$$

A solubilidade do metano na água, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), é da ordem de 26 mg.L⁻¹.²

A literatura apresenta estimativa teórica da produção de metano, baseada na estequiometria. Para cada quilograma de DQO removida são produzidos 350 L de metano. Contudo, sabe-se que este valor é superestimado ao ser comparado à realidade dos reatores, pois parcela da matéria orgânica é utilizada em outros processos que não a metanogênese e parte do metano produzido, dissolvido no líquido, é arrastado e perdido no efluente do reator. Segundo Noyola et al. (1988), o rendimento da produção de metano para esgoto sanitário está na faixa de 80 a 180 L.kg⁻¹ DQO removida.

² AIR LIQUIDE Group 31 de julho de 2002. Ficha de dados de segurança MSDS n. AL_073 - Metano. Disponível em: <http://www.airliquide.com/safety/msds/pt/078A_AL_pt.pdf>. Acesso em: Setembro de 2005.

Diversos autores (THALASSO et al., 1997; HOUBRON et al., 1999; COSTA et al., 2000) afirmam que o processo de desnitrificação utilizando metano como doador de elétrons é efetivado por consórcio microbiano com pelo menos dois tipos distintos de bactérias, as metanotróficas que são capazes de produzir compostos orgânicos sob condições de limitação de OD e as desnitrificantes, que usam esses compostos orgânicos como doadores de elétrons para desnitrificação. Alguns autores estudaram a viabilidade de utilização do metano em reatores em batelada e de filme-fixo. Nesses estudos, o metanol foi considerado como o intermediário para desnitrificação, porém, não foi possível detectá-lo, provavelmente, devido à sua rápida utilização pelas bactérias desnitrificantes.

2.3.2 Composto de enxofre

Há relatos na literatura, principalmente no final da década de 70 e início de 80, de pesquisas sobre a utilização de compostos de enxofre na desnitrificação. Aparentemente, depois desse período, essas pesquisas foram abandonadas, provavelmente pelo descrédito nos reatores anaeróbios nessa época. Atualmente, novos trabalhos têm sido apresentados.

O H_2S é gerado no tratamento anaeróbio de águas residuárias que contêm sulfato. O gás sulfídrico lançado na atmosfera causa problemas como a geração de odor (> 5 ppb) e afeta a segurança e saúde de funcionários que trabalham em contato com o biogás (> 10 ppm) (JANSSEN et al., 1999). O gás sulfídrico também pode causar corrosão de equipamentos em ETEs e inviabilizar o uso do metano em motores para produção de energia.

A concentração de H_2S presente no biogás de reatores anaeróbios varia muito, pois está diretamente relacionada à concentração de compostos oxidados de enxofre presentes na água residuária a ser tratada. Contudo, a parcela do biogás referente a H_2S , para esgoto sanitário, é menor que 1% do total de biogás produzido.

Flere e Zhang (1999) reportaram duas espécies de microrganismos relacionados à ocorrência da desnitrificação autótrofa, *Thiobacillus denitificans* e *Thiomicrospira denitrificans*, as quais utilizam compostos de enxofre como doadores de elétrons para reduzir $N-NO_3^-$ a $N-N_2$ (nitrogênio gasoso) e o H_2S para compostos oxidados de enxofre como S^0 e SO_4^{2-} .

Soares et al. (2002) apresentam o enxofre elementar como alternativa interessante para ser utilizado como fonte de energia na desnitrificação de água residuária rica em nitrato. Segundo os autores, esta é uma reação extremamente simples, um dos principais cuidados que deve ser levado em consideração é a garantia da alcalinidade ao processo caso se faça

necessário. Também deve ser observado que, para altas concentrações de nitrato a ser reduzido ou água residuária que apresente naturalmente alta concentração de sulfato, esse processo pode não ser adequado, pois irá contribuir para o aumento significativo do sulfato no efluente. Contudo, o esgoto sanitário típico no Brasil, normalmente contém concentrações de sulfatos muito abaixo do limite recomendado. Os autores apresentaram a eq. (2.7) para representar a desnitrificação completa a partir do enxofre.

Alguns autores apresentaram equação para o sulfeto como doador de elétrons, para conversão total do enxofre até sulfato eq. (2.8) e oxidação parcial até enxofre elementar eq. (2.9), (REYES-AVILA et al., 2004; MANCONI et al., 2005)

$$\Delta G^{0'} = -972,8 \text{ kJ / reação}$$

$$\Delta G^{0'} = -1168,4 \text{ kJ / reação}$$

A solubilidade do sulfeto nas CNTP é da ordem de 3980 mg.L⁻¹.³

Krishnakumar et al. (1999) desenvolveram ensaios com bactérias autotróficas capazes de realizar a desnitrificação do nitrato a partir do sulfeto (Na₂S) e observaram que, sob condições de limitação de NO₃⁻, a oxidação do sulfeto era incompleta. Em alguns ensaios foi observado que, com a evolução da reação, a solução tornou-se branca devido ao acúmulo de S⁰ no meio líquido. Foi determinado que aproximadamente 50% do enxofre foi convertido a sulfato e assumido que o resto foi convertido a enxofre elementar. Durante a oxidação do sulfeto, houve aumento nos valores de pH, de 7,5 para 8,0. Os autores relatam que o acúmulo de nitrito pode ser devido a vários fatores, como retardo no início da ação das enzimas redutoras de nitrito na presença de nitrato, taxa de saturação, e inibição pela presença de

³ AIR LIQUIDE Group 31 de julho de 2002. Ficha de dados de segurança MSDS n. AL_073 – Sulfeto de hidrogênio. Disponível em: <http://www.airliquide.com/safety/msds/pt/073A_AL_pt.pdf>. Acesso em: setembro de 2005.

nitrito. Foi detectado que, aparentemente, existe preferência pela utilização de nitrato em relação ao nitrito.

Brunet e Garcia (1996) usaram diversos compostos reduzidos de enxofre (H_2S , FeS , $\text{S}_2\text{O}_2^{-3}$) como doadores de elétrons para remoção do nitrato em sedimentos de uma represa, em laboratório. Os ensaios utilizando os diferentes compostos de enxofre demonstraram existir a possibilidade de ocorrência da desnitrificação ou da RDNA. Segundo os autores, a ocorrência de um ou outro processo está relacionada à concentração inicial de sulfeto, a qual poderia causar a inibição da NO-redutase ou da N_2O -redutase, levando os compostos oxidados de nitrogênio à amônia.

Ao contrário do que ocorre com a desnitrificação heterótrofa, a desnitrificação autótrofa não requer fonte externa de carbono, ao mesmo tempo que produz baixas quantidades de biomassa. Portanto, esta alternativa pode ser considerada eficiente e de baixo custo.

Diversos pesquisadores sugerem a possibilidade da utilização dos compostos presentes no biogás (metano e/ou compostos de enxofre) como alternativa interessante de doadores de elétrons (LAMPE e ZHANG, 1996; THALASSO et al., 1997; COSTA et al., 2000; SOARES, 2002; ISLAS-LIMA et al. 2004).

2.4 Sistemas mistos – reatores combinados

Reatores anaeróbios são utilizados como alternativa viável para o tratamento biológico de efluentes líquidos municipais em diversas localidades. Contudo, o efluente de reator anaeróbio apresenta quantidade considerável de compostos orgânicos e inorgânicos como nitrogênio amoniacal e sulfeto além de patógenos, os quais necessitam ser removidos para obter-se efluente com qualidade adequada e compatível com as exigências tanto ambientais como legais.

O menor rendimento energético das reações anaeróbias resulta em menor quantidade de lodo produzido, com menor quantidade de matéria orgânica biodegradável para a etapa aeróbia. Na etapa aeróbia, apesar do alto rendimento energético, resta pouca matéria orgânica biodegradável. Portanto, a produção de lodo será menor se comparada a sistemas estritamente aeróbios. Conseqüentemente, há necessidade de menor área para acondicionamento e destino

final do excesso de lodo. Adicionalmente, haverá redução de aeração, que leva a grande economia no consumo de energia elétrica.

Teoricamente, qualquer unidade anaeróbia utilizada para remoção biológica de matéria orgânica pode ser seguida de uma alternativa para nitrificação combinada com qualquer unidade para desnitrificação. É necessário, entretanto, otimizar esses sistemas, observadas as condições locais, ambientais, econômicas e operacionais. (CASTILLO et al., 1997)

Existem diversas configurações possíveis para sistemas de tratamento de águas residuárias destinados à remoção de matéria orgânica e de macro-nutrientes. Atualmente, existem pesquisas relatadas na literatura que têm como proposta reatores combinados anaeróbios / aeróbios os quais têm obtido resultados interessantes. Sistemas compostos por reatores anaeróbios como, por exemplo, UASB, *Anaerobic Sequencing Batch Reactor* (ASBR) ou Reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) seguidos de reatores aeróbios como Filtro Aerado Submerso, Filtro Aerado, *Rotating Biological Contactors* (RBC), Lodos Ativados e *Sequencing Batch Reactor* (SBR) têm apresentado bons resultados. Há, ainda, pesquisas que visam adaptar reatores em escala real para alternarem fases aeróbias e anaeróbias em um único reator, com objetivo primário de obter remoção de nitrogênio e fósforo e economizar energia (CAULET et al., 1998; LOUZEIRO, et al., 2002).

A Tabela 2.1 apresenta um resumo de algumas propostas de sistemas combinados para remoção de matéria carbonácea e nutrientes. Nestes casos, estão apresentadas diferentes possibilidades de combinação de reatores.

Tabela 2.1 – Propostas de sistemas mistos anaeróbios / aeróbios

Sistema	Volume dos Reatores	Água residuária	Objetivo principal	COV ^(a) gDQO. L ⁻¹ .dia ⁻¹	CVN ^(b) gN.L ⁻¹ . dia ⁻¹	TPL ^(c) total (h)	Temp. (°C)	Aeração	% remoção C N		Referência
2 SBR em série	350 L e 1300 L	Esgoto sanitário + ácido acético	P e N	0,307	0,087	5,6	14 – 18	interm.	---	83	Bernades e Klapwijk, 1996
2 SBR em série	76 L, 74 L e sediment. de 36 L	Esgoto sintético	P e N	0,095 DBO	0,019	20	20	interm.	95	90	Sasaki et al., 1996
1 SBR anóxico, 1 SBR aeróbio e terceiro reator	3,5 L, 3,5 L e 3,0 L	Esgoto sintético	P e N	0,120	0,036	24	20	interm.	>99	90	Kuba et al., 1996
3 SBR em série	643 m ³ cada	Esgoto sanitário	P e N	0,091 DBO	0,011	18	---	interm.	96	95	Surampalli et al., 1997
1 UASB seguido de 2 RBC	750 L, 55 L e 55 L	Esgoto sanitário peneirado	C e N	1,632 UASB ^(d)	0,264 RBCs ^(d)	9	12 – 19	contínua	91- 95	nitrif 86	Castillo e Mata Alvarez, 1997
1 UASB seguido de 1 SBR	150 L e 90 L	Esgoto sanitário	C e N	3,414 UASB ^(d)	0,168 SBR ^(d)	12	12	interm.	94	nitrif 80	Torres e Foresti, 2001
UASB + RBC + RBC	6 m ³ , 60 L, 60 L	Esgoto sanitário	C e N	1,382 RBC ^(d)	0,226 RBC ^(d)	18	12 – 15	---	85	nitrif 92	Tawfik et al., 2002/2005
1 RAHLF + 1 RARLF + 1 RAHLFa	237 L, 17 L e 47 L	Esgoto sanitário	C e N	---	---	14,6	23	contínua	90	95	Vieira et al, 2003
Reator microaerado de membrana	3 L	Esgoto sintético	C e N	0,877	0,042	15	---	contínua	94	86	Chu et al., 2005

Sistema	Volume dos Reatores	Água residuária	Objetivo principal	COV(a) gDQO. L ⁻¹ .dia ⁻¹	CVN(b) gN.L ⁻¹ . dia ⁻¹	TPL(c) total (h)	Temp. (°C)	Aeração	% remoção C N		Referência
Reator combinado	---	Esgoto sintético	C e N	---	---	15	---	contínua	mín. 50	mín. 86	Ros e Vrtovsek, 1998
2 SBR em paralelo	12 L e 12 L	Esgoto sanitário	N	0,495	0,052	18	18 – 22	interm.	---	---	Munch et al., 1996
Reator circular compartimentado	1,38 m ³	Esgoto sanitário	C e N	0,580	0,072	17	---	contínua	90	65	Noyola e Sagastume, 1999
RMRLF	50 L	Esgoto sanitário	C e N	0,414	0,049	20	19 - 20	contínua	84	nitrif 99	Garbossa et al., 2005

(a) Carga orgânica volumétrica afluyente ao sistema; (b) Carga volumétrica de nitrogênio afluyente ao sistema; (c) valor do tempo total de permanência do líquido no interior dos reatores; (d) Cálculos de COV e CVN feitos para parte dos reatores do sistema, pois foram utilizados reatores em escalas diferentes.

Diversos trabalhos empregam sistemas combinados para remoção de nutrientes, com etapa anóxica como primeiro processo. Contudo, trabalhos com sistemas combinados com a primeira unidade anaeróbia, construídas com o objetivo principal de remoção de matéria orgânica, em sua maioria, são trabalhos desenvolvidos em regiões de clima quente e países em desenvolvimento. Isso se deve, provavelmente, à busca por sistemas alternativos de custo reduzido no que se refere à remoção de matéria orgânica.

Hosaka et al. (1991) estudaram sistema para tratamento de esgoto sanitário, que denominaram leito fluidizado de três fases, pelo fato de o leito fluidizado ser composto de parte sólida, líquida e gasosa. O fator decisivo na redução do volume do reator foi a velocidade de nitrificação, viabilizada pelo número de bactérias nitrificantes, ou seja, alto valor de TRC obtido pelo uso de meio suporte para imobilização da biomassa composto de grãos de antracito. O sistema, operado no verão, forneceu valores de eficiência de remoção de N-NTK (Nitrogênio total Kjeldahl) e DBO (demanda bioquímica de oxigênio) próximos a 73% e 95% respectivamente, com TDH em torno de 2 h no reator destinado à nitrificação.

Com o objetivo de remover macro-nutrientes, Bernardes e Klapwijk (1996) estudaram um SBR (*sequencing batch reactor*) para tratar esgoto pré-sedimentado de uma ETE (estação de tratamento de esgoto), em escala real. O sistema experimental, em escala piloto, foi operado durante cinco meses com cultura mista, capaz de remover matéria orgânica, nitrogênio e fósforo. Faziam parte do sistema dois reatores: o primeiro com volume de 350 L e o segundo com volume de 1300 L. As etapas de reação anaeróbia e aeróbia eram intercaladas através da interrupção no fornecimento de aeração. Os autores conseguiram boa remoção de macro-nutrientes, obtendo efluente com concentrações de fósforo e nitrogênio (como nitrato) menores que 1 mg.L^{-1} e 12 mg.L^{-1} , respectivamente, e concluíram que o fornecimento de fonte de carbono prontamente biodegradável é de extrema importância.

Sasaki et al. (1996) estudaram um sistema de lodos ativados anaeróbio/aeróbio com aeração intermitente. Os reatores que compunham esse sistema eram de 76 e 74 L e foram operados em série. Foi utilizado esgoto sintético para os estudos e o acompanhamento dos períodos aeróbio, anóxico e anaeróbio no sistema foi controlado com a ajuda de sondas de OD e POR (potencial de oxi-redução). Durante o uso de sondas de POR para controle da aeração, foram detectados alguns problemas, pois os valores apresentados pela sonda, eventualmente, mostraram-se incorretos. O tempo médio de permanência do líquido no sistema foi de 16 h e a temperatura do líquido afluente era de 20°C . Os autores indicam que a grande vantagem desse sistema, apesar do grande tempo dos ciclos, diferente do que ocorre em reatores contínuos, é a

flexibilidade do sistema para aumentar ou reduzir o tempo de cada um dos processos, conforme for conveniente.

Kuba et al. (1996) desenvolveram pesquisa em sistema, em escala de bancada, composto por dois SBR com volume de 3,5 L cada, em ciclos de 6 h, ao qual denominaram sistema de dois lodos para remoção de fósforo e nitrogênio. A temperatura, controlada, foi mantida a 20°C. No primeiro reator, anaeróbio, o pH foi controlado para ser mantido em valor próximo a 7,0. O tempo total de ciclo do sistema equivalia a, aproximadamente, 24 h. O sistema mostrou-se estável para remoção de macro-nutrientes, removeu 15 mg.L⁻¹ de fósforo e 105 mg.L⁻¹ de nitrogênio, demandando, para isso, ácido acético na quantidade correspondente a 400 mg.L⁻¹ em termos de DQO. O autor estima que para um sistema convencional anaeróbio aeróbio, anóxico seria necessário o equivalente a DQO de 774 mg.L⁻¹ como ácido acético para conseguir a mesma remoção de nitrogênio. Representa redução significativa no fornecimento de um DÉ, porém, levando-se em conta o tempo de permanência do líquido no sistema de aproximadamente 24h e a complexidade de operação do sistema, a proposta pode tornar-se pouco atrativa.

Segundo Munch et al. (1996) o processo de SND tem se mostrado interessante do ponto de vista operacional e econômico. Os autores operaram dois SBR em escala de bancada, com volume total de 12 L cada. Em cada ciclo, eram descartados 4 L do reator e alimentados 4 L de afluente, para compor, assim, o total de 18 h para cada ciclo completo. O afluente era água residuária de uma ETE que, após passar por gradeamento, alimentava o sistema, o qual foi operado durante quatro meses. Durante a etapa aeróbia, foi fornecido ar com vazão que oscilou entre 1,5 e 2,5 L.min⁻¹; a concentração de OD foi controlada com ajuda de sonda, para ser mantida em valor próximo a 0,5 mg.L⁻¹. O sistema era operado em ciclos. A fase anaeróbia tinha duração de 150 minutos, seguida pela aeróbia, com duração de 170 minutos. Este procedimento viabilizou a ocorrência da SND.

Surampalli et al. (1997) publicaram resultados de estudo sobre a remoção biológica de nutrientes (RBN) em sistema composto por três SBR, em escala real, para tratar esgoto sanitário. Os resultados mostraram efluentes que alcançaram concentrações menores que 10 mg.L⁻¹ para DBO₅ e sólidos suspensos totais (SST). O sistema apresentou eficiente remoção de macro-nutrientes, obtendo concentrações de fósforo inferiores ao valor de 1,0 mg.L⁻¹ no efluente. Porém, de acordo com os autores, são necessárias algumas modificações no projeto dos reatores para serem obtidos efluentes que atendam à legislação quanto à remoção de nitrogênio.

Castillo e Mata-Alvarez (1997) operaram uma estação piloto, com uso de esgoto filtrado com partículas menores que 5 mm, de ETE localizada na cidade de Barcelona. O sistema piloto foi composto por duas etapas principais: a primeira, composta por UASB com aproximadamente 750 L e, a segunda, por dois reatores aeróbios RBC em série, com capacidade de 55 L cada um; cada RBC dispunha de 10 discos de poliestireno, totalizando uma superfície de 52 m². A combinação desses reatores mostrou-se conveniente, com uma primeira etapa anaeróbia, especialmente em áreas costeiras pois, durante o inverno, quando as temperaturas são mais baixas, o valor do TDH aumenta, devido à redução da população. Os autores obtiveram remoção de matéria orgânica de aproximadamente 88%, resultando em valores de DBO efluente que variaram entre 7 e 35 mg.L⁻¹. A nitrificação também atingiu bons níveis após adaptação dos RBC com o fornecimento de ar comprimido, aumentando-se a concentração de OD de 0,5 para 4 mg.L⁻¹ viabilizando, assim, a nitrificação.

Rös e Vrtovsek (1998) montaram experimento com vistas a encontrar metodologia simples para desenvolvimento de reator combinado que dispusesse de etapas anaeróbia, anóxica e aeróbia. Esse reator foi construído em PVC, com formato tubular e operado sob fluxo ascendente. Dispunha, na sua base, de primeira zona anaeróbia sem recheio, câmara essa inoculada com grânulos de UASB para etapa basicamente acidogênica. Na segunda zona, acima da primeira, a etapa era aeróbia para estabelecer zona aeróbia/anóxica; essa câmara dispunha de recheio para servir de meio suporte, denominado NB-01, patenteado na Slovênia. Os autores chegaram à conclusão que a configuração desenvolvida para esse reator pode ser muito útil no tratamento biológico de esgoto industrial que contenha compostos orgânicos complexos e compostos nitrogenados, especialmente se o espaço disponível ao sistema de tratamento for fator limitante. O objetivo era usar a matéria orgânica acidificada como fonte de carbono e fazer com que a remoção de carbono e de nitrogênio fosse simultânea. A relação entre as 3 câmaras sobrepostas anaeróbia: anóxica: aeróbia foi de 1:4,5:7.

Lopes e Campos (2000) operaram reatores compartimentados anaeróbio/aeróbio em série, para tratamento de esgoto sanitário proveniente da rede coletora pública da cidade de São Carlos-SP. O sistema era composto por reator compartimentado anaeróbio seguido de reator compartimentado aeróbio. Os reatores tinham volume útil de 10 L e possuíam quatro câmaras cada. Eles foram operados à temperatura controlada de 30 ± 2 °C. O sistema combinado apresentou eficiência média de remoção de DQO de 89 e 85%, para valor de TDH de 8 e 6 h, respectivamente.

