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

BRUNO GARCIA SILVA

Efeitos do tempo de aeração no desempenho de reator de leito estruturado e aeração intermitente na remoção de matéria orgânica e nitrogênio de efluente de reator UASB.

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2016

BRUNO GARCIA SILVA

Efeitos do tempo de aeração no desempenho de reator de leito estruturado e aeração intermitente usado para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de efluente de reator UASB.

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento

Orientador: Prof. Dr. Eugenio Foresti

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

Silva, Bruno Garcia Efeitos do tempo de aeração no desempenho de reator de leito estruturado e aeração intermitente na remoção SS586a е de matéria orgânica e nitrogênio de efluente de reator UASB / Bruno Garcia Silva; orientador Eugênio Foresti. São Carlos, 2016. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento --Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2016. 1. Nitrogênio. 2. Reator de leito estruturado. 3. Aeração intermitente. 4. Nitrificação e desnitrificação simultâneas. 5. Pós-tratamento. 6. Esgoto sanitário. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro BRUNO GARCIA SILVA.

Título da dissertação: "Efeitos do tempo de aeração no desempenho de reator de leito estruturado e aeração intermitente na remoção de matéria orgânica e nitrogênio de efluente de reator UASB".

Data da defesa: 09/05/2016

Comissão Julgadora:

Prof. Titular Eugenio Foresti (Orientador) (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. Ariovaldo José da Silva (Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APIROVADO

APREVADO

Resultado:

APROVADO

Prof. Dr. Arnaldo Sarti (Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP-Araraguara)

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento: Profa. Associada **Maria Bernadete A. Varesche Silva**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação: Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

Dedico este trabalho à minha família, especialmente a minha mãe, que tanto lutou pela minha educação, e aos meus irmãos, Fábio e Alex, por todo companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Eugênio Foresti por sua orientação e dedicação ao longo do mestrado.

Ao Professor Dagoberto Okada pelas dicas na montagem do sistema e por sempre se colocar à disposição para discussões.

Aos técnicos do Laboratório de Processos Biológicos (LPB), por toda sua atenção e disposição na rotina de análises do Laboratório.

A todos amigos, colegas e profissionais do LPB e do departamento de Hidráulica e Saneamento, que de alguma maneira contribuíram para a realização deste Trabalho.

À minha família, em especial a minha Mãe e aos meus irmãos Fábio e Alex por estarem sempre presentes na minha sob em quaisquer circunstâncias

Aos meus irmãos de república, Gustavo, Carol, Tainá, Tiago e Júlio por fazer da república nosso lar.

Aos companheiros do Projeto Sol por todo o trabalho em busca de uma sociedade mais justa e solidária, trabalho este que sempre me manteve inspirado e motivado.

À CAPES, pela concessão da bolsa de Mestrado.

RESUMO

SILVA, B. G. Efeitos do tempo de aeração no desempenho de reator de leito estruturado e aeração intermitente usado para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de efluente de reator UASB. 2016, 81 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Utilizou-se reator de leito estruturado e aeração intermitente (RLEAI) como póstratamento de efluentes de reator UASB tratando esgoto sanitário. O volume total e o tempo de detenção hidráulica (TDH) do reator UASB eram de 11,2L e 9 horas, respectivamente. O RLEAI possuía volume total de 11,0L e, devido às hastes cilíndricas verticais de espuma de poliuretano usadas como suporte para a biomassa, o volume útil foi de 9,6 L. Este reator foi operado com um TDH de 12 horas, razão de recirculação igual a 3 e foi alimentado continuamente com efluente do reator UASB. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do tempo de aeração no desempenho do RLEAI na remoção de matéria orgânica e nitrogênio. O reator foi operado com aeração contínua, e tempos de aeração intermitentes (tempo aerado/não aerado) de 2h/1h, 1h/1h, 0,75h/1,25h, 1h/2h e 1h/3h. Em todas as fases a DQO efluente ao sistema ficou entre 26 e 42 mg.L⁻¹. A fase de aeração contínua foi fundamental para o estabelecimento da comunidade nitrificante no sistema. A oxidação do nitrogênio total (como NTK) para nitrato aumentou de 62% (aeração contínua) para 82% (aeração intermitente de 1h/2h) devido à alcalinidade gerada pela desnitrificação, estimulada pelo período não aerado. Na fase 1h/3h a oxidação do NTK foi prejudicada pela falta de oxigênio, e a eficiência nesta fase foi de 42%. A maior remoção estável de N-total foi obtida na fase 1h/2h com eficiência de 29%. Foi observado no ensaio em batelada que a velocidade de de 0,90 mg N. g SSV⁻¹.h⁻¹ desnitrificação via nitrato aumentou para 2,55 mg N. g SSV⁻¹.h⁻¹ após aclimatação da biomassa em condições de excesso de matéria orgânica. Concluiu-se que a remoção de N-total foi limitada pela baixa quantidade de matéria orgânica advinda do reator UASB, sendo a relação DQO/N do afluente ao RLEAI de 3,04. A elevada oxidação de NTK e de remoção de matéria orgânica, aliadas à baixa produção sólidos e ao alto tempo de retenção celular (139 dias), mostram que o RLEAI é uma alternativa interessante em comparação às tecnologias praticadas atualmente para pós tratamento de efluentes de reatores anaeróbios.