Callado e Foresti (2000) avaliaram o desempenho de sistema composto por três reatores em batelada, sequenciais, em escala de bancada. Os SBR tinham seção circular, com

15 cm de diâmetro e volume total de 16,5 L, que operados em série, formavam sistema anaeróbio / aeróbio / anaeróbio para tratar esgoto sanitário sintético. O sistema era operado em ciclos de 12 h, com fornecimento de 8 L de substrato para cada batelada. O primeiro reator tinha como função remover a maior fração de matéria carbonácea e promover a amonificação do afluente; o segundo proporcionava nitrificação e remoção biológica do fosfato e o terceiro reator era utilizado para desnitrificação. A temperatura era mantida próxima a 28°C e o sistema foi operado durante 54 dias. O sistema mostrou-se eficiente para remoção biológica de matéria orgânica medida como DQO, nitrogênio e fósforo, desde que operado adequadamente, com eficiências de 90, 85 e 68%, respectivamente. As eficiências correspondem a efluentes com concentrações inferiores a 60 mg.L⁻¹ para DQO, 4 mg.L⁻¹ para N-NTK e 3,0 mg.L⁻¹ para fósforo.

Torres e Foresti (2001) operaram UASB seguido de SBR, em escala piloto, no tratamento de esgoto sanitário. O UASB foi operado com tempos de detenção hidráulica de 8 e 6 h, vazão de 18 L.h⁻¹ e 29 L.h⁻¹, respectivamente. O SBR foi operado com ciclos de duração de 4, 6, 12 e 24 h. O sistema combinado apresentou eficiências de remoção de DQO e SST superiores a 84% e eficiência de remoção de N-NTK acima de 79%, para tempo mínimo de aeração de 4 h no SBR.

Louzeiro et al. (2002) desenvolveram pesquisa com dois reatores SBR, de 875 m³ cada, com fases de aeração e sem aeração para promover a remoção de nitrogênio e estudar a dependência da velocidade de desnitrificação em função da dosagem de uma fonte de carbono e a influência da temperatura. Segundo os autores, uma das grandes vantagens desses reatores é a possibilidade de combinar etapas anaeróbias e aeróbias conforme conveniente, de acordo com a qualidade desejada do efluente.

Vieira et al. (2003) desenvolveram nova configuração de sistema misto aeróbio / anaeróbio de leito fixo, com matrizes cúbicas de espuma de poliuretano, para tratamento de efluente de RAHLF tratando esgoto sanitário, com vistas à remoção de matéria carbonácea, sólidos e macro-nutrientes. O sistema, composto por dois reatores de leito fixo, dispunha de um RARLF (reator aeróbio radial de leito fixo) e um RAHLFa (reator anóxico horizontal de leito fixo), construído em escala piloto. O sistema apresentou resultados promissores e produziu efluentes com concentrações de DQO menores que 40 mg.L⁻¹ e eficiência de 95% no processo de nitrificação e de 96% no processo de desnitrificação.

Garbossa et al. (2005) operaram reator radial, com objetivo de verificar o potencial de uso deste reator como unidade de tratamento de esgoto sanitário para remoção de matéria carbonácea e de nitrogênio. Após obter equilíbrio dinâmico no reator, utilizando vazão com

valor de $2,0 \text{ L.h}^{-1}$, o efluente do reator atingiu valores de DQO, nitrito e nitrato de 54 mg.L^{-1} , $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e $22,1 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. O efluente final apresentou concentração de nitrogênio amoniacal abaixo do limite de detecção do método utilizado.

Coura e van Haandel (2003) estudaram diversas combinações de UASB seguido de sistema Bardenpho composto por três reatores em série, na sequência anóxico, aeróbio e anóxico e, finalmente, um decantador secundário. Os autores afirmam que a digestão do esgoto bruto e do lodo aeróbio é viável, sem afetar significativamente o desempenho do reator UASB. Os autores obtiveram eficiência máxima na remoção de DQO e N-Amon de 92% e 97%, respectivamente. O reator anaeróbio foi operado com TDH superior a 6 h para que o arraste de biomassa, comum em reatores UASB, fosse mínimo e as partículas de lodo anaeróbio não sobrecarregassem o sistema de lodos ativados. Os autores afirmam que as propostas de reatores combinados ainda não estão bem estabelecidas e que através da literatura é possível verificar que, para a grande maioria das propostas de sistemas combinados anaeróbio aeróbio, o reator utilizado como unidade anaeróbia é o reator tipo UASB.

Segundo Del Pozo e Diez (2003), para tratamento de águas residuárias com alta carga orgânica, os reatores combinados anaeróbios / aeróbios também são boa alternativa, por exemplo, para o tratamento de efluentes de indústrias agro-alimentícias e de abatedouros. Para essas águas residuárias com altas cargas orgânicas, o custo da degradação aeróbia e do gerenciamento do lodo de excesso tem valor ainda mais elevado que o de águas residuárias municipais. Os autores utilizaram reatores de filme-fixo anaeróbio/anóxico seguido de aeróbio para o tratamento de água residuária de abatedouro e obtiveram eficiência de remoção de matéria orgânica de 92% e de nitrogênio total da ordem de 95%.

Tawfik et al. (2002, 2005) afirmam que o benefício da utilização de um reator anaeróbio como primeira etapa do tratamento de esgoto somente apresenta real vantagem, no que se refere à obtenção de efluente aceitável para ser lançado em um corpo receptor, se o efluente do reator anaeróbio for submetido a pós-tratamento adequado e eficiente. Ademais, o sistema deve ser simples e de fácil operação e manutenção. Sem dúvida, este é o sistema ideal. Contudo, no momento em que se objetiva definir qual a composição de conjunto que permitirá ao usuário ter um sistema simples, adequado, econômico e eficiente, surgem diversas alternativas, cada qual com sua especificidade. Ou seja, normalmente, a facilidade construtiva ou simplicidade operacional não estão, necessariamente, associadas à melhor qualidade possível de efluente.

Dentre diversas pesquisas apresentadas como propostas de tratamento anaeróbio seguido de etapa aeróbia a maioria, em realidade, utiliza a etapa anaeróbia como etapa parcialmente anóxica, pois recirculam parte do efluente do reator aeróbio, para início do processo, no qual ocorre a desnitrificação da parcela nitrificada do efluente e, por consequência, como definido nesse texto, não é uma etapa propriamente anaeróbia, mas anóxica, pois há presença de compostos oxidados de nitrogênio.

Bernet et al. (2000) relatam que diversos pesquisadores que utilizaram reatores combinados anaeróbios/desnitrificantes, onde há retorno de parcela do efluente nitrificado para o início do processo, na tentativa de obter a desnitrificação e produção de metano na mesma unidade e ao mesmo tempo, não obtiveram sucesso. Contudo, verificaram que a utilização de reatores de filme fixo viabiliza o surgimento de micro-sítios aeróbios e anaeróbios em uma mesma unidade, possibilitando, assim, o crescimento de microrganismos em regiões do reator com características favoráveis para suas atividades metabólicas. No desenvolvimento de sua pesquisa, os autores operaram reator com recirculação de efluente nitrificado para o início do processo e verificaram que era possível obter a desnitrificação no seu reator operado em batelada e detectaram que houve produção de metano após o consumo do nitrato.

Alguns dos sistemas utilizam a combinação de etapas aeróbias e anaeróbias com o objetivo primário de viabilizar a remoção de nutrientes como fósforo e nitrogênio, o que ocorre principalmente em sistemas propostos em regiões de clima frio. Porém, alguns dos sistemas têm como objetivo específico utilizar a etapa anaeróbia como principal unidade de remoção de matéria carbonácea e, assim, associar as vantagens da digestão anaeróbia, como menor produção de lodo e economia no consumo de energia; com as etapas aeróbia e anóxica como unidades de pós-tratamento, tanto para polimento final do efluente de reator anaeróbio, como para remoção de nitrogênio e/ou fósforo.

Entre os sistemas apresentados, estão aqueles com biomassa imobilizada e os sistemas com biomassa auto imobilizada que necessitam de artifícios como a recirculação do lodo e sistema para recirculação deste lodo que, em alguns casos, podem ser sistemas que representam grande parte do investimento em equipamentos, utilizados para viabilizar maiores TRC. Ademais, necessitam unidade posterior para sedimentação dos sólidos de excesso, que saem no efluente. Os sistemas com biomassa imobilizada permitem atingir altos TRC, contudo, será necessário prever o controle adequado dos sistemas para evitar a colmatação do leito.

2.5 Considerações finais

Entre as propostas apresentadas, existem sistemas que separam os processos anaeróbio, anóxico e aeróbio por etapas temporais, onde não há divisão física entre os tanques, como é o caso de reatores em batelada. Este modo de operação pode ser considerado vantagem em relação a sistemas contínuos, pois há maior flexibilidade operacional nestes sistemas, nos quais cada etapa pode ser ampliada ou reduzida, dentro de certo limite, conforme seja verificada a necessidade no decorrer de uma batelada. Contudo, ao mesmo tempo em que os reatores em batelada apresentam vantagem operacional, isso pode ser desvantagem, pois o esgoto sanitário afluente a estações de tratamento de esgoto chega de forma contínua e não em batelada; no caso de reatores em batelada esse fato exigiria mais de um conjunto, construídos em paralelo, necessitando maior complexidade de operação, além de maior gasto com equipamentos de controle para permitir correta operação destes reatores, se comparados a reatores contínuos.

Sistemas combinados, que utilizam alto grau de controle, são interessantes por viabilizarem a obtenção de maior eficiência e conseqüente maior qualidade no efluente. Contudo deve ser observado que, para propostas que visam atender pequenas comunidades, são necessárias alternativas de baixo custo, que não exijam grande controle operacional e de manutenção do sistema.

Os reatores combinados aqui relatados têm configurações muito distintas, porém, se forem consideradas as eficiências médias obtidas para remoção de matéria orgânica e nitrogênio, de modo geral conseguiu-se eficiência média maior que 90% e 80%, respectivamente.

Os sistemas biológicos combinados anaeróbio / aeróbio são promissores no tratamento de águas residuárias municipais, tanto na remoção de matéria carbonácea como de nitrogênio; o mesmo pode ser afirmado quanto aos reatores de filme fixo, que têm ponto chave no tratamento anaeróbio por permitirem altos tempos de retenção celular. Nos trabalhos aqui apresentados é consenso que a integração de unidades anaeróbias e aeróbias apresentam vantagens significativas se comparados a sistemas convencionais. Diversas configurações aqui apresentadas mostram-se como alternativas viáveis para obtenção de efluentes com as características desejadas, porém, a pesquisa é importante no sentido de otimizar os sistemas existentes. Ademais, o uso do biogás como doador de elétrons foi pouco estudado, há diversos relatos de ensaios com o uso de seus compostos de forma isolada. Contudo, pouca informação é encontrada no que se refere ao uso do biogás real ou com todos seus compostos presentes.

3 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar o desempenho de duas configurações alternativas de reatores para remoção de matéria orgânica e de nitrogênio de esgoto sanitário, com uso de biogás como doador de elétrons. Os reatores utilizados foram: o Reator Misto Radial de Leito Fixo e o Reator Aeróbio Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo. Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Monitorar o desempenho dos reatores quanto a remoção de matéria orgânica e nitrogênio;
- Verificar a viabilidade do uso de biogás como doador de elétrons para a etapa de desnitrificação de ambos os reatores;
- Identificação das morfologias microbianas presentes nos dois reatores;
- Estudar as características hidrodinâmicas do RMRLF;
- Avaliar a velocidade de transferência e consumo de oxigênio dissolvido no meio líquido.

4 Material e Métodos

4.1 Instalação experimental

A instalação experimental foi montada ao lado da Estação de tratamento de esgoto (ETE) da USP – São Carlos em uma sala adaptada para abrigar experimentos e realizar análises físico-químicas básicas, como DQO, alcalinidade, ácidos voláteis totais e série de sólidos.

4.1.1 Montagem experimental do RMRLF

O RMRLF foi construído em acrílico, com 25 cm de altura útil e 60 cm de diâmetro, com volume total de 70,7 L. O reator foi dividido em compartimentos circuncêntricos, separados por telas de aço inox 316, com diâmetros de 6, 14, 20, 26, 32, 38, 54 e 60 cm a partir do centro do reator, formando 8 compartimentos com o objetivo de obter certa maleabilidade ao definir-se o tamanho das câmaras através dos resultados obtidos nos ensaios hidrodinâmicos.

Na câmara aerada foram colocadas oito pedras porosas uniformemente distribuídas junto ao fundo, ligadas a um rotâmetro e, em seguida, a um compressor de ar para promover aeração e agitação do líquido no interior desta câmara. O rotâmetro foi instalado na parede próxima ao reator (Figura 4.1) para controle da vazão de ar comprimido afluente ao RMRLF.

Figura 4.1 - Rotâmetro para controle do fornecimento de ar comprimido

As câmaras anterior e posterior àquela na qual se realizava a aeração foram preenchidas com cubos de espuma de poliuretano, com 1 cm de aresta, para a imobilização da biomassa. Depois de preenchido com esses cubos, o reator apresentou porosidade do leito de aproximadamente 40%, o que resultou no volume útil de 40,9 L, medido através do enchimento do reator com água do sistema de abastecimento. A Figura 4.2 apresenta esquema do reator. O fornecimento da água residuária bruta peneirada, ou afluente, era feita através do uso de bomba diafragma e distribuída através de sistema composto por tubo perfurado, localizado na base do reator, próximo à parede externa, no interior da primeira câmara. A descarga do efluente era feita por sistema instalado na câmara central do reator. A canalização de descarga controlava, também, o nível de líquido no interior do reator.

Figura 4.2 – Esquema do RMRLF com vista superior e corte transversal

A Figura 4.3 apresenta a foto do reator, na qual pode ser observada a bomba diafragma para fornecimento da água residuária ao reator, as válvulas para coleta de amostras do afluente e efluente, a válvula para descarte de fundo e a tela para evitar crescimento de larvas de insetos.

Figura 4.3 – Foto do reator em funcionamento no local das instalações experimentais

O esgoto gradeado na linha de chegada a ETE era bombeado para um reservatório elevado denominado pulmão. A partir do ramal de alimentação do reservatório pulmão, foi instalada uma derivação com tubulação de 32 mm de diâmetro. Um reservatório de 100 L era alimentado, a partir da derivação de 32 mm, com esgoto bruto gradeado.

O esgoto era continuamente fornecido ao reservatório para manter o líquido sob agitação constante e evitar sedimentação dos sólidos. O reservatório de 100 L dispunha de extravasor para evitar transbordamento.

No interior do reservatório de 100 L (Figura 4.4) foi instalado um equipamento para peneiramento com malha de 2 mm, para remoção dos sólidos suspensos de dimensões inconvenientes à operação do sistema proposto em escala de bancada e recheio de cubos de espuma de poliuretano. O equipamento para peneiramento instalado no interior do reservatório era composto por um tubo de PVC de 100 mm todo perfurado com aberturas de 5 cm de diâmetro e revestido por uma tela com 2 mm de malha.

Figura 4.4 - Reservatórios de esgoto com tela para remoção de partículas maiores que 2 mm

Na terceira etapa de operação do reator, o biogás proveniente de um reator tipo UASB operado por Passig (2005) era fornecido à última câmara do RMRLF. O biogás foi fornecido por meio de uma tubulação a qual interligava o *headspace* do separador de fases do reator tipo UASB às pedras porosas dispostas no fundo do RMRLF conforme apresentado na Figura 4.5.

Figura 4.5 - Instalação para fornecimento do biogás ao RMRLF. A – Captação do biogás no reator tipo UASB; B – Equipamento para fornecimento de biogás; C – Equipamento já instalado no RMRLF; D – medidor de vazão e volume de biogás.

4.1.2 Montagem experimental do RAAHLF

O Reator Aeróbio-Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAAHLF), em escala de bancada foi construído com tubo de PVC, dividido em dois módulos com 1,50 m de comprimento e 15 cm de diâmetro, resultando em volume total de 53 L, aproximadamente.

Depois de o reator ser preenchido com meio suporte para imobilização da biomassa, o volume útil reacional passou a ser de 21 L, aproximadamente, com porosidade do leito de cerca de 40%. No interior do reator, próximo à entrada e à saída, foram instaladas redes com malha menor que 1 cm de abertura, para evitar arraste do meio suporte e conseqüente entupimento das tubulações. Ao longo de cada um dos módulos foram alocados 2 pontos intermediários de coleta de amostra (PA), equidistantes entre si, com vistas a obter dados sobre as características do líquido ao longo do reator e retirar amostras da biomassa (Figura 4.6).

Figura 4.6 - RAAHLF em operação com suas tubulações de alimentação e coleta de biogás

O RAAHLF utilizado foi adaptado a partir de pesquisa anterior. Inicialmente os dois módulos do reator foram desmontados para permitir a inserção de 6 pedras porosas de 13 cm de comprimento uniformemente distribuídas e coladas no fundo do reator. As aberturas para a entrada das tubulações ligadas às pedras porosas estavam localizadas em três pontos na parte superior de cada módulo. Estas pedras serviam para o fornecimento de ar (no primeiro módulo) e biogás (no segundo módulo) ao reator.

Em determinados ensaios foi fornecido biogás “doce”, ou seja, sem H_2S ao reator RAAHLF, o qual foi obtido através da lavagem do biogás, através do contato com uma solução de hidróxido de sódio, para remoção do gás sulfídrico e do dióxido de carbono.

A Figura 4.7 apresenta o esquema da montagem do RAAHLF.

Figura 4.7 - Esquema da montagem experimental do RAAHLF

O líquido afluente ao RAAHLF era o efluente do reator anaeróbio tipo UASB tratando esgoto sanitário, do qual também era obtido o biogás e fornecido de modo semelhante ao apresentado no RMRLF. O líquido era coletado em um reservatório de 300 L (Figura 4.8) ao qual era adicionada uma solução alcalina.

Figura 4.8 - Reservatório de esgoto tratado anaerobiamente

4.2 Reatores em batelada para ensaios de desnitrificação

Nos ensaios de desnitrificação desenvolvidos na Universidade de Valladolid foram utilizados dois frascos de vidro de 565 mL como reatores anóxicos em batelada. A biomassa foi fornecida para cada um dos reatores na forma de 80 cubos de espuma com biomassa retirada da câmara de desnitrificação do RMRLF e enviada a Espanha. O volume de água residuária sintética no reator era de aproximadamente 455 mL e o *head-space* de 30 mL.

As tampas dos frascos do tipo rosca, dispunham de centro com septo que permitia inserir agulhas para dosagem de soluções e coleta de amostras de gás. A água residuária sintética fornecida a esses reatores simulava efluente nitrificado de reator biológico aeróbio.

A Figura 4.9 apresenta foto dos frascos utilizados como reatores para os ensaios de desnitrificação autótrofa. Dentro dos frascos, podem ser observados os cubos de espuma de poliuretano utilizados para reter a biomassa, inclusive a biomassa que se soltou das matrizes de espuma.

Figura 4.9 - Frascos utilizados como reatores desnitrificantes autotróficos

4.3 Alimentação dos reatores

4.3.1 Água residuária

A água residuária utilizada era esgoto sanitário proveniente de emissário que passa pelo Campus da USP. Essa rede atende à USP–São Carlos e dois bairros do município de São Carlos.

Ao chegar à ETE, o esgoto sanitário passava, inicialmente, por sistema de gradeamento, desarenador e, finalmente, era armazenado em um poço de sucção, a partir do qual era recalcado pela estação elevatória da ETE e armazenado em um reservatório elevado denominado pulmão. A partir do pulmão, o esgoto era distribuído para todos os experimentos ali localizados. Para alimentar o RMRLF, o esgoto era fornecido por gravidade para o reservatório de 100 L, a partir do qual era continuamente utilizado.

No caso do RAAHLF, o efluente do reator tipo UASB era canalizado para o reservatório de 300 L no qual era estocado para ser utilizado na pesquisa sobre pós-tratamento de esgoto sanitário.

4.3.2 Água residuária sintética

A água residuária sintética utilizada nos ensaios desenvolvidos em batelada, com a biomassa desnitrificante do RMRLF, foi preparada simulando um efluente nitrificado típico de tratamento de águas residuárias municipais similar ao apresentado por (CALLADO e FORESTI, 2000).

A composição desta água residuária é apresentada na Tabela 4.1 e a composição da solução de sais minerais na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Composição da água residuária sintética nitrificada

Constituinte	Concentração
Nitrato de potássio (KNO_3)	144 mg.L^{-1}
Fosfato de potássio (KH_2PO_4)	36 mg.L^{-1}
Sulfato de sódio (Na_2SO_4)	11 mg.L^{-1}
Uréia (CON_2H_4)	9 mg.L^{-1}
Bicarbonato de Sódio (NaHCO_3)	300 mg.L^{-1}
Sais minerais	5 ml.L^{-1}

Fonte: CALLADO e FORESTI (2000)

Tabela 4.2 - Composição da solução de sais minerais

Constituinte	Concentração
NaCl	50000 mg.L^{-1}
$\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$	1400 mg.L^{-1}
$\text{CaCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$	900 mg.L^{-1}

Fonte: CALLADO e FORESTI (2000)

4.3.3 Biogás fornecido aos sistemas como doador de elétrons para desnitrificação

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta valores médios de CH_4 , CO_2 e H_2S presentes no biogás do reator anaeróbio, tratando esgoto sanitário com valor médio afluente de DQO de 515 mg.L^{-1} . Deve ser observado que a concentração de H_2S no biogás é extremamente baixa se comparada aos valores de CH_4 e CO_2 .

Os valores médios dos três principais compostos presentes no biogás foram 376 mg.L⁻¹, 112 mg.L⁻¹ e 0,493 mg.L⁻¹ para CH₄, CO₂ e H₂S, respectivamente.

4.4 Suporte para imobilização da biomassa

O suporte para imobilização da biomassa era constituído por matrizes cúbicas de espuma de poliuretano, com arestas de 10 mm, densidade aparente de 23 kg.m⁻³ e porosidade próxima a 95%, confeccionadas sem corantes e aditivos.

A espuma de poliuretano, utilizada como material suporte para a imobilização da biomassa, foi analisada pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da UFSCar (laudo n° 02/003279). A porosidade superficial da espuma muitas vezes é composta pela soma de diversos alvéolos partidos, conforme Figura 4.10.

Figura 4.10 - Morfologia dos alvéolos na espuma de poliuretano

Alguns destes alvéolos, que se encontram na superfície da espuma, se rompem. Devido a esses alvéolos partidos o diâmetro equivalente médio da abertura apresenta-se superior ao diâmetro equivalente médio dos alvéolos. A estimativa do diâmetro equivalente médio da abertura superficial foi feita contabilizando-se 100 medidas e resultou em valor de $757 \pm 174 \mu\text{m}$ e o diâmetro médio dos alvéolos resultou em $543 \pm 154 \mu\text{m}$.

Para definir o volume de espuma que seria utilizado e medir o volume útil nos reatores, os cubos de espuma foram saturados de água e colocados nos reatores sem haver

compactação. Após o preenchimento completo dos reatores, as espumas foram retiradas dos reatores e armazenadas separadamente para uso posterior.

4.5 Lodo de inóculo

Como inóculo do RMRLF, foram utilizados 21 L de lodo proveniente de reator UASB da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Abatedouro de Aves, da empresa Avícola Dacar S.A., sediada em Tietê – SP.

A opção pela utilização deste lodo deve-se ao fato de o mesmo apresentar boa qualidade verificada em pesquisas prévias que utilizaram esse lodo no mesmo laboratório.

O lodo de inóculo do RAAHLF é proveniente do reator tipo UASB aplicado ao tratamento de esgoto sanitário (20 L) e de reator aeróbio nitrificante localizado na ETE da cidade Rio Claro (8 L). Estes lodos foram utilizados no RAAHLF, pois o lodo anaeróbio estava facilmente acessível e adaptado ao esgoto afluyente a ETE e o lodo da ETE de Rio Claro era adequado, pois já estava adaptado à nitrificação.

O lodo para ambos os reatores foi imobilizado em matrizes cúbicas de espuma de poliuretano conforme descrito no item 4.10.1.

4.6 Análises físico-químicas

As análises de DQO (demanda química de oxigênio), NTK (nitrogênio total), N-NAmon (nitrogênio amoniacal), NO_3^- (nitrato), NO_2^- (nitrito), pH, ST (sólidos totais), SST (sólidos suspensos totais), sulfeto e sulfato eram executadas segundo métodos preconizados pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). As análises de ácidos voláteis totais (AVT), como ácido acético, foram executadas de acordo com método descrito por Dilallo & Albertson (1961). A alcalinidade como CaCO_3 foi determinada pelo método descrito por Dilallo & Albertson (1961) e modificado por Ripley et al. (1986).

4.7 Exames microbiológicos

Os exames microbiológicos dos lodos de inóculo e da biomassa retirada do reator foram realizados utilizando-se microscópio óptico de luz comum e de contraste de fase disponível no laboratório de processos biológicos; as imagens foram registradas por câmera acoplada ao microscópio, o qual dispõe de software para registrar a escala nas fotos em microscópio óptico de contraste de fase. Para preparação das amostras de biomassa foram desprendidas do cubo de espuma de poliuretano com o auxílio de uma pinça e as células aderidas foram colocadas em lâmina com Agar.

Também foram realizados exames através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) – utilizando-se microscópio de varredura digital disponível no Instituto de Química da USP de São Carlos. As amostras de biomassa imobilizada para MEV foram submetidas a tratamento prévio, seguindo procedimento adaptado para biofilme bacteriano por Araújo (1995).

4.8 Métodos moleculares – extração de DNA

As matrizes de espuma de poliuretano com biomassa imobilizada foram coletadas no final da operação do RAAHLF. As amostras foram coletadas com pinças estéreis, transferidas para tubos apropriados e armazenadas em freezer até o momento de sua utilização.

A extração do DNA (*deoxyribonucleic acid*) das amostras foi realizada através do método direto, segundo descrito por Griffiths et al. (2000).

4.9 Composição dos gases por cromatografia

O biogás foi coletado na mangueira que estava conectada ao separador de fases do reator UASB. O amostrador era composto por um tubo de vidro de aproximadamente 20 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro, com duas torneiras, uma em cada extremidade. Para garantir que o biogás coletado era aquele que estava armazenado no amostrador, o mesmo era preenchido com água e então conectado a mangueira de fornecimento de biogás; após a conexão, era permitida a passagem da amostra pelo interior do cilindro. Assim, a água era substituída pelo biogás, facilitando a visualização da captura do biogás.

A composição do gás gerado por reator anaeróbio e fornecido à etapa de desnitrificação dos reatores era realizada em um cromatógrafo Gow-Mac, com detector de condutividade térmica e coluna “Porapak Q” (2 m x ¼” – 80 a 100 mesh). O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio a 1 mL.s⁻¹.

4.10 Procedimento Experimental

4.10.1 Imobilização da biomassa

O procedimento de imobilização da biomassa, para ambos os reatores, consistiu em colocar os cubos de espuma em recipiente, juntamente com lodo previamente macerado, em suspensão aquosa (Figura 4.11). Essa suspensão foi adicionada ao recipiente até que todas as matrizes de espuma ficassem encobertas pelo lodo e foi feita homogenização, através de agitação manual. A espuma permaneceu em contato com o lodo em suspensão por período de 24 h sob temperatura ambiente, em recipiente fechado com tampa. Decorrido esse período, as matrizes de espuma foram passadas por peneira, para eliminação do excesso de lodo. Finalmente, os cubos de espuma foram transferidos para o interior do reator, de forma uniforme, sem que fossem pressionados, evitando possíveis entupimentos ou adensamento excessivo do leito.

Figura 4.11 - Espumas de poliuretano em contato com lodo anaeróbio macerado

Na primeira semana de operação de cada reator, foi utilizada vazão de alimentação inferior à prevista para operação, com o intuito de adaptar a biomassa as novas condições ambientais e ao substrato e evitar o arraste excessivo da biomassa. Após uma semana e identificado visualmente que não havia grande arraste de sólidos nos efluentes dos reatores, a vazão de alimentação foi aumentada, conforme descrito posteriormente, e o monitoramento iniciado.

Para ambos os lodos de inóculo, foram realizados exames de microscopia ótica e eletrônica de varredura para verificação da presença de consórcios microbianos.

4.10.2 Operação do RMRLF

O início da operação do RMRLF ocorreu no dia 13 de junho de 2004 depois de finalizados os ensaios hidrodinâmicos sem biomassa e com o lodo já inoculado nas espumas de poliuretano.

O fornecimento de ar era mantido constante e intenso, com valor inicial de 6 L.min^{-1} , de modo a garantir alta concentração de OD (oxigênio dissolvido) na câmara aeróbia e assim obter a nitrificação do líquido no reator.

A alcalinização foi iniciada após a detecção do início da nitrificação. Foi preparada solução com bicarbonato de sódio e esgoto peneirado. O fornecimento da solução alcalina foi feito através de bomba diafragma, diretamente na câmara de aeração do reator.

Depois de detectado o início da nitrificação, foram aplicadas diferentes cargas ao reator para definir o TDH mais adequado para esta unidade; o aumento da carga de nitrogênio foi efetuada através do aumento da vazão afluente ao reator, ensaios desenvolvidos principalmente durante a segunda etapa de operação. A vazão foi incrementada até o limite máximo de $2,8 \text{ L.h}^{-1}$, a partir do qual a eficiência na nitrificação foi reduzida, apresentando concentrações de nitrogênio amoniacal acima de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

A operação, no que se refere à remoção de nitrogênio, foi dividida em três etapas principais. A primeira referente à estabilização do reator e primeiros ensaios (etapa 1), a segunda, aos testes executados para extrair informações referentes a manutenção da nitrificação e a verificação aos limites mínimos de aeração (etapa 2) e a terceira referiu-se aos ensaios de desnitrificação utilizando biogás como doador de elétrons (etapa 3).

A Tabela 4.3 apresenta a duração de cada uma das três etapas descritas anteriormente.

Tabela 4.3 - Duração das etapas para ensaios de remoção de nitrogênio no RMRLF

Etapa	Período [semanas]	Característica
Primeira	0 – 12	Adaptação da nitrificação
Segunda	12 – 37	Ensaio de nitrificação
Terceira	37 – 43	Ensaio de desnitrificação

Ao final de cada etapa, foram realizadas amostragens ao longo do reator com o objetivo de obter informações sobre os processos que ocorriam em seu interior. As amostras para os exames de microscopia foram preparadas e reservadas para análise posterior, conforme metodologia adaptada por Araújo (1995).

4.10.3 Operação do RAAHLF

O início da operação do RAAHLF ocorreu na data de 26 de julho de 2004, com a finalização da montagem experimental, com o material suporte já inoculado, inserido no reator e com vazão inicial de $1,5 \text{ L.h}^{-1}$.

Depois de detectada a nitrificação, foi iniciado o fornecimento de bicarbonato de sódio ao reservatório de 300 L com intuito de garantir alcalinidade ao reator e assim criar ambiente favorável para que a nitrificação ocorresse no primeiro módulo do reator.

O fornecimento de ar foi mantido constante com valor próximo a $2,3 \text{ L.min}^{-1}$. A vazão de ar comprimido foi estabelecida nesse valor, pois a configuração do reator não permitia vazão de ar superior a esta.

Inicialmente, o reator foi operado apenas com o fornecimento de ar comprimido para a primeira câmara do reator, sem fornecimento de biogás ao segundo módulo. Assim, objetivou-se estabelecer a nitrificação e verificar o equilíbrio dinâmico quanto a este processo.

Adicionalmente, o nitrato afluente e efluente do segundo módulo foi monitorado, para verificar se havia redução do nitrato neste módulo devido à desnitrificação por endogenia ou outro processo. Após confirmado não haver processo significativo de desnitrificação no segundo módulo, foi iniciado o fornecimento de biogás com vazão aproximada de $1,2 \text{ L.min}^{-1}$.

A operação do reator, no que se refere à remoção de nitrogênio, foi dividida em duas etapas principais, a primeira referente à estabilização da nitrificação (etapa 1) e a segunda, aos testes com ensaios de desnitrificação com uso do biogás como doador de elétrons (etapa 2). A Tabela 4.4 define a duração de ambas as etapas descritas anteriormente.

Tabela 4.4 - Duração das etapas para ensaios de remoção de nitrogênio no RAAHLF

Etapa	Período [semanas]	Característica
Primeira	0 – 12	Adaptação da nitrificação
Segunda	12 – 27	Ensaio de desnitrificação

4.10.4 Amostragem e análises físico-químicas

O monitoramento do sistema foi realizado através de análises de amostras coletadas na entrada e saída dos reatores. As coletas foram feitas no período da manhã, próximo às 8:00 h, em média duas vezes por semana. As análises de nitrogênio, nas formas de nitrito e de nitrato, tiveram início após ter sido detectada a redução na concentração de nitrogênio amoniacal e a redução nos valores de alcalinidade.

Optou-se por coletar as amostras às 8:00 h da manhã por uma questão prática, para haver disponibilidade de horário para realizar as análises necessárias. Foi verificado que as características do esgoto armazenado no reservatório não variavam significativamente no decorrer do dia, provavelmente porque a vazão de alimentação do reservatório não era elevada e o esgoto armazenado no reservatório de alimentação provinha de outro reservatório, proporcionando assim boa homogeneização do esgoto.

4.11 Ensaios específicos

4.11.1 Ensaios hidrodinâmicos no RMRLF

Os ensaios hidrodinâmicos foram divididos em duas etapas: os primeiros ensaios foram desenvolvidos no início da operação do reator, sem biomassa e o segundo grupo de ensaios foi realizado no final da operação do reator com a presença de biomassa. Os ensaios consistiram em preencher o reservatório de 100 L de líquido. Nos ensaios iniciais com água do sistema público de abastecimento e nos ensaios finais com esgoto bruto, em ambos os casos, o traçador utilizado foi o NaCl dosado para obter-se uma variação nas medições de condutividade. O líquido com traçador era fornecido ao reator através de bomba diafragma.

Um sistema composto por condutivímetro, com sensor localizado na saída do reator, acoplado a uma calculadora da marca Texas Instruments, coletava os dados de condutividade

e armazenava-os na memória. Através de um cabo de comunicação, os dados da calculadora eram transferidos para uma planilha eletrônica no computador, utilizando-se o programa TI-Graph Link 89 da empresa Texas Instruments Figura 4.12.

Figura 4.12 - Equipamento para aquisição de dados de condutividade com sensor disposto no ponto de saída do reator

Após o início do ensaio, os valores de condutividade foram medidos em intervalos de tempo de dez minutos, durante 48 horas, para garantir que o líquido no interior do reator fosse completamente substituído pelo líquido do reservatório.

A vazão média para realização destes ensaios foi, aproximadamente, $2,5 \text{ L.h}^{-1}$, a qual era confirmada e ajustada antes do início de cada ensaio.

Finalizado o ensaio, o reservatório era preenchido com líquido, sem adição de traçador, com o objetivo de se promover a lavagem do reator e a retirada do traçador remanescente do interior do mesmo, a fim de prepará-lo para o ensaio seguinte.

Para tratamento dos dados experimentais e ajuste ao modelo de dispersão para escoamento não ideal, seguiu-se metodologia descrita em Levenspiel (2000).

4.11.2 Amostragem ao longo dos reatores

Ao final de cada etapa experimental dos reatores foram realizadas amostragens ao longo do RMRLF e do RAAHLF. As análises foram repetidas no mínimo duas vezes para verificar a reprodutibilidade dos resultados dos ensaios e cada conjunto de amostragens foi denominado perfil. Em cada perfil, foram realizadas as mesmas análises feitas no

monitoramento dos reatores com exceção de algumas como DQO da amostra não filtrada e sólidos nos pontos intermediários pois, ao coletar amostras nestes pontos, certa quantidade de matéria orgânica retida nas espumas era arrastada, prejudicando os resultados das análises.

4.11.3 Ensaio para avaliação do fornecimento de ar comprimido e estimativa do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (K_{La}) e da velocidade observada de respiração dos microrganismos aeróbios (R_{obs}) no RMRLF

Inicialmente, o reator foi operado com uma vazão de ar comprimido de 6 L.min^{-1} e, após estabelecida a nitrificação, foram testadas vazões de 4 L.min^{-1} e 2 L.min^{-1} correspondendo a volume de ar fornecido por volume de líquido da câmara por unidade de tempo (vvm) de $0,88 \text{ L.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, $0,59 \text{ L.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e $0,29 \text{ L.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ respectivamente. Nos dias subsequentes eram acompanhados os valores de OD e eficiência na nitrificação para verificar efeitos negativos na nitrificação devido à redução no fornecimento de ar comprimido.

Depois de definida a vazão de ar comprimido mais econômica para o reator e verificada a estabilidade do mesmo quanto à nitrificação, foram desenvolvidos os ensaios para a determinação dos coeficientes volumétricos de transferência de massa ar-líquido (K_{La}) e de velocidade de respiração dos microrganismos aeróbios (R_{obs})

Para desenvolvimento desse ensaio foi utilizado um oxímetro da marca ORION. Os dados de concentração de OD foram anotados em intervalos de 15 segundos.

Para garantir a homogeneidade da concentração de OD no meio líquido e manter o líquido passando continuamente pela membrana do oxímetro foi utilizado um misturador de aquário, adaptado para esse fim.

Durante a operação do reator, a aeração era interrompida e iniciado o registro do decaimento da concentração de OD devido ao consumo pelos microrganismos. O valor mínimo de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ foi estabelecido para evitar que a concentração mínima de OD atingisse níveis que pudessem mudar o comportamento das curvas e interferir nos ensaios realizados. A aeração era reativada e o incremento da concentração de OD era acompanhado até o equilíbrio, ou seja, até a concentração manter-se relativamente constante.

Os parâmetros R_{obs} e K_{La} foram obtidos empregando-se método dinâmico apresentado por Atkinson e Mavituna (1991). A velocidade de consumo de oxigênio foi obtida através da inclinação da curva de decaimento de OD conforme eq. (4.1).

$$C = C_0 - R_{\text{obs}} \cdot t \quad (4.1)$$

Na qual as variáveis representam:

C = concentração de oxigênio;

C_0 = concentração de oxigênio no instante em que a aeração é interrompida;

R_{obs} = velocidade de respiração;

t = tempo.

O valor de transferência de OD foi obtido acompanhando-se o valor de concentração de OD no decorrer do tempo. O valor de $K_L a$ pôde ser obtido conforme eq. (4.2).

$$C = C_f - (C_f - C_0) * e^{-K_L a \cdot (t - t_0)} \quad (4.2)$$

Na qual as variáveis representam:

C_f = concentração de equilíbrio do oxigênio;

C_0 = concentração de oxigênio no instante em que a aeração é iniciada;

$K_L a$ = coeficiente volumétrico de transferência de massa;

t_0 = tempo em que se inicia a aeração.

4.11.4 Ensaios de desnitrificação em batelada

Para adaptação da biomassa aos ensaios em batelada, os reatores foram mantidos em câmara climatizada com temperatura controlada de $33 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e submetidos a ciclos de batelada de 24 h sem agitação até o momento em que foi verificada a ocorrência da desnitrificação.

A introdução da solução de alimentação era realizada através da tampa superior dos reatores. Para a retirada de amostras, no início e final das bateladas, o líquido era retirado por meio de uma seringa, através do septo no topo dos frascos.

Com objetivo de manter a atmosfera no *head-space* dos reatores sem compostos de nitrogênio a atmosfera era substituída por gás hélio no início de cada batelada através do fluxionamento do gás por, pelo menos, 10 minutos.

O sulfeto utilizado como doador de elétrons para a desnitrificação era adicionado como solução de sulfeto de sódio hidratado, através de seringas, pelo septo emborrachado presente no topo dos reatores.

No final da fase de adaptação dos ensaios, foram realizados ensaios com os mesmos reatores para obterem-se os parâmetros cinéticos da desnitrificação. Os experimentos foram realizados em mesa agitadora rotativa com agitação próxima a 150 rpm para minimizar os efeitos da resistência externa à transferência de massa conforme utilizado por Vieira (2000) e com temperatura controlada de $33\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras eram retiradas em intervalos fixos de tempo até ser detectado o consumo total do sulfeto presente no meio, o que ocorria em tempo muito inferior a 24 horas.

5 Resultados e discussão

Neste capítulo, são apresentados os principais resultados e discussões resultantes da pesquisa. Os ensaios hidrodinâmicos sem biomassa e com biomassa foram a primeira e última etapas desenvolvidas neste trabalho, respectivamente. Durante a operação dos reatores, obteve-se o equilíbrio dinâmico no que se refere à remoção de matéria orgânica e de nutrientes; foram realizados ensaios de respirometria, exames microscópicos, coletas de amostras ao longo dos reatores para desenvolvimento de perfis espaciais, ensaios com utilização de biogás como doador de elétrons e análises de biologia molecular.

5.1 Características do inóculo utilizado

5.1.1 Lodo do abatedouro de aves

O lodo do reator UASB da estação de tratamento de água residuária de abatedouro de aves da empresa avícola DACAR S.A. foi escolhido como lodo de inóculo, por ter sido, utilizado com sucesso em diversas pesquisas desenvolvidas no Laboratório de Processos Biológicos (LPB) do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC). Inicialmente foram realizados exames microscópicos para avaliar a diversidade microbiana presente nesse lodo, que se apresentava granulado. Os grânulos apresentaram boa característica quanto à diversidade microbiana, porém, a visualização da biomassa, através das técnicas de microscopia, ficou prejudicada devido ao fato de as amostras conterem grande quantidade de material extra-celular.

Após inoculação, os reatores foram operados com vazão abaixo de $1,5 \text{ L.h}^{-1}$ durante os 4 primeiros dias, com objetivo de proporcionar condições para boa aderência da biomassa ao material suporte, conforme descrito no item 4.10.1.

Na microscopia do lodo de inóculo não foi observada a presença aparente de cistos em grande quantidade, nem tampouco bainhas vazias, indicativo de boa qualidade do lodo.

A microscopia ótica realizada apresentou a predominância de morfologias semelhantes a *Methanosarcina* sp., bacilos fluorescentes, bacilos curvos, cocos não fluorescentes e filamentos. Também foram encontrados alguns poucos microrganismos com morfologia semelhante a *Methanosaeta*. Algumas das morfologias encontradas estão apresentadas na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo de inóculo. (a) filamentos e cocos, (b) filamentos septados e cocos, (c) e (d) bacilos curvos, bacilos delgados e bacilos ovalados

Além da microscopia ótica realizada, também foram realizadas observações através da microscopia eletrônica de varredura. Como o lodo de inóculo foi macerado, havia grande

quantidade de material disperso nas amostras, o que dificultou a observação. Contudo, alguns microrganismos presentes na microscopia óptica também puderam ser observados na microscopia eletrônica de varredura, conforme apresentado na Figura 5.2.

Figura 5.2 - Microscopia eletrônica de varredura realizada no lodo de inóculo. (a) região da espuma analisada, (b) material extracelular, cocos e bacilos, (c) cocos e bacilos, (d) bacilos e cocos

A foto “a” da Figura 5.2 é uma amostra da espuma de poliuretano com indicação de local em que foram feitas algumas das imagens apresentadas.

A amostra continha muito material extracelular recobrindo-a, o que prejudicou um pouco a qualidade das imagens no que se refere à viabilidade para observar as morfologias presentes no lodo de inóculo.

5.1.2 Lodo da ETE da cidade de Rio Claro

Os exames de microscopia óptica do lodo aeróbio da estação de tratamento de esgoto da Cidade de Rio Claro mostraram grande diversidade de microrganismos, o que é indicativo de que o lodo era de boa qualidade, e foi optado por utilizá-lo como inóculo no RAAHLF. Contudo, neste exame, foram encontrados poucos microrganismos com morfologias semelhantes à bactérias nitrificantes.

A Figura 5.3 apresenta fotos de microscopia óptica obtidas a partir do lodo de inóculo aeróbio.

Figura 5.3 - Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo de inóculo. (a) bacilos e espiroqueta indicada na seta, (b) Protozoário, (c) morfologia semelhante à fotoanoxigênicas e bacilos, (d) filamentosas

Durante a observação das lâminas com amostra do lodo aeróbio, foi possível verificar que havia grande diversidade de microrganismos em atividade, evidenciando boa qualidade do lodo. Esta observação foi confirmada, também, pela rápida partida do reator, na etapa aeróbia de nitrificação.

5.2 Reator Misto Radial de Leito Fixo

5.2.1 Ensaio hidrodinâmicos

Os ensaios hidrodinâmicos realizados no início e final da operação do RMRLF estão apresentados neste item. Os ensaios realizados foram repetidos, com intuito de obter, no mínimo, dois ensaios com resultados reproduzíveis.

Os ensaios em degrau, com vazão média afluyente de $2,5 \text{ L.h}^{-1}$, resultaram em valores conforme apresentado na Figura 5.4 e na Figura 5.5

Figura 5.4 - Ensaio hidrodinâmico no início da operação do RMRLF, sem biomassa

Figura 5.5 - Ensaio hidrodinâmico no final da operação do RMRLF, com biomassa

Ao observar os resultados dos ensaios no início e final da operação, sem biomassa e com biomassa, respectivamente, fica evidenciada a mudança no comportamento do escoamento do líquido no interior do reator. Isso se deve, provavelmente, ao crescimento de biomassa nos espaços vazios no interior do reator. Segundo Levenspiel (1999) o desvio do escoamento pistonado ou de mistura perfeita deve-se principalmente à formação de canais preferenciais, surgimento de zonas de estagnação e circulação interna do fluido no reator.

Inicialmente, o volume de líquido no interior do reator recheado com espumas de poliuretano foi medido através do preenchimento com água e acompanhamento do volume total fornecido ao reator, o qual resultou em 49,0 L, que corresponde a um TDH de 19,6 h para a vazão de 2,5 L.h⁻¹. Para cálculo de volume de líquido no interior do reator, após a colonização com biomassa, foi considerado que possuía 40% de porosidade no leito (ZAIAT et al., 1994), resultando em volume de 40,9 L e um TDH de 16,4 h para vazão de 2,5 L.h⁻¹. Para a discussão dos resultados de análises e estimativas da carga aplicada no reator, foram considerados os resultados obtidos no final da operação.

Depois de obtidos os resultados dos ensaios foram desenvolvidas as curvas F para início e final de operação, conforme apresentadas na Figura 5.6 e na Figura 5.7. Através destas curvas foi possível calcular o tempo médio de residência hidráulico (t_m) no reator, pelo somatório das áreas acima de cada uma das curvas. Para o início da operação foi encontrado o valor de 17,7 h, valor pouco menor do que encontrado pelo cálculo teórico. O valor t_m /TDH é igual a 0,90, o que pode ser um indício da existência de zonas mortas no interior do RMRLF.

Figura 5.6 - Curva F para o início da operação do RMRLF

Para os ensaios realizados no final da operação, a área sobre a curva, resultou em t_m igual a 12,4 h. Considerando os cálculos de volume e vazão do reator para o final da operação, a relação t_m/TDH resulta em valor de 0,77 o que pode indicar aumento significativo de zonas mortas e crescimento de zonas ocupadas pela biomassa no reator após o crescimento e estabelecimento da biomassa no interior se comparado aos resultados obtidos nos ensaios iniciais.

Figura 5.7 - Curva F para o final da operação do RMRLF.

Depois de identificado o valor de t_m para cada situação, foi avaliado o comportamento hidrodinâmico do RMRLF, através da comparação do formato das curvas com o apresentado na literatura e através da utilização do modelo de reatores de mistura perfeita em série e obtenção do valor de reatores em série (N), conforme Levenspiel (1999).

A Figura 5.8 e a Figura 5.9 apresentam a curva E para o início e final de operação obtidas através da curva F.

Idealmente, os ensaios deveriam ser realizados em forma de pulso e a curva E obtida diretamente e não em degrau como foram realizados, pois existe a possibilidade de certas características do escoamento serem mascaradas, já que a curva F resulta ser mais suave e, conseqüentemente, pode esconder algumas informações. Contudo, neste caso não foi possível realizar ensaios em forma de pulso, devido a impossibilidade do uso de outros traçador que não o NaCl.

Figura 5.8 - Curva E para o início da operação do RMRLF.

Figura 5.9 - Curva E e $E\theta$ para o final da operação do RMRLF.

Ao observar o formato da curva F e da curva E é possível verificar que no início da operação o reator apresentou comportamento hidrodinâmico com tendência à mistura perfeita. O cálculo para estimativa do valor do número N, resultou valor igual a 1,88, próximo ao valor para o escoamento de mistura perfeita.

Os ensaios efetuados no final dos experimentos, com biomassa já estabelecida, foi possível verificar que o comportamento está entre o escoamento de mistura perfeita e o escoamento pistonado. Ao ser feito o cálculo, foi obtido valor de N igual a 3,79.

Nos ensaios realizados por Fazolo (2003) em um reator radial similar, no qual foram testadas diversas condições de fornecimento de ar comprimido e de vazão afluyente, o pesquisador obteve valores de N que variaram de 3,3 a 4,16, valores esses muito próximos ao encontrado nos ensaios finais. Possivelmente essa ocorrência deve-se ao fato dos reatores terem características físicas semelhantes, o que contribuiu para que os resultados fossem similares.

Através dos ensaios foi possível observar que o mesmo crescimento de biomassa, o qual provocou o aumento de zonas mortas no reator, também proporcionou mudança significativa em seu comportamento hidrodinâmico, que passou de um escoamento próximo à mistura perfeita para escoamento intermediário, entre o de mistura perfeita e o pistonado.

5.2.2 Resultados das análises de monitoramento

Neste item são apresentados os principais resultados obtidos durante toda a operação do RMRLF, os valores de concentração dos compostos e a discussão dos resultados encontrados.

O objetivo da operação do RMRLF foi obter maior esclarecimento sobre o reator e os parâmetros operacionais e verificar a viabilidade de aumento de escala, assim como informações sobre a remoção de matéria orgânica, retenção de sólidos e remoção de nutrientes em um único reator integrado, anaeróbio / aeróbio / anóxico.

As características da água residuária utilizada estão apresentados na Tabela 5.1, com o valor médio afluyente dos parâmetros analisados no esgoto bruto peneirado.

Tabela 5.1 – Características físico-químicas do esgoto afluyente ao RMRLF

Parâmetro	Unidade	Amostras	Valor
AB	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	54	80 ± 37
AVT	mg HAc.L ⁻¹	54	56 ± 24
DQO	mg.L ⁻¹	38	373 ± 190
DQOf	mg.L ⁻¹	38	191 ± 81
N-NTK	mg.L ⁻¹	49	36 ± 10
pH	-	54	6,8 ± 0,4
SST	mg.L ⁻¹	32	110 ± 100
SSV	mg.L ⁻¹	32	80 ± 70

As análises foram realizadas com frequência média de duas vezes por semana. É possível verificar a grande variação dos valores de sólidos suspensos totais e, conseqüentemente, da DQO total. Isso se deve a dois fatores principais: 1 – a peneira localizada no interior do reservatório de 100 L rapidamente ficava recoberta por uma “manta” de lodo, o que exigia limpeza contínua do reservatório e; 2 – a manutenção da concentração de matéria orgânica em valores similares ao de esgoto sanitário típico dependia diretamente da presença de uma população mínima de estudantes e do funcionamento do restaurante universitário do *Campus* da USP de São Carlos. A concentração de matéria orgânica era muito baixa nos períodos de férias escolares ou feriados prolongados, quando os estudantes não estavam presentes no Campus.

O valor médio de DQO afluyente era relativamente baixo, o que se deve, entre outros fatores, ao peneiramento que era realizado no esgoto afluyente ao sistema. Contudo, se for considerado o relatado por Metcalf e Eddy (1991), o esgoto está classificado entre fraco e médio. Informações obtidas sobre características do esgoto no Brasil, mais especificamente no Paraná, fornecidos pela Sanepar (Companhia de Saneamento do Estado do Paraná), mostram esgoto com as mais diversas características, com valores de DQO variando de aproximadamente 300 mg.L⁻¹ até 700 mg.L⁻¹. Essa grande variação se deve, principalmente, as características da rede de coleta de esgoto, a qual pode estar sujeita a receber grande volume de água pluvial devido a contribuições irregulares.

Durante a primeira semana de operação do reator, foi mantida vazão afluyente reduzida, com objetivo de permitir a aderência dos microrganismos ao meio suporte de espuma de poliuretano. Nesse período, não foram realizadas análises físico-químicas. O

efluente do reator apresentou cor escura durante os dois primeiros dias de operação e, nos dias subsequentes, apresentou clarificação contínua.

A temperatura ambiente, no local da instalação experimental, estava sujeita a grande variação no decorrer de vinte e quatro horas. Houve dias em que a diferença entre a temperatura mínima à noite e máxima durante o dia atingiu 20 °C. Considerando a faixa de temperatura recomendada para sistemas anaeróbios e aeróbios, pode-se observar que os valores obtidos durante a operação do sistema estão pouco abaixo da faixa recomendada como ideal. Contudo, a variação da temperatura do afluente em relação ao efluente do reator foi muito pequena, podendo ser considerado que a temperatura ao longo do reator era, praticamente, constante, com média de variação de aproximadamente 1 °C (Figura 5.10). No decorrer dos meses de operação do reator, foi observada tendência de aumento na temperatura do líquido no interior do reator devido ao aumento da temperatura ambiente. Apesar de, neste experimento, ser difícil relacionar diretamente o aumento de temperatura com o desempenho do reator, sabe-se que temperaturas mais altas, próximas a 35 °C, contribuem positivamente para os processos biológicos. O único momento em que se detectou influência da temperatura no desempenho do reator foi durante a quarta semana de operação. Porém, essa ocorrência será discutida posteriormente juntamente com os dados de nitrificação.

Figura 5.10 - Valores de temperatura afluente ao RMRLF

Durante toda operação do reator, houve grande variação da concentração de matéria orgânica afluente e, concomitantemente com essa instabilidade, a vazão do reator foi variada com objetivo de se testar a influência de diferentes valores de TDH na nitrificação. Apesar do aumento da carga orgânica aplicada, esses fatores e as variações bruscas de temperatura, o reator apresentou-se extremamente estável no que se refere à remoção de matéria orgânica

medida como DQO (Demanda química de oxigênio) e DQOf (Demanda química de oxigênio da amostra filtrada) como pode ser observado na Figura 5.11. Esse resultado confirma as vantagens de se operar sistemas combinados anaeróbios / aeróbios e, ademais, com leito fixo, pois além da possibilidade de boa eficiência com os sistemas combinados, os reatores de filme fixo, têm grande capacidade de retenção de sólidos.

Figura 5.11 - Valores obtidos de ■ DQO afluyente, ▲ DQOf afluyente, □ DQO efluente e ▲ DQOf efluente ao RMRLF

A DQO afluyente apresentou valor médio de $373 \pm 190 \text{ mg.L}^{-1}$ e efluente de $49 \pm 24 \text{ mg.L}^{-1}$, correspondendo à eficiência média de remoção de 87%. A Tabela 5.2 apresenta os valores mínimos e máximos de concentração e de carga orgânica volumétrica (COV) após a segunda semana de operação, momento em que o equilíbrio dinâmico, no que se refere a remoção de matéria orgânica, já havia se estabelecido.

Deve-se ressaltar que a COV apresentada na tabela é uma estimativa em função dos valores máximo e mínimo de DQO afluyente no sistema, considerando vazão afluyente média de $2,5 \text{ L.h}^{-1}$ e volume útil do reator de 41 L. A faixa de COV aplicada em diversos sistemas combinados relatados na literatura apresenta os mais diversos valores, variando desde o mínimo de $0,12 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ a $3,41 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ (TORRES e FORESTI, 2001; KUBA et al., 1996). Os valores observados nesta pesquisa permaneceram dentro desta faixa.

Tabela 5.2 - Valores máximos e mínimos de DQO afluente e efluente do RMRLF

Parâmetro	Unidade	Valor
DQO máx. afluente (14ª semana)	mg.L ⁻¹	584
DQO máx. efluente (4ª semana)	mg.L ⁻¹	93
DQO mín. afluente (35ª semana)	mg.L ⁻¹	97
DQO mín. efluente (32ª semana)	mg.L ⁻¹	17
COV máxima *	kg.m ⁻³ .d ⁻¹	0,89
COV mínima *	kg.m ⁻³ .d ⁻¹	0,14

* Em função do volume útil (etapa anaeróbia + aeróbia + anóxica = 41 L)

No que se refere aos valores de pH e alcalinidade, diferente do que ocorreu com os valores de DQO, pode ser feita distinção de acordo com as etapas de operação durante a remoção de nitrogênio. O fornecimento de alcalinizante foi iniciado logo após a detecção do início da nitrificação, para se garantirem condições propícias para o desenvolvimento da mesma no reator.

Os ensaios de dosagem de alcalinizante foram iniciados durante a segunda semana de operação e duraram até o início da décima semana. A alcalinidade afluente, na etapa de nitrificação, resultava da somatória da alcalinidade presente no esgoto afluente ao sistema e da alcalinidade, fornecida por solução, diretamente alimentada na câmara de aeração. A vazão média afluente ao sistema, nessa etapa, era de 2,1 L.h⁻¹ e a vazão média da solução de alcalina era de 0,5 L.h⁻¹, com concentrações médias de 93 mg.L⁻¹ e 176 mg.L⁻¹ medidas como CaCO₃, respectivamente. Isso resultou no valor médio, afluente a etapa de nitrificação de, aproximadamente, 110 mg.L⁻¹ de alcalinidade como CaCO₃. O objetivo era estabelecer valor de aproximadamente 140 mg.L⁻¹, valor este verificado como suficiente, conforme resultados obtidos por Garbossa et al. (2005) operando reator semelhante. Ademais, considerando-se que, na média desse mesmo período, foram convertidos 20 mg.L⁻¹ de N-NTK para formas oxidadas e que, pela estequiometria da conversão do nitrogênio amoniacal para nitrato, são necessários, aproximadamente, 7 mg.L⁻¹ de alcalinidade como CaCO₃ para cada 1 mg.L⁻¹ de nitrogênio convertido, isso resulta em uma demanda teórica de alcalinidade de 140 mg.L⁻¹ como CaCO₃.

Porém, durante esse período de ensaios com alcalinizante, foi verificado que a concentração efluente ao reator apresentou valor médio de 66 mg.L⁻¹, ou seja, a alcalinidade

consumida era de apenas 44 mg.L^{-1} , o que estava muito abaixo dos valores teóricos necessários, calculados pela estequiometria. Diferente do ocorrido em reator radial similar, operado por Fazolo (2003), o qual apresentou a correlação N-NA_{mon} convertido por alcalinidade consumida muito próximo à estequiometria.

Considerando-se as médias calculadas e após uma avaliação dos dados apresentados na Figura 5.12, optou-se por interromper totalmente, na 11ª semana de operação, o fornecimento de alcalinizante ao reator, com o objetivo de verificar a viabilidade de manutenção da nitrificação com a alcalinidade disponível naturalmente, diferente do relatado por van Haandel e Marais (1999), provavelmente devido a ocorrerem processos distintos ou simultâneos à nitrificação, como é o caso da SND, conforme relatado por diversos autores (MUNCH, et al., 1996; SEN e DENTEL, 1998; HELMER e KUNST, 1998; POCHANA e KELLER, 1999). Durante a operação, verificada a estabilidade do reator, foi confirmado que a interrupção no fornecimento de alcalinidade ao sistema não teve efeito negativo na etapa de nitrificação. Ademais, a água residuária afluyente apresentou tendência de incremento de seus valores de alcalinidade a bicarbonato (AB), ao longo das semanas.

A interrupção no fornecimento de alcalinizante ao reator resultou em queda nos valores de alcalinidade efluente para média de $36 \pm 21 \text{ mg.L}^{-1}$. Esses valores referem-se ao período em que não foi fornecida alcalinidade ao reator, nem tampouco uma fonte externa de doadores de elétrons, a qual pode afetar a alcalinidade para valores maiores ou menores, por estar relacionada ao tipo de desnitrificação que ocorra, autótrofa ou heterótrofa.

A média dos valores de alcalinidade obtidos após o início do fornecimento de biogás foi de $29 \pm 23 \text{ mg.L}^{-1}$. Contudo, se forem observados somente os dados das duas últimas semanas de operação, o valor médio é de 9 mg.L^{-1} . Essa redução ocorreu, provavelmente, devido ao consumo de alcalinidade pelo processo de desnitrificação autótrofa que, neste período, estava bem estabelecido. Deve-se observar que devido ao valor reduzido da alcalinidade efluente, seria interessante fornecer uma fonte externa de alcalinidade, pois nessas condições, a desnitrificação autótrofa pode ser facilmente interrompida além de o reator estar suscetível ao risco de queda brusca no pH, prejudicando o processo e a qualidade do efluente lançado no corpo receptor.

Os resultados para alcalinidade a bicarbonato (AB), os quais são muito semelhantes aos valores de alcalinidade total, medidos como CaCO_3 , obtidos durante toda operação do reator, estão apresentados na Figura 5.12.

Figura 5.12 - Valores obtidos de ■ AB afluente e □ AB efluente no RMRLF

As análises de AVT, feitas por titulometria, apresentaram valores médios afluentes e efluentes de $56 \pm 23 \text{ mg.L}^{-1}$ e $16 \pm 6 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Em nenhuma etapa da operação foi detectado desequilíbrio dos ácidos voláteis totais, os quais apresentaram valor máximo, no efluente do reator, de 36 mg.L^{-1} .

É importante observar que as concentrações reais de ácidos voláteis devem ser muito inferiores às apresentadas, obtidas pelo método titulométrico. Este método é pouco preciso, principalmente quando a concentração de ácidos voláteis é baixa.

Durante a realização dos perfis no RMRLF, foram feitas análises de ácidos por cromatografia e detectou-se pequeno aumento da concentração de ácidos na segunda câmara do reator, na qual predominavam reações anaeróbias. Contudo, os dados não são confiáveis, pois a maioria dos valores obtidos por cromatografia, nos diversos pontos amostrados, estavam abaixo do limite de detecção do método utilizado. Os valores do limite de detecção para os ácidos propiônico, isobutírico, butírico, isovalérico, valérico e capróico foram 1,6, 2,0, 1,9, 0,9, 1,2 e 0,95, respectivamente.

Os valores de pH efluente ao reator, para a primeira e segunda etapa de operação, foram estáveis, apesar de certa variação dos valores de pH do esgoto afluente. Os valores médios afluentes foram de $6,8 \pm 0,4$ com valor médio efluente, para o mesmo período, de $7,2 \pm 0,3$. Mesmo sem fornecimento de alcalinizante externo e com o reator apresentando valores reduzidos de alcalinidade, não houve queda efetiva nos valores do pH conforme pode ser observado na Figura 5.13. Contudo, após o início do fornecimento de biogás e subsequente início da desnitrificação autotrófica, os valores de pH sofreram certo decréscimo, atingindo valor mínimo de 5,2. Os valores reduzidos de pH no final da etapa 3 coincidem com a redução

dos valores de alcalinidade no mesmo período. Ao observar a tendência de redução da alcalinidade e pH fica evidente a necessidade do fornecimento de alcalinidade ao reator neste ponto. Maiores detalhes sobre essa ocorrência estão apresentados no item 5.2.3, o qual detalha o comportamento dos compostos de nitrogênio no reator.

Figura 5.13 - Valores obtidos de ■ pH afluente e □ pH efluente no RMRLF

O reator apresentou excelente redução de sólidos suspensos voláteis, após atingir o estado de equilíbrio dinâmico na terceira semana de operação, apesar da grande variação nos valores afluentes ao reator com $80 \pm 70 \text{ mg.L}^{-1}$, o efluente apresentou ótimos resultados, de $5 \pm 3 \text{ mg.L}^{-1}$, correspondendo a eficiência de 94% na redução de sólidos suspensos voláteis. A Figura 5.14 apresenta os valores de sólidos suspensos voláteis obtidos durante a operação do reator.

A partir da décima sétima semana de operação até o início do fornecimento de biogás ao reator, foram realizadas análises de turbidez. Foram obtidos valores médios de $90 \pm 54 \text{ NTU}$ e $3 \pm 2 \text{ NTU}$ para o afluente e efluente, respectivamente. O reator apresentou, durante este período, efluente extremamente clarificado. Após o início do fornecimento de biogás à última câmara do reator, houve alteração no valor efluente de turbidez, o qual atingiu valor médio de $73 \pm 5 \text{ NTU}$. Isso ocorreu devido ao arraste de sólidos provocado pelo fornecimento do biogás na última câmara. O fornecimento de biogás foi adaptado para o RMRLF que, em sua concepção original, em trabalho de investigação anterior a esta pesquisa (GARBOSSA, 2005), não previa uma segunda câmara para fornecimento de ar comprimido ou biogás, por falta de espaço físico para comportar mais uma câmara.

Figura 5.14 - Valores obtidos de ■ SSV afluente e □ SSV efluente no RMRLF

O RMRLF não apresentou sinais de colmatção do leito até o final da operação. Porém, considerando-se que o reator foi operado com vazão afluente média de $2,5 \text{ L.h}^{-1}$ correspondendo a TDH de 12,4 h, segundo os resultados obtidos nos ensaios hidrodinâmicos, e que o tempo de operação incluindo-se o destinado aos ensaios hidrodinâmicos foi de 50 semanas, resulta em volume total tratado da ordem de 21 m^3 . Zaiat et al. (2000) operaram o RAHLF com material suporte similar ao utilizado no reator radial e características do esgoto afluente também semelhante; a colmatção do leito ocorreu somente após o reator tratar, aproximadamente, 50 m^3 de esgoto. Contudo, deve ser observado que não há a possibilidade de comparação direta entre os valores, pois os reatores foram projetados em escalas diferentes, sendo o RAHLF previsto para vazões muito superiores.

Se for considerado que a área superficial de aplicação de esgoto no RAHLF era de 165 cm^2 e a área do RMRLF era de 4555 cm^2 , ou seja, aproximadamente 28 vezes maior, pode-se inferir que o reator levaria tempo muito superior ao RAHLF para apresentar colmatção do leito, o que pode ser assumido como uma das grandes vantagens desta configuração. Contudo, seria necessário operar o mesmo durante maior período de tempo para verificar se haveria comportamento similar ao ocorrido com o RAHLF no que se refere à colmatção do reator.

Foram realizadas análises de sólidos voláteis nas diferentes câmaras do RMRLF, no material aderido ao suporte da segunda e quarta câmaras, assim como nos sólidos no fundo do leito da primeira câmara e em suspensão na câmara de aeração. Essas análises foram realizadas em triplicata, durante o último mês de operação do reator. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Valores médios de sólidos voláteis no RMRLF

Posição	Unidade	Valor
Primeira câmara	g.L^{-1}	10,61
Segunda câmara	mg.espuma^{-1}	8,36
Terceira câmara	g.L^{-1}	4,82
Quarta câmara	mg.espuma^{-1}	9,00

A primeira câmara do RMRLF não foi preenchida com espuma de poliuretano por ter sido idealizada, basicamente, como câmara de distribuição. Porém, houve formação de leito de lodo anaeróbio no fundo dessa câmara que, visualmente, se apresentavam como pequenos grânulos com a manta de lodo muito bem definida e altura média de 6,0 cm. O volume de lodo presente na primeira câmara do reator pôde ser calculado considerando o perímetro de 182 cm do reator, largura da câmara de 3,0 cm e a altura da zona de lodo de 6 cm, resultando em volume de 3,3 L de lodo. A primeira câmara de alimentação dispunha de volume total de 13,7 L, resultando que ainda não havia necessidade de descarte de excesso de lodo. As análises de sólidos voláteis da manta de lodo resultaram em valor de $10,61 \text{ g.L}^{-1}$.

Para efeito de comparação da concentração de microrganismos anaeróbios na primeira câmara e na câmara de aeração, foram feitos cálculos para estimar a quantidade de biomassa expressa como sólidos voláteis. Na primeira câmara, se for considerado o volume ocupado pela manta de lodo e a concentração média de lodo como sólidos voláteis, havia aproximadamente 35 g de sólidos voláteis e na câmara de aeração, como os sólidos estavam em suspensão, foi considerado o volume total da câmara e os sólidos foram medidos como sólidos voláteis totais, resultando em 33 g de sólidos voláteis nesta câmara.

Considerando os ensaios realizados antes do início da operação do reator nas câmaras recheadas com meio suporte, pode-se estimar que os cubos de espuma ocupavam, sem biomassa, 23.000 cm^3 . Supondo que, na média, cada cubo de espuma tenha 1 cm^3 , pode-se estimar que havia, aproximadamente, 23.000 cubos de espuma. Avaliando a relação de tamanho entre as duas câmaras tem-se, aproximadamente, 17.000 cubos na câmara 2 e 6.000 cubos na câmara 4. Portanto, considerando os resultados das análises de sólidos nessas duas câmaras havia aproximadamente 142 g de sólidos voláteis na segunda câmara e 54 g de sólidos voláteis na quarta câmara. A Tabela 5.4 apresenta resumo dessas considerações, na qual pode ser observada a relação de biomassa disponível em cada câmara em função do seu

volume total. Estas estimativas também servem como informações para eventuais futuros cálculos cinéticos.

Tabela 5.4 – Estimativa de biomassa disponível em cada câmara do RMRLF

Posição	SVT (g)	Vol. efet. ocupado (L)	Vol. útil câmara (L)	Concentração (g.L ⁻¹)
Primeira câmara	35	3,3	13,4	2,6
Segunda câmara	142	37,1	14,8	9,6
Terceira câmara	33	6,8	6,8	4,9
Quarta câmara	54	12,6	5,04	10,7

5.2.3 Comportamento dos compostos de nitrogênio

Neste subitem são apresentados os dados obtidos através das análises de compostos de nitrogênio. A operação, no que se refere à remoção de nitrogênio, foi dividida em três etapas principais conforme apresentado anteriormente. A primeira referente à estabilização da nitrificação (etapa 1); a segunda, referente aos testes executados para extrair informações quanto aos limites aplicáveis ao reator para manutenção da nitrificação (etapa 2) e a terceira refere-se aos ensaios de desnitrificação utilizando biogás como doador de elétrons (etapa 3).

A Figura 5.15 e Figura 5.16 apresentam os dados obtidos durante as três etapas de operação do reator referente aos compostos de nitrogênio.

Figura 5.15 - Valores obtidos de ■ N-NTK afluyente e □ N-NTK efluente

A Figura 5.15 apresenta os valores obtidos nas análises de N-NTK, deve-se resaltar que o comportamento dos compostos de N-NTK e N-Amon são similares. Por esse motivo, foi apresentado somente o gráfico que engloba os valores de N-Amon e N-Org (nitrogênio na forma orgânica).

Durante a etapa 1, o objetivo principal foi estabelecer a nitrificação no reator. Logo, o mesmo foi operado com o ar comprimido, fornecido com vazão afluyente de $7 \pm 0,9 \text{ L.min}^{-1}$, correspondendo a vvm de $1,02 \text{ L.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, para garantir concentrações de OD próximas às de saturação na câmara de aeração. A vazão afluyente foi mantida em valor médio inferior a $2,0 \text{ L.h}^{-1}$ pois, como verificado por Garbossa et al. (2005), esta taxa de aplicação era bem suportada pelo RMRLF.

A partida na nitrificação foi rápida, pois foi detectada a partir da segunda semana de operação, pelo aparecimento de compostos oxidados de nitrogênio. Porém, a temperatura ambiente na sala de reatores não era controlada e houve queda abrupta da temperatura a partir da 3ª semana de operação chegando, nos dias subseqüentes, à temperatura mínima de 11°C , com as temperaturas mínimas voltando a aumentar a partir da 10ª semana de operação. Concomitante a esse período de baixas temperaturas, houve aumento da vazão afluyente em duas semanas distintas; a primeira, durante a 3ª semana de operação (aumento de 16%) e a segunda, no período da 7ª a 10ª semana (aumento de 26%), o que coincide com a redução na eficiência de nitrificação do reator. Logo, essa redução na eficiência da nitrificação, provavelmente, esteja vinculada à duas ocorrências: por terem crescimento lento, os microrganismos nitrificantes ainda não estavam em número suficiente para suportar sobrecargas; ademais, quedas rápidas de temperatura afetam negativamente a nitrificação, ainda que, no decorrer do tempo, os microrganismos possam voltar a adaptarem-se (LOUZEIRO, et al. 2002).

Durante a segunda etapa foram realizados ensaios para verificar qual a carga máxima aplicada admissível ao reator, de modo a manter-se a nitrificação, destacando-se que esta é a etapa limitante da operação deste reator, conforme detectado por Garbossa et al. (2005). Os resultados desses ensaios estão discutidos no item 5.2.4. Nesta etapa também foram realizados ensaios para verificação da aeração mínima necessária à manutenção da nitrificação, aplicando-se diferentes vazões de ar comprimido ao reator e, depois de definida a vazão mínima, foram realizados ensaios de respirometria, na condição limite, diretamente no reator. Os resultados desses ensaios estão apresentados no item 5.2.5.

Figura 5.16 - Valores obtidos de ■ N-NO₃ afluyente e □ N-NO₃ efluente

A Figura 5.17 apresenta o balanço dos compostos de nitrogênio para etapa 2. Foi feito somatório dos compostos de nitrogênio afluyente e efluente ao reator, considerando-se que a fração de nitrogênio que “desaparecia” era convertida a biomassa e N-N₂.

Figura 5.17 – Balanço de massa para os compostos de nitrogênio no RMRLF durante a etapa 2.

■ N-NAmon, ■ N-NOrg, ■ N-NO₂, ■ N-NO₃ e ■ N-N₂.+ anabolismo

Os valores efluentes de N-NO₂⁻ (nitrogênio como nitrito) permaneceram na média, abaixo de 1 mg.L⁻¹, enquanto que os valores de N-NO₃⁻ na etapa 2 apresentaram valor médio de 8,1 ± 3,7 mg.L⁻¹. Deve-se observar que parcela significativa dos compostos de nitrogênio era removida do reator, aproximadamente 20 mg.L⁻¹. Esses compostos de nitrogênio,

provavelmente, eram convertidos a $N-N_2$, mesmo não havendo adição de fonte externa de doador de elétrons nesta fase. Considerando que os resultados dos ensaios hidrodinâmicos, mostram tendência de grande mistura desta configuração, pode-se supor que o RMRLF favorece a ocorrência dos principais fatores que viabilizam o desenvolvimento da SND (SEN e DENTEL, 1998; POCHANA e KELLER, 1999). Ademais, garbossa et al. (2005) levantaram a hipótese de o fenômeno de SND ocorrer em reator similar ao RMRLF devido à presença de contra difusão do líquido nitrificado da câmara 3 para as câmaras anteriores, as quais apresentavam concentrações extremamente baixas de OD.

Com os resultados obtidos após o fornecimento de biogás, etapa 3, foi possível desenvolver outro balanço de massa para esta última etapa de operação. Os resultados apresentaram os valores de remoção de compostos de nitrogênio, conforme apresentado na Figura 5.18.

Figura 5.18 - Balanço de massa para os compostos de nitrogênio no RMRLF durante a etapa 3.

■ N-NAmon, ■ N-NOrg, ■ N-NO₂, ■ N-NO₃ e ■ N-N₂.+ anabolismo

Ao se comparar os valores médios de $N-NO_3^-$ efluente da etapa 2 com os resultados obtidos na etapa 3, observa-se redução média adicional de $6,2 \text{ mg.L}^{-1}$ na etapa 3, confirmando aumento na remoção de nitrato devido ao uso de biogás como doador de elétrons. Deve-se destacar, porém, que durante a operação do reator, na etapa 3, houve um problema no fornecimento do biogás durante a 41ª semana. O fornecimento de biogás foi prejudicado por problemas operacionais com o reator UASB, fonte de biogás para os experimentos, o que

resultou em diminuição da eficiência de desnitrificação, conforme pode ser observado na indicação com a seta na Figura 5.16, ocorrência que influenciou no valor médio efluente de N-NO_3^- e elevou o valor do desvio padrão. O valor médio de N-NO_3^- efluente na etapa 3 foi de $1,9 \pm 2,1 \text{ mg.L}^{-1}$.

Durante a etapa 3, foram feitas análises de compostos de enxofre (sulfeto e sulfato) para verificar a provável participação desses compostos no processo de desnitrificação autótrofa. O incremento no valor médio dos compostos de enxofre no efluente do reator em relação ao somatório dos compostos de enxofre no afluente foi de $9,6 \pm 3,8 \text{ mg.L}^{-1}$, de enxofre (Figura 5.19).

Figura 5.19 - Balanço de massa para o somatório dos compostos de enxofre no RMRLF.

Se for considerada a redução entre as médias de remoção de nitrato na etapa 2 e na etapa 3, de $6,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de N-NO_3^- e a geração de compostos de enxofre no meio líquido com o fornecimento do biogás de $9,6 \text{ mg.L}^{-1}$, é obtida relação de S : N de 1,6 : 1, a qual está próxima ao valor obtido através de cálculos estequiométricos relativos às reações envolvidas na desnitrificação autótrofa. Ao utilizar N-NO_3^- e H_2S sendo totalmente convertido a sulfato corresponde a, aproximadamente, 1,4 : 1 e ao se considerar a utilização de N-NO_3^- e S^0 é obtida a relação de 1,9 : 1 (REYES-AVILA et al., 2004; MANCONI et al., 2005).

No que se refere à redução nos valores de pH, esta ocorrência pode estar relacionada a duas ocorrências. A primeira e, provavelmente, de menor efeito é a possibilidade do uso do enxofre elementar como doador de elétrons. Se fosse utilizado somente o H_2S como doador de elétrons, o pH deveria aumentar, pois há consumo de 6 mols de H^+ para cada 6 mols de N-

NO_3^- convertido e se o S^0 for utilizado há diminuição do pH devido à produção de 4 mols de H^+ para cada 6 mols de N-NO_3^- convertido. Na média, o valor do pH efluente foi reduzido de 7,0 na segunda etapa para 5,9 na terceira etapa. Contudo, a explicação mais provável está relacionada com o uso do biogás e conseqüente dissolução contínua de CO_2 no líquido dos reatores. Esta dissolução contínua do CO_2 e conseqüente alta concentração de H_2CO_3 concomitante com a reduzida alcalinidade presente, propiciou a redução do pH, pois não havia alcalinidade suficiente para manter o sistema tamponado (SPEECE, 1996).

A aparente preferência pelo uso de H_2S ao invés do CH_4 se deve, provavelmente, a três fatores principais. A utilização de compostos reduzidos de enxofre na desnitrificação é mais favorável que a utilização do metano, pois o ΔG^0 é pelo menos quatro vezes menor para reações com o sulfeto em relação ao metano para uma mesma quantidade de nitrogênio reduzido (ISLAS-LIMA et al., 2004; REYES-AVILA et al., 2004; MANCONI et al., 2005). A solubilidade do sulfeto é aproximadamente 150 vezes maior que a do metano, o que pode facilitar seu uso. Conforme reportado na literatura, para ocorrência da desnitrificação com metano, é necessário um consórcio microbiano mais complexo que o da desnitrificação via gás sulfídrico (THALASSO et al., 1997; HOUBRON et al., 1999; FLERE e ZHANG, 1999; COSTA et al., 2000; SOARES et al., 2002).

5.2.4 Ensaio para verificar carga máxima aplicada na nitrificação

O ensaio com incremento da carga orgânica aplicada ao reator foi desenvolvido durante a etapa 2, entre a 12ª e a 22ª semana de operação.

A vazão era de $1,4 \text{ L.h}^{-1}$ no início dos experimentos e foi aumentada paulatinamente até o valor máximo de $2,8 \text{ L.h}^{-1}$. Durante o processo de aumento da carga orgânica aplicada, houve redução da qualidade do efluente nitrificado. Por esse motivo, a vazão limite estabelecida para ser utilizada neste reator foi de $2,5 \text{ L.h}^{-1}$, a partir da qual, aparentemente, a nitrificação era prejudicada e o efluente perdia qualidade. As eficiências referentes à remoção de matéria orgânica não foram afetadas, mesmo quando o reator foi operado com vazão de $2,8 \text{ L.h}^{-1}$.

Os dados obtidos nesse período, juntamente com os resultados dos ensaios hidrodinâmicos, possibilitaram estimar uma carga volumétrica de nitrogênio média que pode ser aplicada a esta configuração é próxima a $0,053 \text{ gN.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, em relação ao volume útil. Esta taxa de aplicação viabilizou a obtenção de eficiências na remoção de nitrogênio total,

maiores que 85 % o que pode ser considerado ótimo resultado se comparado aos valores apresentados na Tabela 2.1, na qual, as cargas aplicadas apresentadas por diversos autores variaram de $0,011 \text{ gN.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ a $0,087 \text{ gN.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ (BERNADES e KLAPWIJK, 1996; SURAMPALLI et al., 1997).

5.2.5 Ensaios para avaliação do fornecimento de ar comprimido e estimativa do coeficiente volumétrico de transferência de massa (K_{La}) e da velocidade de respiração dos microrganismos aeróbios (R_{obs})

Durante a operação do reator, no início da etapa 2, a vazão de ar comprimido fornecida à câmara de aeração foi mantida próxima a 6 L.min^{-1} . A partir da 23ª semana de operação, foram iniciados os testes com redução da vazão de ar comprimido. Os valores médios de OD para cada vazão testada e a relação dessas vazões com o volume da câmara aeróbia estão apresentados como vazão de ar comprimido e vvm apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Valores médios de vazão de ar comprimido e concentração de OD na câmara de aeração do RMRLF

Semana	Vazão	Vvm	Concentração de OD na câmara 3	Manutenção da nitrificação
23 ^a	6 L.m^{-1}	$0,88 \text{ L}_{ar}.\text{L}_{liq}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$7,1 \pm 1,5 \text{ mg.L}^{-1}$	Sim
24 ^a	4 L.m^{-1}	$0,59 \text{ L}_{ar}.\text{L}_{liq}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$6,2 \pm 1,1 \text{ mg.L}^{-1}$	Sim
25 ^a	2 L.m^{-1}	$0,29 \text{ L}_{ar}.\text{L}_{liq}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$5,1 \pm 0,6 \text{ mg.L}^{-1}$	Sim

Neste período, o reator manteve a eficiência de nitrificação e apresentou pouca instabilidade nos dias subseqüentes à redução da vazão de ar comprimido; a concentração de OD para o vvm de $0,29 \text{ L}_{ar}.\text{L}_{liq}^{-1}.\text{min}^{-1}$ foi mantida próxima a 5 mg.L^{-1} , e não houve problema com limitação de OD para os microrganismos aeróbios nitrificantes. Isto foi detectado pelo equilíbrio verificado na nitrificação, conforme Figura 5.16.

Após ser estabelecida a vazão de 2 L.min^{-1} e verificar que o processo de nitrificação foi mantido, a vazão de ar foi reduzida para aproximadamente 1 L.min^{-1} e, simultaneamente, procedeu-se ao monitoramento da concentração de OD na câmara de aeração, que atingiu

concentração média de $2,7 \text{ mg.L}^{-1}$. Neste ponto, a fim de evitar a redução ou perda de microrganismos nitrificantes, optou-se por manter a vazão de ar comprimido em 2 L.min^{-1} correspondente ao vvm de $0,29 \text{ L}_{\text{ar}}.\text{L}_{\text{liq}}^{-1}.\text{min}^{-1}$. A opção de não reduzir a aeração do reator além desse limite é devido a Garbossa et al. (2005) terem relatado problemas com *bulking* de microrganismos filamentosos ao utilizar baixas concentrações de OD na câmara de aeração de reator similar. Ademais, Fazolo et al. (2005) utilizaram vazão mínima de 2 L.min^{-1} operando reator similar, com volume total do reator 5 vezes menor, o qual foi planejado para o pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio. Nessas condições operacionais, os autores detectaram redução na eficiência do reator se comparado à operação com vazões mais elevadas.

Depois de definida a vazão mínima de fornecimento de ar comprimido, para a qual a nitrificação do líquido no interior do reator pôde ser mantida, foram iniciados os ensaios para estimativa do consumo de oxigênio e da transferência de massa.

Os ensaios de consumo de oxigênio e reoxigenação foram realizados durante a 36ª semana de operação do reator e a média dos valores obtidos nos ensaios e as curvas ajustadas aos dados experimentais estão apresentadas na Figura 5.20.

Figura 5.20 - Variação temporal dos valores de ■ OD e — curvas de ajuste aos pontos experimentais dos ensaios realizados no RMRLF

Os ensaios foram realizados em temperatura relativamente constante, sendo a temperatura mínima e máxima registrada de 24,6 °C e 24,8 °C, respectivamente.

A partir dos dados obtidos experimentalmente, foram desenvolvidos os cálculos referentes aos valores de K_{La} e R_{obs} para vvm de 0,29 $L_{ar}.L_{liq}^{-1}.min^{-1}$ com objetivo de avaliar o fornecimento de ar comprimido ao reator. O valor de R_{obs} encontrado para o conjunto de ensaios foi de 58,7 $mg.L^{-1}.h^{-1}$ de oxigênio e o valor de K_{La} , corresponde a 35,2 h^{-1} para os ensaios apresentados na Figura 5.20.

Fazolo (2003) operando reator similar, desenvolveu ensaios sob diversas condições de fornecimento de OD e diferentes TDH e obteve valores de R_{obs} na faixa de 19,0 a 32,9 $mg.L^{-1}.h^{-1}$ para vvm de 0,41 $L_{ar}.L_{liq}^{-1}.min^{-1}$ e valores de K_{La} variando de 21,9 a 27,9 h^{-1} . Segundo van Haandel e Marais (1999) os valores normalmente encontrados para R_{obs} variam de 30 a 100 $mg.L^{-1}.h^{-1}$.

Considerando-se esses valores, pode-se assumir que o valor encontrado para R_{obs} no RMRLF está dentro do esperado. Ademais, o valor de K_{La} apresentou melhor valor em relação ao obtido por Fazolo (2003), pois além de valor maior para o parâmetro analisado em condição de fornecimento de ar comprimido inferior, o RMRLF manteve grande capacidade de nitrificação, diferente do ocorrido com Reator Radial Aeróbio Anóxico de Leito Fixo (RRAALF) ao ser operado com vvm próximo a 0,41 $L.L^{-1}.min^{-1}$. Uma das possíveis explicações – considerando que os sistemas eram similares e visavam principalmente a remoção da matéria orgânica remanescente da degradação anaeróbia e a nitrificação do nitrogênio amoniacal – é que pelo fato de a coluna de água do reator ser aproximadamente 25% maior, proporcionou melhor condição para dissolução do oxigênio no líquido.

5.2.6 Resultados das amostragens espaciais ao longo do RMRLF

Os perfis de concentração dos parâmetros monitorados foram obtidos na etapa 2, ao final dos ensaios com o incremento de carga orgânica e ao final dos ensaios com fornecimento de ar comprimido. Na etapa 3, foram obtidos perfis somente ao final do experimento com fornecimento de biogás.

Não houve diferença significativa nos resultados obtidos em todos os ensaios realizados na etapa 2; Por isso aqui estão apresentadas as médias dos ensaios desenvolvidos no final da operação da etapa 2 e a média dos ensaios realizados no final da etapa 3. As amostras eram retiradas de forma aleatória em cada um dos anéis correspondentes às câmaras

do reator. Porém, para facilitar o entendimento sobre como foram apresentados os resultados dos ensaios a Figura 5.21 apresenta um esquema simplificado do RMRLF em planta, cortado em quatro partes simétricas, indicando os pontos representados nos gráficos subsequentes.

Figura 5.21 - Esquema indicativo dos pontos amostrados do RMRLF

A Figura 5.22 apresenta os dados de DQOf e AB obtidos ao longo do reator, durante o desenvolvimento da etapa 2 do experimento.

Figura 5.22 - Perfil etapa 2 para média de valores de DQOf e AB do RMRLF

Os resultados obtidos nas análises de DQOf permitem verificar que houve redução de aproximadamente 50% nos valores de DQOf, em relação ao valor de DQOf afluente nas câmaras 1 e 2, que são as regiões predominantemente anaeróbias do reator. Contudo, deve ser ressaltado que foram consideradas somente as amostras de DQOf. A significativa redução entre os valores de DQOf afluente e a DQOf presente na câmara 1 está vinculada, não somente a remoção de matéria orgânica por via anaeróbia, mas também ao efeito de diluição do esgoto no reator.

Não há dados suficientes para se quantificar, com precisão, a remoção de matéria orgânica por via anóxica. No entanto, com base nos resultados dos perfis de nitrogênio sem o fornecimento de biogás, pode-se supor que, aproximadamente, 50% do N-NO_3 era removido nessas duas primeiras câmaras, o que corresponde a aproximadamente 20 mg.L^{-1} de N-NO_x . Considerando uma relação C/N próxima a 1 para desnitrificação (SANTOS et al., 2004) pode-se supor que a parcela de matéria orgânica removida através de processos anóxicos nessa câmara foi muito reduzida em relação a remoção por via anaeróbia.

A alcalinidade apresentou equilíbrio dos valores nas primeiras câmaras do reator, onde predominou a fase anaeróbia, indicativo de equilíbrio desta etapa. E nas câmaras onde predominava a nitrificação, houve redução da alcalinidade com valores finais extremamente baixos no efluente do RMRLF, abaixo de 30 mg.L^{-1} . Contudo, os valores de pH não foram significativamente afetados, apresentando média de 6,9. Os valores de AVT apresentaram pequena tendência de redução ao longo do reator, variando de valor máximo afluente de 60 mg.L^{-1} até valor mínimo de 15 mg.L^{-1} no efluente.

As análises de DQO e sólidos não foram realizadas nos pontos internos do reator, porque havia muito arraste de biomassa no momento da coleta, o que foi identificado, mascarava os resultados obtidos nessas análises.

A Figura 5.23 apresenta os dados referentes aos compostos de nitrogênio, na qual o N-NTK afluente, representado pela somatória do N-NAmon e N-NOrg que correspondem a 100% do afluente, tem valor total de $42,3 \pm 4,4 \text{ mg.L}^{-1}$.

Figura 5.23 – Perfil no RMRLF para média dos compostos de nitrogênio durante a etapa 2, ■ N-NaMon, ■ N-NOrg, ■ N-NO₃, ■ N-NO₂ e ■ N-N₂ + anabolismo

Como pode ser observado, não houve acúmulo de nitrito em qualquer das câmaras do RMRLF, e o nitrato não era significativamente reduzido na câmara 4, provavelmente devido à falta de matéria orgânica para etapa de desnitrificação na última câmara, resultando em valores muito similares aos do efluente do reator.

Os resultados obtidos através das análises de POR e de OD apresentaram tendências similares, os valores de OD permaneceram abaixo de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, em todas as câmaras, exceto na câmara de aeração. Os valores de POR permaneceram reduzidos, próximos a -250 mV nos três primeiros pontos de amostragem, valor este pouco acima do reportado na literatura para ambientes completamente anaeróbios. Para a câmara de aeração foi encontrado valor próximo a 20 mV e -25 mV nos dois últimos pontos de amostragem.

No que se refere aos valores obtidos nas análises de DQOf e AB na etapa 3, observou-se o mesmo comportamento verificado na etapa 2 (Figura 5.24). Contudo, os valores de pH apresentaram redução acentuada (Figura 5.25), não detectada na etapa 2.

Figura 5.24 – Perfil etapa 3 para média de valores de DQOf e AB do RMRLF

Após o início do fornecimento de biogás, em decorrência da desnitrificação autótrofa que se desenvolveu na última câmara do RMRLF, houve redução nos valores de pH devido à falta de capacidade tampão do líquido no interior do reator resultante da desnitrificação autótrofa. Contudo, durante os dias em que foram realizadas coletas de amostras ao longo do reator, a alcalinidade apresentou valores similares a etapa 2. A alcalinidade foi consumida, principalmente pela nitrificação que se desenvolveu na etapa aeróbia do reator.

Figura 5.25 – Perfil etapa 3 para média de valores de pH do RMRLF

Conforme pode ser observado na Figura 5.25, houve redução significativa do pH entre a câmara 3 e o efluente do reator, precisamente na zona onde era fornecido o biogás e ocorria o processo de desnitrificação autotrófica. Contudo, o reator continuou a operar normalmente, sem perda na eficiência, durante a etapa 3.

A Figura 5.26 apresenta a média dos resultados obtidos nas análises de compostos de nitrogênio durante a etapa 3 com a utilização de compostos de enxofre na desnitrificação, após o estabelecimento do equilíbrio dinâmico no reator.

Após o início do fornecimento de biogás, houve rápida redução nos valores de N-NO_3^- efluente, para valores próximos a zero, conforme pode ser visto no perfil. Não foi possível coletar amostras da câmara 4, pois que nela havia sido instalado sistema para coleta do excesso do biogás, com o objetivo de evitar contaminação da sala de reatores com biogás; esse sistema impedia o acesso ao reator neste ponto.

Figura 5.26 – Perfil no RMRLF para média dos compostos de nitrogênio durante a etapa 3, ■ N-NaMon, ■ N-NOrg, ■ N-NO₃, ■ N-NO₂ e ■ N-N₂ + anabolismo

Além das análises de nitrogênio, também foram realizadas análises de compostos de enxofre, os quais apresentavam grande incremento nos valores das amostras da câmara 3 e do efluente do reator. Considerando-se que o afluente apresentava baixa concentração de compostos de enxofre, e ao passar pela câmara de fornecimento de biogás os valores aumentaram, conforme apresentado no item 5.2.3, tem-se confirmada a utilização de compostos de enxofre, H₂S e S⁰, presente no biogás e parcialmente oxidado como doadores de elétrons para a desnitrificação.

5.2.7 Ensaios de desnitrificação em batelada com biomassa do RMRLF

Com objetivo de verificar a ocorrência da desnitrificação autótrofa na biomassa do RMRLF com o sulfeto como DÉ foram desenvolvidos ensaios em batelada. O experimento foi desenvolvido em duplicata, com dois reatores operados simultaneamente e da mesma forma.

A biomassa retida em matrizes cúbicas de poliuretano foi inserida nos reatores e teve início à operação dos mesmos, com ciclos de 24 horas. A cada ciclo, o substrato sintético era

substituído por novo substrato e as análises do líquido afluyente e efluente foram realizados em média de duas vezes por semana para verificar o comportamento dos compostos de nitrogênio. As análises de nitrogênio amoniacal foram executadas em intervalos de tempo maiores, simplesmente para verificar se havia a ocorrência da RDNA.

Durante a operação, apesar de verificar-se que havia certa remoção de nitrato, foi verificado grande aumento nos valores de pH. O valor médio afluyente de pH foi de $7,5 \pm 0,4$ e efluente de $8,2 \pm 1,3$, chegando a valor máximo de 9,7. Isto ocorreu, provavelmente, porque predominou a desnitrificação autótrofa pela utilização de H_2S .

A média de valores durante o período de adaptação, que durou aproximadamente dois meses, para a remoção dos compostos oxidados de nitrogênio foi de $13,3 \pm 8,8 \text{ mg.L}^{-1}$ e o sulfeto convertido a enxofre, foi de $29,5 \pm 13,1 \text{ mg.L}^{-1}$, resultando em uma relação S : N de 2,2, valor muito superior ao estimado pela estequiometria. Contudo, Manconi et al. (2005) operaram sistema no qual foram testadas relações S : N variando de 0,6 a 2,0.

Para o mesmo período de operação, o *head-space* dos reatores era substituído por hélio e análises de cromatografia eram então realizadas no início e final da batelada para verificar a produção de nitrogênio gasoso, a qual resultava próxima a quantidade de nitrato que era removido do sistema, a relação de $N-NO_3^- : N-N_2$ gerado foi de 1,2 : 1.

Com objetivo de verificar a variação na diversidade microbiana entre o início e o final de operação dos reatores em batelada foram realizadas análises de eletroforese em gel de gradiente desnaturante (DGGE). A Figura 5.27 apresenta os resultados das análises de DGGE. A primeira banda representa a biomassa presente no início da operação e a segunda e terceira representam a biomassa encontrada nos dois reatores no final da operação. Pode ser observado que houve uma seleção dos microrganismos pelo fato de a alimentação ter sido feita estritamente pela solução simulando efluente nitrificado e sulfeto. É importante destacar que essa análise permitiu verificar a diversidade de microrganismos no reator, porém, não é representativa da atividade dos microrganismos.

Figura 5.27 – Resultados das análises de DGGE no início da operação e final de operação dos reatores em batelada

Após a primeira etapa de adaptação e o acompanhamento dos reatores, foram iniciados os ensaios com amostras temporais nos dois reatores, porém, devido aos resultados obtidos nos ensaios de adaptação, optou-se por dosar quantidade menor de sulfeto para evitar tanto, o aumento excessivo do pH como a ocorrência de inibição nos ensaios devido a excesso de sulfeto (BRUNET e GARCIA-GIL, 1996). Ademais, nos ensaios em que foram utilizadas altas concentrações de sulfeto, houve o aparecimento de nitrito, o que não foi detectado para baixas dosagens de sulfeto.

Foram desenvolvidos dois ensaios, com amostragens temporais, para cada um dos reatores para verificação da velocidade de desnitrificação. Os resultados, nos dois reatores resultaram em relação S : N média de 2,3 : 1. A Figura 5.28 apresenta as curvas obtidas para os dois reatores R1 e R2.

Figura 5.28 - Curvas médias de consumo de N-NO₃⁻ com utilização de sulfeto para os reatores ■ R1 e ■ R2

Os resultados obtidos nos ensaios de desnitrificação indicam claramente que o consumo de nitrato pode ser representado por uma reação de ordem zero, conforme apresentado na eq. (6.1).

$$C_{NO_3^-} = C_{NO_3^-0} - k.t \quad (5.1)$$

Utilizando os resultados dos ensaios foram obtidos valores do parâmetro cinético para os dois reatores, que resultaram em valores de $k = 2,55 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ com $r^2 = 0,976$ e de $k = 2,61 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ com $r^2 = 0,937$ para o reator R1 e R2, respectivamente. Os resultados similares são indícios de que os reatores estavam funcionando de forma similar e com boa reprodutibilidade dos ensaios nos distintos reatores.

Os valores obtidos para esse experimento são similares aos resultados de Santos et al. (2004) operando reator desnitrificante utilizando metano como D_É, porém, são valores menores ao se comparar com fontes de carbono facilmente degradável como o etanol.

Ao se considerar o valor da constante cinética de ordem zero para desnitrificação no RMRLF e a câmara anóxica como unidade de desnitrificação de mistura perfeita e um TDH teórico da câmara anóxica de, aproximadamente, 5 horas pode-se concluir, em uma estimativa

simples, havia tempo suficiente para remover todo o nitrato através da desnitrificação autótrofa, utilizando-se sulfeto como doador de elétrons.

5.2.8 Microbiologia nas distintas câmaras do RMRLF

Apesar de visíveis as diferenças entre as etapas 2 e etapa 3 de operação, no que se refere a resultados obtidos nas análises físico-químicas, os exames microscópicos de amostras da biomassa não apresentaram diferenças significativas. Por esse motivo, os resultados dessas observações estão apresentados juntos neste item.

Nas espumas retiradas, de pontos aleatórios das duas primeiras câmaras, foi verificada predominância de diversas formas de bacilos, morfologias semelhantes a *Methanosarcinas* e morfologia semelhante a *Methanosaeta*. Aparentemente, em menor quantidade, também foram encontrados víbrios semelhantes às bactérias redutoras de sulfato, filamentos e cocos.

A Figura 5.29 apresenta o resultado das observações em microscopia óptica de amostras do lodo na câmara 1.

Figura 5.29 – Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo da câmara 1 do RMRLF. (a) bacilos e Thiopedia, (b) bacilos delgados e bacilos curvos, (c) bacilos agrupados, (d) bacilos septados, e morfologia semelhante a *Methanosaeta*

Na primeira câmara do RMRLF foram encontrados alguns pontos que apresentaram possíveis microrganismos fluorescentes. Porém, como os resultados de microscopia não resultaram em amostras que pudessem ser distinguidos formatos das bactérias, esses resultados não estão apresentados.

A Figura 5.30 apresenta fotos obtidas de amostras do lodo na câmara 2, conforme observadas sob microscopia óptica.

Figura 5.30 – Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo da câmara 2 do RMRLF. (a) bacilos e filamentos com morfologia semelhante a *Methanosaeta*, (b) bacilos e bacilos curvos, (c), (d) *Methanosarcinas*

A Figura 5.31 apresenta fotos obtidas de amostras do lodo na câmara 3, observadas sob microscopia óptica.

Nesta câmara foram encontrados diversos microrganismos aeróbios como protozoários, rotíferos e nematóides, estes últimos, são indício de altos tempos de retenção celular. Nas observações, com maior aproximação, foram detectados bacilos e filamentos de diversas morfologias, semelhantes a *Beggiatoa* e semelhante a *Sphaerotilus*. Também puderam ser observados microrganismos com incrustações de enxofre; este é mais um indício de ter havido intensa utilização de compostos de enxofre.

Figura 5.31 – Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo da câmara 3 do RMRLF. (a) colônia de protozoários (vorticela), (b) nematóide, (c) rotífero, (d) filamentosas de diversas morfologias e morfologia semelhante a *Sphaerotilus*, (e) beggiatoa e bacilos com inclusão de enxofre, (f) bacilos

A Figura 5.32 apresenta fotos obtidas por observação de microscopia óptica, no lodo presente na câmara 4. Nesta câmara foi observada redução na diversidade de microrganismos aeróbios. Foi observada predominância de microrganismos em forma de bacilos e cocos. Uma ocorrência que deve ser destacada é a presença, em uma mesma amostra de espuma, de microrganismos aeróbios e anaeróbios, ressaltando que os valores do POR medidos nesta câmara estiveram próximos a -25 mV.

Figura 5.32 – Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo da câmara 4 do RMRLF. (a) tecameba, (b) agrupamento de cocos, (c) *Methanosarcinas*, (d) bacilos

A Figura 5.33 apresenta fotos obtidas em observação sob microscopia eletrônica de varredura, de amostras do lodo predominantemente anaeróbio da primeira e segunda câmaras. Nestas amostras houve predominância de diversas formas de bacilos, cocos e filamentos não identificados.

Figura 5.33 – Morfologias observadas sob microscopia eletrônica de varredura do lodo da primeira e segunda câmaras do RMRLF. (a) Morfologias presentes na primeira câmara, sem espuma de poliuretano, (b) filamentos, espiroqueta e bacilos presentes na primeira câmara, (c) filamentos, cocos e bacilos na segunda câmara, (d) cocos, bacilos e grânulos de enxofre

A Figura 5.34 apresenta fotos obtidas por observação sob microscopia eletrônica de varredura, de amostras do lodo presente na terceira e quarta câmara.

Nestas câmaras foram observados diversos agrupamentos de bacilos imobilizados na espuma de poliuretano, em consonância com o observado na microscopia óptica. Foram detectados, também, microrganismos autoimobilizados na câmara de aeração com morfologia semelhante a cocos, possivelmente vinculados ao ciclo do nitrogênio.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 5.34 – Morfologias observadas sob microscopia eletrônica de varredura do lodo da terceira e quarta câmaras do RMRLF. (a) cocos autoimobilizados, câmara 3, (b) filamentos e bacilos autoimobilizados na terceira câmara, (c) agrupamento de bacilos presentes na quarta câmara, (d) células aderidas na superfície da espuma com predominância de cocos, bacilos e filamentos presentes na quarta câmara

5.3 Reator Aeróbio-Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo

5.3.1 Resultados das análises de monitoramento

Neste item, são apresentados os resultados obtidos durante toda a operação do RAAHLF, os valores de concentração dos compostos, divisão das etapas de operação e discussão dos resultados.

O objetivo da operação do RAAHLF foi obter informações sobre a possibilidade de uso do reator para pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio com remoção de nitrogênio e a viabilidade do uso de biogás como doador de elétrons para a desnitrificação.

As características da água residuária utilizada, com o valor médio afluente dos parâmetros analisados no esgoto tratado anaerobiamente, estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Características físico-químicas do esgoto tratado anaerobiamente afluente ao RAAHLF

Parâmetro	Unidade	Número de amostras	Valor
AB	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	28	242 ± 136
AVT	mg HAc.L ⁻¹	28	24 ± 9
DQO	mg.L ⁻¹	19	144 ± 32
DQOf	mg.L ⁻¹	19	90 ± 22
N-NTK	mg.L ⁻¹	24	39,9 ± 9,0
N-NAmon	mg.L ⁻¹	24	36,2 ± 7,8
pH	-	28	7,3 ± 0,4
SST	mg.L ⁻¹	21	23 ± 12
SSV	mg.L ⁻¹	21	19 ± 10

As análises foram realizadas com frequência média de uma vez por semana. É possível verificar, diferente do que foi verificado para o esgoto bruto, que houve grande

estabilidade dos valores de sólidos totais afluentes e, conseqüentemente, de DQO total. Esses valores devem-se à boa eficiência do reator anaeróbio tipo UASB operado por Passig (2005) e à sedimentação de parcela dos sólidos, no reservatório de alimentação do RAAHLF, o que manteve a concentração de matéria orgânica em valores relativamente estáveis.

Durante a primeira semana de operação do reator, foi mantida vazão afluente reduzida, com objetivo de permitir a aderência dos microrganismos ao meio suporte de espuma de poliuretano. Após os primeiros dias de operação, como o efluente do reator se apresentava muito clarificado, deu-se início às análises físico-químicas.

A temperatura ambiente, no local da instalação experimental, estava sujeita à variações no decorrer do dia, porém, essa variação não foi maior que 3 °C de diferença entre a temperatura mínima à noite e máxima durante o dia (Figura 5.35). Ademais, a variação da temperatura entre o afluente e o efluente do reator foi muito pequena, podendo considerar-se que a temperatura ao longo do reator foi constante. Durante o desenvolvimento do experimento, a temperatura, em média, aumentou paulatinamente até o final da operação do reator; nos primeiros dias em 17 °C, atingindo 25 °C no final da operação. Não foi detectada influência significativa da temperatura no funcionamento do reator, provavelmente devido à estabilidade e não ocorrência de picos de baixas temperaturas. A temperatura afluente e efluente do reator apresentaram valores muito próximos, sem grande variação diária.

Figura 5.35 - Valores obtidos de temperatura afluente do RAAHLF

Durante toda operação do reator, houve pequena variação da concentração de matéria orgânica afluente e a vazão foi mantida constante próxima a 2,0 L.h⁻¹, resultando em TDH médio de 5,3 horas, em cada um dos módulos. Esta vazão foi selecionada com o objetivo de fornecer tempo adequado para nitrificação.

O reator mostrou-se relativamente estável e com boa eficiência no que se refere à remoção de DQO e DQOf, como pode ser observado na Figura 5.36. Essa estabilidade, observada também no RMRLF, confirma as vantagens de serem operados sistemas combinados anaeróbios / aeróbios de leito fixo.

Figura 5.36 - Valores obtidos de ■ DQO afluyente, ▲ DQOf afluyente, □ DQO efluente e ▲ DQOf efluente no RAAHLF

A DQO afluyente apresentou valor médio de $144 \pm 32 \text{ mg.L}^{-1}$ e efluente de $65 \pm 21 \text{ mg.L}^{-1}$, correspondendo à eficiência média de remoção de 56%. A Tabela 5.7 apresenta os valores mínimos e máximos de concentração de matéria orgânica, representada como DQO.

Tabela 5.7 - Valores máximos e mínimos de DQO afluyente e efluente do RAAHLF

Parâmetro	Unidade	Valor
DQO máx. afluyente	mg.L^{-1}	202
DQO máx. efluente	mg.L^{-1}	82
DQO mín. afluyente	mg.L^{-1}	95
DQO mín. efluente	mg.L^{-1}	30

No que se refere aos valores de alcalinidade e pH, tal como ocorreu com os valores de DQO, o reator apresentou valores muito estáveis. O fornecimento de solução alcalina foi iniciado após a estabilização da nitrificação, na sexta semana de operação, para garantir condições propícias ao desenvolvimento da nitrificação no reator.

A nitrificação foi detectada no início da segunda semana; porém, houve desestabilização, devido a um descontrole na bomba e conseqüente incremento da vazão para 4 L.h^{-1} , que correspondeu ao dobro da vazão de operação prevista.

A dosagem de solução alcalina foi feita de modo a garantir a alcalinização do sistema, sem a preocupação de se ministrar a dosagem exata para a nitrificação, porque, depois de estabelecida a nitrificação, seria testada a desnitrificação autótrofa, a qual pode reduzir a alcalinidade. A alcalinidade afluyente à etapa de nitrificação resultava do somatório da alcalinidade presente no efluente do reator UASB e da alcalinidade fornecida em solução, diretamente adicionada no reservatório de alimentação. A alcalinidade média afluyente, após a estabilização da nitrificação, foi mantida em $392 \pm 59 \text{ mg.L}^{-1}$. Para efeito de comparação e devido a pouca variação entre os valores, a Figura 5.37 apresenta os valores de AB durante a operação do reator.

Figura 5.37 - Valores obtidos de ■ AB afluyente e □ AB efluente no RAAHLF

Diferente do que ocorreu no RMRLF, o consumo de alcalinidade, devido à nitrificação foi mais elevado, o RAAHLF apresentou valor médio de 129 mg.L^{-1} medido como CaCO_3 , antes do início do fornecimento de biogás ao reator. Esse valor está mais próximo ao obtido por cálculos estequiométricos relacionados à conversão do N-NAmom à N-NO_3^- . Considerando-se que a média da concentração de nitrogênio oxidado para esse mesmo período foi de $23,1 \text{ mg.L}^{-1}$ resulta em uma relação de aproximadamente $5,6 : 1$ e pela estequiometria é possível verificar que a relação está próxima a $7 : 1$. Esta ocorrência pode estar relacionada à separação das etapas aeróbia – anaeróbia – anóxica que, neste caso, foi

possível pelo fato de os processos ocorrerem, predominantemente, em unidades distintas do reator, diferente do que ocorreu no RMRLF.

Devido à boa qualidade do efluente do reator tipo UASB e ao fornecimento de solução alcalina, os valores de pH mantiveram-se relativamente constantes ao longo da operação do reator, com média de $7,3 \pm 0,4$ e $7,2 \pm 0,4$ para o afluente e efluente, respectivamente. Foi detectado que o pH estava fora da normalidade na amostra coletada durante a 13ª semana de operação, quando houve um pico de pH, o qual se aproximou de 9,0. Porém, foi um caso isolado como pode ser observado na Figura 5.38 e está relacionado a dosagem errada de solução alcalina que ocorreu nesse período, onde devido ao desenvolvimento de experimento em paralelo com outra pesquisa de doutorado, foi dosado bicarbonato em excesso.

Após o início do fornecimento de biogás para o segundo módulo e subsequente início da desnitrificação autótrofa, foi detectada diminuição nos valores de pH efluente. Porém, não foi observado qualquer efeito negativo sobre o processo.

Figura 5.38 - Valores obtidos de ■ pH afluente e □ pH efluente no RAAHLF

As análises de AVT apresentaram valores médios muito baixos, tanto no afluente, quanto no efluente, de $24 \pm 9 \text{ mg.L}^{-1}$ e $19 \pm 7 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Não foi detectado desequilíbrio dos ácidos voláteis totais em qualquer etapa da operação, os quais apresentaram valor máximo, no efluente do reator, de 40 mg.L^{-1} . Deve ser ressaltado que as análises de AVT obtidas por titulometria são pouco precisas para baixas concentrações de AVT.

O reator apresentou grande capacidade de redução de sólidos suspensos voláteis, logo na terceira semana de operação, com valores menores que 5 mg.L^{-1} . Apesar da variação

nos valores afluentes ao reator, média de $19 \pm 10 \text{ mg.L}^{-1}$, a média do efluente apresentou valor de $4 \pm 3 \text{ mg.L}^{-1}$, correspondendo à eficiência média de 79% na redução de sólidos suspensos voláteis. A Figura 5.39 apresenta os valores de sólidos suspensos voláteis obtidos durante a operação do reator.

No final da operação, foram realizadas análises de turbidez, as quais apresentaram valores muito promissores. Foram obtidos valores médios de $20 \pm 6 \text{ NTU}$ e $4 \pm 3 \text{ NTU}$ para o afluente e efluente, respectivamente.

Figura 5.39 - Valores obtidos de ■ SSV afluente e □ SSV efluente no RAAHLF

No decorrer de toda operação não foi detectado aumento da perda de carga no reator, pois não houve aumento de nível do líquido no interior das tubulações de coleta de ar e biogás excedente. Logo, não houve acúmulo suficiente de sólidos e biomassa que pudessem causar a colmatação do leito. Ainda sim, ao final da operação, quando os módulos do reator foram abertos verificou-se que havia certa concentração de sólidos na entrada do sistema com características visuais diferentes do lodo presente no resto do reator, indicando que por um processo de filtração, uma parcela de sólidos ficou retida na entrada do reator.

5.3.2 Comportamento dos compostos de nitrogênio

A operação do reator, no que se refere à remoção de nitrogênio, foi dividida em duas etapas principais, conforme descrito anteriormente; sendo a primeira referente à estabilização da nitrificação (etapa 1) e a segunda, referente aos testes com ensaios de desnitrificação utilizando biogás como doador de elétrons (etapa 2).

A Figura 5.40 apresenta os valores obtidos nas análises de N-NAmon. O comportamento dos compostos de N-Amon e N-NTK são similares, e os valores são muito próximos, indicando que quase todo nitrogênio afluente estava na forma de nitrogênio amoniacal. Ademais, como a primeira etapa do reator era aeróbia, somente está apresentado o gráfico que engloba os valores de N-NAmon. A média dos valores de N-NAmon afluente ao reator após a estabilização da nitrificação na sétima semana foi de $30,8 \pm 5,2 \text{ mg.L}^{-1}$.

Figura 5.40 - Valores obtidos de ■ N-NAmon afluente e □ N-NAmon efluente do RAAHLF

Durante a etapa 1, o objetivo primário foi estabelecer a nitrificação no RAAHLF e, efetivamente, a partida da nitrificação foi rápida, detectada a partir da segunda semana de operação pela presença de compostos oxidados de nitrogênio. Porém, o aumento accidental de 100% na vazão afluente, durante a terceira semana de operação, provocou redução na eficiência da nitrificação, a qual foi recuperada logo após a correção da vazão afluente.

Essa redução na eficiência da nitrificação, provavelmente, deve-se ao fato de os microrganismos nitrificantes, que têm tempo de geração muito alto, não estarem em número suficiente para suportar sobrecargas. Ademais, deve ser ressaltado que foram detectados dois fatores que inviabilizaram a obtenção de altas concentrações de OD neste reator. A coluna de água do reator era menor que 15 cm, ou seja, havia pouca pressão disponível e a configuração não permitia fornecer altas vazões de ar comprimido, pois ao aumentar-se o fornecimento de ar comprimido ocorria o refluxo de líquido do interior do reator pelas tubulações de coleta do excesso de ar, fazendo o reator transbordar.

O reator foi operado com o ar comprimido fornecido com vazão afluente média de $2,3 \pm 0,7 \text{ L.min}^{-1}$, resultando que essa limitação da configuração permitiu obter concentração média de OD, no efluente do primeiro módulo, igual a $2,0 \pm 1,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Segundo a literatura,

valores de OD abaixo de 2 mg.L^{-1} estão próximos a valores limites, podendo provocar a redução na eficiência da nitrificação (van HAANDEL e MARAIS, 1999; SURAMPALLI et al., 1997).

Por outro lado, baixas concentrações de OD permitiam a existência de zonas aeróbias e anaeróbias muito próximas, inclusive na mesma matriz de espuma de poliuretano, conforme pode ser observado nos resultados das análises de nitrogênio e na microscopia óptica.

A Figura 5.41 apresenta os valores obtidos nas análises de N-NO_3^- durante a operação do RAAHLF.

Figura 5.41 - Valores obtidos de ■ N-NO₃ aflente e □ N-NO₃ efluente no RAAHLF

Entre a sétima semana e o final da primeira etapa de operação, com a estabilização da nitrificação, os resultados das análises de nitrato apresentaram valor de $17,8 \pm 2,9 \text{ mg.L}^{-1}$. Após o início do fornecimento de biogás, os valores de nitrato foram rapidamente reduzidos, obtendo-se a completa desnitrificação através da utilização do biogás. A média dos valores de N-NO_3^- foi de $2,4 \pm 3,1 \text{ mg.L}^{-1}$. O alto valor do desvio padrão foi devido ao incremento na concentração de nitrato na 20ª semana, provavelmente devido ao aumento da carga de N-NAmo, como pode ser observado na Figura 5.40.

Os valores de N-NO_2^- plotados na Figura 5.42, apresentaram certa instabilidade durante a primeira etapa, provavelmente devido à limitação da aeração no sistema, na qual pode ser observado acúmulo do composto em concentrações de até $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Após o início da segunda etapa, o N-NO_2^- não foi mais detectado, pois com o fornecimento de um DÉ o composto foi prontamente reduzido.

Figura 5.42 - Valores obtidos de ■ N-NO_2^- afluente e □ N-NO_2^- efluente no RAAHLF

Durante a etapa 1, após a estabilização da nitrificação, é possível verificar que parcela dos compostos de nitrogênio era removida do reator, valor aproximado de $6,3 \text{ mg.L}^{-1}$. Essa ocorrência, provavelmente, esteja relacionada à configuração do reator, a qual permitia, no primeiro módulo, a existência de zonas aeróbicas nos pontos de aeração e zonas anóxicas entre um ponto de aeração e o seguinte e, também, pequena desnitrificação no segundo módulo. A Figura 5.43 apresenta balanço de massa feito a partir das análises de nitrogênio realizadas durante o período de equilíbrio da nitrificação, na etapa 1, para o afluente, efluente e ponto de amostragem intermediário, localizado entre o primeiro e o segundo módulo do reator.

Figura 5.43 - Balanço de massa para os compostos de nitrogênio durante a etapa 1. ■ N-NAmon, ■ N-NOrg, ■ N-NO₂, ■ N-NO₃ e ■ N-N₂ + anabolismo no RAAHLF

Após o início do fornecimento do biogás foi detectada maior remoção de nitrato na etapa 2 em relação a etapa 1, com aumento na desnitrificação da ordem de 84%, como pode ser observado na Figura 5.44.

Assim como no RMRLF, o provável principal DÉ foi o H₂S diretamente e o sulfeto convertido a S⁰, pois na mesma câmara onde ocorreu a desnitrificação, houve significativo aumento de compostos de enxofre.

Figura 5.44 - Balanço de massa para os compostos de nitrogênio durante a etapa 2. ■ N-NAmon, ■ N-NOrg, ■ N-NO₂, ■ N-NO₃ e ■ N-N₂ + anabolismo no RAAHLF

As análises dos compostos de enxofre como sulfato e sulfeto foram realizadas somente durante as coletas de amostras ao longo do reator, no final da operação do mesmo.

As amostras espaciais ao longo do reator executado ao final da primeira etapa não estão apresentadas pois resultaram em valores muito semelhantes aos valores obtidos no final da etapa 2, com exceção dos compostos de nitrogênio que foram removidos após o fornecimento do biogás.

5.3.3 Resultados das amostragens espaciais executadas no RAAHLF na etapa 2

Os perfis realizados na etapa 2 foram repetidos três vezes para os ensaios com fornecimento de biogás. Também foram realizados ensaios rápidos durante a etapa 2, utilizando-se o biogás “doce” (sem a presença de gás sulfídrico), bem como ensaios sem o fornecimento de biogás, com objetivo de se verificar se a ocorrência da desnitrificação realmente estava relacionada com o uso do H₂S presente no biogás.

A Figura 5.45 apresenta os dados de DQO e AB ao longo do reator na segunda etapa de operação.

Figura 5.45 - Perfil etapa 2 para média de valores de DQO, DQOf e AB do RAAHLF

Ao observar os resultados apresentados na Figura 5.45 é possível verificar redução nos valores de concentração de matéria orgânica, representada como DQO, as quais podem estar relacionadas ao uso da matéria orgânica remanescente pelas bactérias desnitrificantes em processo de desnitrificação heterótrofa.

Através dos valores obtidos nas análises de DQO, nos perfis, pode ser verificada diminuição de aproximadamente 59% na concentração de matéria orgânica. As análises de DQO e de sólidos não foram realizadas nos pontos internos do reator, mas somente no afluente e efluente, pois nos pontos de amostragem havia muito arraste de biomassa no momento da coleta, o que mascarava os resultados obtidos.

É interessante observar que os valores de DQO e DQOf no efluente apresentaram valores praticamente iguais, mostrando a grande conversão e retenção de sólidos neste reator.

A AB apresentou redução dos valores na etapa de nitrificação. Contudo, os resultados foram estáveis para o segundo módulo do reator, no qual ocorreu a desnitrificação autótrofa. Os valores de pH apresentaram redução de uma unidade entre as leituras feitas no primeiro e no segundo módulos, apresentando média de 7,7 para o primeiro e de 6,8 para o segundo módulo (Figura 5.46). Essa queda nos valores de pH, assim como ocorreu no RMRLF, deve estar relacionada principalmente com a dissolução de CO₂ no meio líquido

devido ao fornecimento de biogás ao sistema e a utilização de sulfeto e enxofre elementar como DÉ para desnitrificação,

Os valores de AVT apresentaram pequena tendência de redução ao longo do reator, com valor médio de 33 mg.L^{-1} e 22 mg.L^{-1} no afluente e no efluente, respectivamente. Esses valores são pouco representativos, pois as concentrações de AVT são muito baixas para a metodologia utilizada.

Figura 5.46 - Perfil etapa 2 para média de valores de pH do RAAHLF

A Figura 5.47 apresenta os dados referentes aos compostos de nitrogênio, na qual o N-NTK afluente, representado pelo somatório do N-NAmo e N-NOrg, correspondente a 100% do afluente, tem valor total de $38,0 \pm 1,2 \text{ mg.L}^{-1}$.

Figura 5.47 – Perfil no RAAHLF para média dos compostos de nitrogênio durante a etapa 2, ■ N-NAmom, ■ N-NOrg, ■ N-NO₃, ■ N-NO₂ e ■ N-N₂ + anabolismo

Como pode ser observado, houve pequeno acúmulo de nitrito no primeiro módulo do RAAHLF. Aproximadamente 40% de nitrato era acumulado no efluente do primeiro módulo, correspondendo a valor de $15,5 \pm 3,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Parcela quase igual de nitrato era reduzida neste mesmo módulo, no qual não havia fornecimento de biogás. Provavelmente, esta redução foi resultante do uso da matéria orgânica remanescente, disponível para desnitrificação.

O valor correspondente à redução de nitrato do ponto de tomada de amostra 3 para o ponto 4 é de 10 mg.L^{-1} . Considerando-se – que a velocidade aparente da desnitrificação obtida nos reatores em batelada com biomassa utilizando o sulfeto como doador de elétrons foi de $2,6 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e o TDH teórico em relação ao volume útil do trecho entre os dois pontos do reator foi 3,5 h – resulta em capacidade teórica de remoção de, aproximadamente, $9,1 \text{ mg.L}^{-1}$, valor muito próximo ao resultados obtidos nas amostragens espaciais neste intervalo de reator.

Os valores de OD permaneceram próximos a $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ quando medidos nos pontos de amostragem próximos as pedras porosas do primeiro módulo e próximo a zero no segundo módulo.

Além das análises de nitrogênio, também foram realizadas análises de compostos de enxofre, os quais apresentavam aumento significativo entre as amostras coletadas no primeiro e segundo módulo do reator. Destaque-se que as amostras do primeiro módulo apresentavam

concentração relativamente constante de compostos de enxofre e que, após entrar no segundo módulo, e receber o biogás, os valores aumentaram significativamente.

Figura 5.48 – Perfil etapa 2 para média de valores de sulfato do RAAHLF

A relação estequiométrica S:N, para a desnitrificação autótrofa, considerando a conversão do sulfeto a sulfato, é de aproximadamente 1,4:1, conforme apresentado anteriormente. Segundo os resultados, a relação obtida nestes ensaios foi de 1:1.

Com objetivo de esclarecer esta ocorrência e verificar se havia a utilização de outro doador de elétrons como o metano, por exemplo, foram realizados perfis utilizando-se o biogás “doce”, ou seja, biogás do qual o H₂S havia sido removido e, posteriormente, ensaios sem o fornecimento de biogás. Em ambos os ensaios a desnitrificação foi mantida; porém, com menor intensidade. Considerado o aumento da concentração dos compostos de enxofre, em ambos os casos foram observadas relações de S:N próximo a 1,2:1, indicativo de que ainda haviam compostos reduzidos de enxofre presentes no meio líquido, provavelmente, o composto de enxofre utilizado foi o S⁰ acumulado através da oxidação parcial do H₂S.

Através da operação do RAAHLF e do RMRLF foi possível verificar ser possível utilizar os compostos reduzidos de enxofre para a desnitrificação. Contudo, é importante ressaltar que, apesar da ocorrência da desnitrificação, a quantidade de gás sulfídrico presente no biogás produzido em um reator anaeróbio tratando esgoto doméstico, está muito abaixo do

necessário para desnitrificação. Em um balanço de massa simples, e considerando o reator como o RMRLF, por exemplo, teria uma demanda de DÉ de pelo menos 6 mg.L^{-1} de N-NO_3^- , ou seja, este reator necessitaria suprimento suficiente de DÉ em um dia para reduzir 360 mg de N-NO_3^- , que corresponde a $2,6 \cdot 10^{-2}$ mols de N. Segundo a estequiometria seriam necessários $4,9 \cdot 10^{-2}$ mols de H_2S e este mesmo reator tratando esgoto sanitário típico teria potencial para produzir, no máximo, $1,3 \cdot 10^{-4}$ mols de enxofre reduzido, considerando que todo sulfeto reduzido seja removido do meio líquido e possa ser fornecido à etapa de desnitrificação em forma de gás. Logo a quantidade de gás sulfídrico produzida, ainda sim, estaria muito aquém do necessário. Este processo pode se tornar viável como alternativa para desnitrificação para uma indústria, na qual ocorra baixa concentração de nitrogênio e altas concentrações de H_2S . Por outro lado, este processo pode ser interessante como alternativa barata para a remoção do H_2S presente no biogás.

5.3.4 Microbiologia nas distintas câmaras do RAAHLF

Apesar de as diferenças entre a etapa 1 e etapa 2 de operação serem facilmente visíveis, no que se refere a resultados obtidos nas análises físico-químicas, os exames microscópicos apresentaram poucas diferenças significativas entre as etapas. Por isso, neste item, os resultados dessas observações estão apresentados juntos.

A Figura 5.49 apresenta fotos obtidas por observação sob microscopia óptica, na biomassa presente no primeiro módulo. Através destes exames, foi possível detectar a presença de microrganismos como nematóides, indicativo de alta concentração de oxigênio dissolvido no meio e altos tempos de detenção celular.

Figura 5.49 – Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo no primeiro módulo do RAAHLF. (a) Beggiatoa, (b) Nematóides, (c) Ameba e Rotífero, (d) cocos semelhantes a *Nitrosococcus*, (e) agrupamento de bacilos, (f) cocos

No primeiro módulo do reator, foram observadas altas densidade de bacilos e cocos, os quais, considerando os resultados operacionais, são morfologia semelhante à bactérias nitrificantes.

A Figura 5.50 apresenta fotos obtidas por observação sob microscopia óptica, na biomassa presente no segundo módulo do reator.

Figura 5.50 – Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo do segundo módulo do RAAHLF. (a) Filamentos septados e cocos, (b) bacilos com

depósitos de enxofre, (c) *Beggiatoa*, (d) bacilos curvos e possíveis BRS, (e) bacilos ovalados e bacilos semelhantes às redutoras de sulfato, (f) *Methanosarcinas*

No segundo módulo do reator, após fornecimento de biogás, foram observados filamentos com possíveis incrustações de enxofre, assim como grande diversidade de bacilos. Foi detectada presença de cocos, porém, em menor densidade do que o observado no primeiro módulo do reator. Foi detectada, também, morfologia semelhante à *Methanosarcina*.

A Figura 5.51 apresenta fotos obtidas, por observação sob microscopia eletrônica de varredura, de amostras do lodo presente no primeiro módulo do reator. As morfologias observadas neste módulo correspondem ao observado na microscopia óptica, no que se refere a cocos, filamentos e bacilos. Contudo, não foram observados microrganismos mais desenvolvidos.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 5.51 – Morfologias observadas sob microscopia eletrônica de varredura do lodo do primeiro módulo do RAAHLF. (a) *Beggiatoa*, (b) cocos e bacilos, (c) estrutura semelhante ao rizópode *Euglypha* sp. , (d) agrupamento de cocos e bacilos dispersos

A Figura 5.52 apresenta fotos obtidas por observação sob microscopia eletrônica de varredura, de amostras do lodo presente no segundo módulo do reator. Apesar de as amostras observadas em microscopia óptica e na MEV terem sido retiradas de um mesmo ponto do reator e no mesmo dia, as observações deste módulo com a utilização de MEV, não apresentaram a mesma riqueza de densidade e variedade de microrganismos.

Figura 5.52 – Morfologias observadas sob microscopia eletrônica de varredura do lodo do segundo módulo do RAAHLF. (a), (b), (c), (d) Bacilos e cocos dispersos

Ao final da operação do RAAHLF, a qual ocorreu antes do final da operação do RMRLF, foi realizada amostragem da biomassa deste reator para avaliação da diversidade

bacteriana por meio de gradiente desnaturante em gel de poliacrilamida (DGGE). O gradiente utilizado para separar as bandas foi de 30 a 70% urea/formamida. A Figura 5.53 mostra detalhe do gel onde é possível observar as diferenças estruturais na comunidade bacteriana presente em cada ponto de amostragem utilizando primer universal.

Figura 5.53 - Gel de DGGE mostrando a diversidade bacteriana presente no RAAHLF, nos pontos de amostragem P1, P2, P3 e P4

Ao analisar o padrão de bandas do DGGE foi possível destacar a significativa diferença entre os pontos de amostragem P1 e P2, localizados no primeiro módulo do reator. Provavelmente, essa diferença está associada a maior disponibilidade de matéria orgânica no início e final do primeiro módulo do RAAHLF. Existiu maior diferença entre as amostras do primeiro módulo em relação às amostras do segundo módulo. Os pontos P3 e P4 apresentam padrão de bandas semelhante, possivelmente devido às características do substrato serem semelhantes nesses dois pontos.

Quatro bandas que se destacaram no gel de DGGE foram extraídas, clonadas e sequenciadas. Os resultados indicam espécies bacterianas com percentagens de similaridade

de 98% a 100% com seqüências depositadas no banco de dados do *National Center for Biotechnology Information* (NCBI) utilizando-se de 155 a 191 pares de bases. Embora o tamanho do segmento de DNA utilizado seja relativamente pequeno quando comparado com a total extensão de 1500 pares de bases do gene correspondente a região V3 do ribossomo bacteriano, as aproximações feitas sobre a identidade bacteriana são de razoável confiança.

Entre as informações obtidas pela comparação dos resultados do banco de dados NCBI pode-se destacar que a banda I revela a seqüência de DNA de um microrganismo relacionado com o grupo dos planctomycetes que são bactérias cuja fisiologia esta associada com à oxidação da amônia. Roling et al. (2001) reportam a presença desse grupo de microrganismo em subsolo contaminado por chorume onde a atividade desnitrificante foi constatada como o processo dominante. Chouari et al. (2003) alerta para o fato de que a muito da fisiologia desses organismos ainda não foi investigada.

As bandas II e III mostram seqüências de DNA semelhante aos organismos *Dehalococcoides-like*, que possuem a capacidade de utilizar compostos clorados como aceptores de elétrons e hidrogênio como doador de elétron.

A banda IV apresenta uma seqüência de DNA similar à bactéria do grupo das gamma-proteobacterias que possuem potencial para respirar e acumular nitrato.

6 Conclusões

Através da operação dos dois reatores foi possível chegar às seguintes conclusões.

- Através da operação do RMRLF foi possível obter ótima eficiência na remoção de matéria orgânica e nitrogênio, mesmo sem o fornecimento de um doador de elétrons para a etapa de desnitrificação, com operação relativamente simples e concentrações dos compostos de nitrogênio dentro do padrão de lançamento.
- O RMRLF revelou ser uma unidade interessante para ser utilizada como unidade de tratamento para pequenas comunidades ou pequenas vazões, pois alcança bons resultados e valores reduzidos de concentração dos compostos de nitrogênio, mesmo sem fornecimento de matéria orgânica. Provavelmente, pelo fato de a configuração proporcionar grande mistura e apresentar zonas anaeróbias e aeróbias muito próximas.
- O RMRLF apresentou alto grau de mistura, com fluxo próximo ao de mistura perfeita, no início da operação, sem biomassa. O reator com biomassa comportou-se como 3,79 reatores de mistura perfeita em série.
- Não foi necessária a adição de alcalinidade para manter a estabilidade dinâmica do processo de nitrificação do RMRLF. Contudo, para desnitrificação autótrofa é necessária a adição de alcalinizante ao reator.
- A transferência de OD apresentou valores que estão dentro do reportado na literatura com valor de $35,2 \text{ h}^{-1}$. O valor de consumo aparente de OD foi de $58,7 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, valor este maior que o encontrado por Fazolo (2003) operando reator similar.

- O fornecimento de biogás ao RMRLF viabilizou o fornecimento de um DÉ para o sistema, mais especificamente o gás sulfídrico, comprovado pelo aumento na concentração dos compostos de enxofre no efluente do reator. Através deste processo foi possível obter efluente com qualidade no que se refere aos compostos de nitrogênio, com valores de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $2,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e $1,9 \text{ mg.L}^{-1}$ para o N-NAmon, N-NOrg e N-NO_3^- , respectivamente.
- Os ensaios de desnitrificação autótrofa em batelada com uso de H_2S como doador de elétrons resultaram em velocidade média, representada pela constante cinética de ordem zero de $2,6 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$.
- Os exames microscópicos das diversas câmaras do RMRLF demonstraram a viabilidade de ocorrência de zonas aeróbias e anaeróbias em locais muito próximos de um mesmo biofilme.
- O RAAHLF apresentou bons resultados no que se refere ao polimento do efluente de um reator anaeróbio tipo UASB, com valor efluente médio de DQO de 65 mg.L^{-1} e de compostos de nitrogênio de $12,7 \text{ mg.L}^{-1}$, $1,8 \text{ mg.L}^{-1}$ e $2,3 \text{ mg.L}^{-1}$ para o N-NAmon, N-NOrg e N-NO_3^- , respectivamente.
- O RAAHLF não é a configuração mais indicada quando é necessária a dissolução de gases no líquido, pois a baixa altura da coluna de água dificulta a dissolução de oxigênio e gases presentes no biogás. Provavelmente, se o reator for operado na vertical, permitirá resultados melhores.
- Assim como no RMRLF, foi possível observar aumento dos compostos de enxofre no meio líquido devido ao fornecimento de biogás e uso do gás sulfídrico como doador de elétrons para a desnitrificação.
- Os resultados advindos das análises de biologia molecular indicaram a presença de microrganismos envolvidos com o ciclo do nitrogênio e capazes de utilizar diversas substâncias como doadores de elétrons.

- A desnitrificação autótrofa, com o uso do biogás, mais especificamente o H_2S como doador de elétrons demonstrou ser viável. Porém, para ser utilizada em águas residuárias é necessária maior concentração de compostos de enxofre do que o disponível no tratamento anaeróbio de esgoto sanitário.

7 Sugestões

A seguir são apresentadas algumas sugestões baseadas nos resultados encontrados.

- Operar o RMRLF em escala piloto para acompanhar seu desempenho e verificar a viabilidade de realizar amostragens espaciais com maior número de pontos de amostras ao longo das câmaras.
- Pesquisar efluentes industriais, com concentrações de compostos de nitrogênio e enxofre em uma relação que possa tornar viável a desnitrificação autótrofa pela presença de H_2S em quantidade suficiente, ou pelo menos em concentrações que viabilizem uma desnitrificação parcial.
- Adaptar o RAAHLF para tratar efluente de reator anaeróbio, porém operado na posição vertical.
- Utilizar os dados obtidos nos experimentos para propor modelo cinético do RMRLF e do RAAHLF.
- Utilizar a desnitrificação autótrofa como alternativa para purificação do biogás através da remoção do sulfeto.

8 Referências Bibliográficas

ARAÚJO, J.C. (1995). Caracterização e evolução do biofilme em reator anaeróbio de leito fluidificado alimentado com esgoto sanitário sintético. São Carlos. 158p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP.

ATKINSON, B.; MAVITUNA, F. (1991). Biochemical engineering and biotechnology Handbook Macmillan Publishers Ltda, 2nd ed, NY, 1115p.

BARNES, D.; BLISS, P. J. (1983). Biological control nitrogen in wastewater treatment. E. & F. N. Spon, Cambridge, Great Britain.

BERNARDES, R.S.; KLAPWIJK, A. (1996). Biological nutrient removal in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *Water Science and Technology*, v.33, n.3, p.29-38.

BERNET, N.; DELGENES, N.; AKUNNA, J.C.; DELGENES, J.P.; MOLETTA, R. (2000). Combined anaerobic-aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater. *Water Research*, v. 34, n. 2, p. 611-619.

BRUNET, R.C.; GARCIA-GIL, L.J. (1996). Sulfide-induced dissimilatory nitrate reduction to ammonia in anaerobic freshwater sediments. *FEMS Microbiology Ecology*, v. 21, p. 131-138.

CALLADO, N.H.; FORESTI, E. (2000). Tratamento de esgoto doméstico com remoção de nitrogênio e fósforo em reatores sequenciais em batelada. In: Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental, 27 de dezembro, Porto Alegre, 2000. Anais. Porto Alegre, AIDIS. CD-ROM.

CALLADO, N.H. (2001). *Reatores seqüenciais em batelada em sistema anaeróbio / aeróbio tratando esgoto sanitário sintético e com a remoção de nutrientes*. 227p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CASTILLO, A.; CECCHI, F.; MATA-ALVAREZ, J. (1997). A combined anaerobic-aerobic system to treat domestic sewage in coastal areas, *Water Research*, v. 31, n. 12, p. 3057-3063.

CAULET, P.; BUJON, B.; PHILIPPE, J.P.; LEFEVRE, F.; AUDIC, J.M. (1998). Upgrading of wastewater treatment plants for nitrogen removal: Industrial application of an automated aeration management based on ORP evolution analysis, *Water Science and Technology*, v. 37, n. 9, p. 41-47.

CHOUARI, R.; PASLIER, D.L.; DAEGELEN, P.; GINESTET, P.; WEISSENBAACH, J.; SGHIR, A. (2003). Molecular evidence for novel Planctomycete diversity in a municipal wastewater treatment plant. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 69, n. 12, p. 7354-7363.

CHU, L.; ZHANG, X.; LI, X.; YANG, F. (2005). Simultaneous removal of organic substances and nitrogen using a membrane bioreactor seeded with anaerobic granular sludge under oxygen-limited conditions. *Desanilization*, v. 172, p. 271-280.

COSTA, C.; DIJKEMA, C.; FRIEDRICH, M.; GARCÍA-ENCINA, P.; FERNÁNDEZ-POLANCO, F.; STAMS, A.J.M. (2000). Denitrification with methane as electron donor in oxygen-limited bioreactors, *Applied Microbiology Biotechnology*, v. 53, p. 754-762.

COSTERTON, J.W.; LEWASNDOWSKI, Z.; CALDWELL, D.E.; KORBER, D.R.; LAPPIN-SCOTT, H.M. (1995). Microbial biofilms. *Annual Reviews in Microbiology*, v. 49, p. 711-745.

COURA, M.A. ; VAN HAANDEL, A.C. (2003). Comportamento do sistema anaeróbio – aeróbio com o reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo e o sistema de lodo ativado no tratamento de esgoto doméstico em região tropical. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Joinville, 2003. Anais. Joinville, cd-rom.

DEL POZO, R.; DIEZ, V. (2003). Organic matter renewal in combined anaerobic-aerobic fixed-film bioreactors. *Water Research*, v. 37, p. 3561-3568.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O.E. (1961). Volatile Acids by Direct Titration. *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 31, n. 10, p. 2495-2499.

FAZOLO, A.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (2005). Nitrogen and organic matter removal in a radial-flow aerobic-anoxic immobilized-biomass reactor used in the post-treatment of anaerobically treated effluent. In: VIII Taller y simposio latinoamericano sobre digestion anaerobia, octubre, Punta del Este, 2005. Anais. Uruguay, cd-rom.

FORD, D.L.; CHURCHWELL, R.L.; KACHTICK, J.W. (1980). Comprehensive analysis of nitrification of chemical processing wastewaters. *Journal Water Pollution Control Federation*. v.52, n.11, p.2726-2746.

GARBOSSA, L.H.P.; LAPA, K.R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (2005). Development and evaluation of a radial anaerobic/aerobic reactor treating organic matter and nitrogen in sewage. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 22, n. 4, p. 511-519.

GARBOSSA, L.H.P.; RODRIGUEZ, J.A.; LAPA, K.R.; FORESTI, E. (2005). A novel two-module integrated aerobic-anaerobic bioreactor for denitrification using H₂S from biogas. In: Nutrient Management in Wastewater Treatment Process and Recycle Streams, september, Krakow, 2005. Anais. Poland, p. 347-355.

GÓRSKA, J.S.; CICHON, A.; MIKSCH, K. (1997). Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification. *Water Science and Technology*, v.36, n.10, p.73-78.

GRIFFITHS, R.I.; WHITELEY, A.S.; O'DONNELL, A.G.; BAILEY, M.J. (2000). Rapid method for coextraction of DNA and RDNA from natural environments for analysis of ribosomal DNA and rRNA-based microbial community composition. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 66, p. 5488-5491.

HARPER, S.R.; POHLAND, F.G. (1986), Recent Developments in Hydrogen Management during Anaerobic Biological Waste-Water Treatment, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 28, p. 585-602.

HELMER, C.; KUNST, S. (1998). Simultaneous nitrification/denitrification in an aerobic biofilm system, *Water Science and Technology*, v. 37,n. 4/5, p. 183-187.

- HENZE, M. HARREMOËS, P.; JANSEN, J.L.C.; ARVIN, E. (1997). Wastewater treatment: biological and chemical processes. 2ª ed. Springer, Lyngbi, Germany, 383p.
- HER, J.; HUANG, J. (1995). Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. *Bioresource Technology*, v. 54, p. 45-51.
- HOSAKA, Y.; MINAMI, T.; NASUNO, S. (1991). Fluidized-bed biological nitrogen removal. *Water Environment and Technology*, v. 3, n. 11, p. 48-51.
- HOUBRON, E.; TORRIJOS, M.; CAPDEVILLE, B. (1999). An alternative use of biogas applied at the water denitrification, *Water Science and Technology*, v. 40, n. 8, p. 115-122.
- ISLAS-LIMA, S.; THALASSO, F.; GÓMEZ-HERNANDEZ, J. (2004). Evidence of anoxic methane oxidation coupled to denitrification. *Water Research*, v.38, p.13-16.
- JANSSEN, A.J.H, LETTINGA, G.; KEIZER, A. (1999). removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur: Colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.151, p. 389-397.
- JETTEN, M.S.M.; STROUS, M.; VAN DE PAS-SCHOONEN, K.T.; SCHALK, J.; VAN DONGEN, G.J.M.; VAN DE GRAAF, A.A.; LOGEMANN, S.; MUYZER, G.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; KUENEN, J.G. (1999). The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiology*, v.22, p.421-437.
- KUBA, T.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HEIJNEN, J.J. (1996). Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system, *Water Research*, v. 30, n. 7, p. 1702-1710.
- LAMPE, D.G. e ZHANG, T.C. (1996) Evaluation of sulfur-based autotrophic denitrification. In: Proc. HSRC/WERC Joint Conf. on Environ. Maio 21- 23, p. 444-458.
- LEVENSPIEL, O. (2000). Engenharia das reações químicas: Tradução da 3a. ed. Americana , John Wiley & Sons, 563 p.
- LOPES, D.D.; CAMPOS, J.R. (2000). Tratamento de esgoto sanitário em reatores compartimentados anaeróbio/aeróbio em série. In: Oficina e Seminário Latino-Americano de Digestão Anaeróbia, Recife, 2000. Anais. Pernambuco, v.2, p.203-206.

LOUZEIRO, N.R.; MAVINIC, D.S.; OLDHAM, W.K.; MEISEN, A; GARDNER, I.S. (2002). Methanol-induced biological nutrient removal kinetics in a full-scale sequencing batch reactor, *Water Research*, v. 36, n. 11, p. 2721-2732.

MANCONI, I.; CARUCCI, A.; LENS, P.; ROSSETTI, S. (2005). Simultaneous biological removal of sulfide and nitrate by autotrophic denitrification in an activated sludge system. In: Nutrient Management in Wastewater Treatment Process and Recycle Streams, september, Krakow, 2005. Anais. Poland, p. 307-316.

METCALF & EDDY. INC. (1991). *Wastewater Engineering – treatment disposal reuse*. 3ed. New York, McGraw-Hill International edition, 1334p.

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

NOYOLA A.; CAPDEVILLE B.; ROQUES, H. (1988) Anaerobic treatment of domestic sewage with a rotating-stationary fixed film reactor. *Water Research*, v. 12, n. 1585-1592.

NOYOLA, A.; SAGASTUME, J.M.M. (1999). Planta de tratamiento *in situ* de aguas residuales para casas habitación. *Ambiente y saneamiento*, v. 2, n. 5/6, p. 4-9.

PASSIG, F.H. (2005). Reator anaeróbio híbrido para tratamento de esgoto sanitário. São Carlos. 144 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

PATUREAU, D.; DAVISON, J.; BERNET, N.; MOLETTA, R. (1994). Denitrification under Various Aeration Conditions in *Comamonas* Sp, Strain Sgly2, *Fems Microbiology Ecology*, v. 14, n. 1, p. 71-78.

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

RAJAPAKSE, J.P.; SCUTT, J.E. (1999). Denitrification with natural gas and various new growth media, *Water Research*, v. 33, n. 18, p. 3723-3734.

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

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 58, p.406-411.

RITTMANN, B.E.; REGAN, J.M.; STAHL, D.A. (1994). Nitrification as a source of soluble organic substrate in biological treatment, *Water Science and Technology*, v. 30, n. 6, p. 1-8.

RÖLING, W.F.M.; VAN BREUKELN, B.M.; RASTER, M. LIN, B.; VAN VERSEVELD, H.W. (2001). Relationships between microbial community structure and hydrochemistry in a landfill leachate-polluted aquifer, *Applied and Environmental Microbiology*, v. 67, n. 10, p. 4619-4629.

ROS, M.; VRTOVSEK, J. (1998). Wastewater treatment and nutrient removal in the combined reactor, *Water Science and Technology*, v. 38, n. 1, p. 87-95.

SANTOS, S.G.; VARESCHE, M.B.A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (2004). Comparison of methanol, ethanol and methane as electron donors for denitrification. *Environmental Engineering Science*, v.21, n.3, p.313-320.

SASAKI, K.; YAMAMOTO, Y.; TSUMURA, K.; OUCHI, S.; MORI, Y. (1996). Development of 2-reactor intermittent-aeration activated sludge process for simultaneous removal of nitrogen and phosphorus. *Water Science and Technology*, v.34, n.1-2, p.111-118.

SEN, P.; DENTEL, S.K. (1998). Simultaneous nitrification-denitrification in a fluidized bed reactor, *Water Science and Technology*, v. 38, n. 1, p. 247-254.

SOARES, M. I. M. (2002), Denitrification of groundwater with elemental sulfur, *Water Research*, v. 36, n. 5, p. 1392-1395.

SPEECE, R. E. (1996). *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater*, Estados Unidos, 393p.

SPECTOR, M. (1998). Cocurrent biological nitrification and denitrification in wastewater treatment. *Water Environment Research*, v. 70, n. 7, p. 1242-1247.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1998). 19th Ed., American public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington, DC, USA.

STROUS, M.; VAN GERVEN, E.; ZHENG, P.; KUENEN, J.G.; JETTEN, M.S.M. (1997), Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (anammox) process in different reactor configurations, *Water Research*, v. 31, n. 8, p. 1955-1962.

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

TAWFIK, A.; KLAPWIJK, B.; EL-GOHARY, F.; LETTINGA, G. (2002). Potentials of using a rotating biological contactor (RBC) for post-treatment of anaerobically pre-treated domestic wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, v. 25, p. 89-98.

TAWFIK, A.; KLAPWIJK, B.; EL-GOHARY, F.; LETTINGA, G. (2005). Treatment of anaerobically pre-treated domestic sewage by a rotating biological contactor. *Water Research*, v. 36, p. 147-155.

THALASSO, F.; VALLECILLO, A.; GARCÍA-ENCINA, P; FERNÁNDEZ-POLANCO, F. (1997). The use of methane as a sole carbon source for wastewater denitrification, *Water Research*, v. 31, n. 1, p. 55-60.

TIEDJE, J.M. (1998). Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium. In: Zehnder Biology of Anaerobic Microorganisms. N.Y. John Willey & Sons, 1988, p. 179-243.

TORRES, P; FORESTI, E. (2001). Domestic sewage treatment in a pilot system composed of UASB and SBR reactors. *Water Science and Technology*, v. 44, n. 4, p. 247-253.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. (1999). O comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e aplicações para projetos e operação, Epgraf, Campina Grande, 472 p.

VERSTRAETE, W.; PHILIPS, S. (1998). Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts. *Environmental Pollution*, v. 102, p. 717-26.

VIEIRA, L.G.; FAZOLO, A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (2003). Integrated horizontal-flow anaerobic and radial-flow aerobic reactors for the removal of organic matter and nitrogen from domestic sewage, *Environmental Technology*, v. 24, n. 1, p. 51-58.

VIEIRA, L.G.T. (2000). Desenvolvimento de sistema misto (aeróbio/anaeróbio) de leito fixo para remoção de nitrogênio de esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio. São Carlos. 144p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A.; FORESTI, E. (1994). Reator anaeróbio horizontal de leito fixo para tratamento de águas residuárias: concepção e avaliação preliminar de desempenho. *Revista Brasileira de Engenharia – Caderno de Engenharia Química*, v.11, n.2, p.33-42.

ZAIAT, M.; PASSIG, F.H.; FORESTI, E. (2000). A mathematical model and criteria for designing horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactors for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, v. 71, n. 3, p. 235-243.

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