Palavras-chaves: Nitrogênio. Reator de leito estruturado. Aeração intermitente. Nitrificação e desnitrificação simultâneas. Pós-tratamento. Esgoto sanitário.

ABSTRACT

SILVA, B. G. Effects of aeration time in structured-bed reactor under intermittent aeration used to remove organic matter and nitrogen of a UASB reactor effluent. 2016, 81 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

This study used a structured bed reactor under intermittent aeration for post-treatment of UASB rector treating domestic sewage. The UASB reactor had a total volume of 11,2L and 9 hours of hydraulic retention time (HRT). The structured bed reactor had a total volume of 11.0 L and working volume of 9.6 L due to the vertical cylindrical rods with polyurethane foam used as a support for the biomass. This reactor was operated whit 12 hours of HRT, recirculation ratio equal to 3 and was continuously fed with effluent from the UASB reactor. The aim of this study was to evaluate the influence of aeration time on RLEAI performance in removal of organic matter and nitrogen. For this the reactor was operated with continuous aeration and intermittent aeration periods (time aerated/ non-aerated) of 2h/1h, 1h/1h, 0.75h/1.25h, 1h/2h e 1h/3h. During all operation time the COD effluent to the system it was between 26 and 42 26 e 42 mg.L⁻¹. The continuous aeration operation was fundamental to the establishment of the nitrifying microorganism community in the system. The TKN oxidation to nitrate increase from 62% (continues aeration) to 82% (intermittent aeration 1h/2h) due to the alkalinity generated by denitrification, that was stimulated by non-aerated period. In the intermittent aeration period of 1h/3h the NTK oxidation was damaged by a lack of oxygen; the efficiency at this stage was 42%. The most stable total nitrogen removal was obtained in 1h/2h aeration period with 29% efficiency. It was observed in the batch test that nitrate denitrification rate increased from 0.90 mg N. g VSS⁻¹.h⁻¹ to 2.55 mg N. g VSS⁻¹.h⁻¹ after acclimation of biomass in conditions of excess organic matter. It was inferred that the removal of total nitrogen was limited by the low amount of organic matter load from the UASB reactor; the COD/N ratio of the influent was 3.04. The high NTK oxidation and high organic matter removal, combined with low solid production and high cell retention time (139 days), leads to the conclusion that the structured bed reactor under intermittent aeration is an interesting alternative compared to the technologies currently applied for post treatment of anaerobic reactors effluent.

Keywords: Nitrogen. Structured Bed Reactor. Intermittent aeration. Simultaneous nitrification and denitrification. post treatment. Domestic sewage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Índice de atendimento à população com rede esgoto no Brasil por região em
2013
Figura 3.2 - Índice de tratamento de esgoto no Brasil por região em 2013 24
Figura 3.3 – Distribuição de tecnologias de tratamento de esgoto sanitário no Brasil 25
Figura 3.4 – Principais rotas metabólicas exploradas em sistemas biológicos de remoção
de nitrogênio
Figura 3.5 - Fluxogramas de sistemas contínuos convencionais de remoção de
nitrogênio
Figura 3.6 - Gradientes de oxigênio e compostos nitrogenados em biofilme ou grânulo
aeróbio-anóxico
Figura 4.1 – Esquema do aparato experimental 44
Figura 4.2 – a) Reator UASB (Esquerda) seguido de RLEAI (Direita) b) Distribuição do
leito estruturado, vista superior do RLEAI 44
Figura 4.3 - Infraestrutura de captação de esgoto sanitário a) poço de esgoto, cesto de
retenção de sólidos grosseiros e bomba submersa b) caixa d'água utilizada como
reservatório de esgoto
Figura 4.4 - Esquema de corte da espuma para ensaios em batelada 50
Figura 4.5 – Corte realizado na espuma para os ensaios cinéticos 50
Figura 5.1 - Concentração de DQO bruta nos pontos de amostragem e eficiência global
de remoção de DQO
Figura 5.2 - Concentração de matéria orgânica em termos de DQO (mg.L-1) afluente e
efluente ao RLEAI em cada fase de operação55
Figura 5.3 - Compostos nitrogenados presentes no afluente e no efluente do RLEAI
durante as fases experimentais
Figura 5.4 - Composição média de compostos nitrogenados presentes no efluente do
RLEAI e fração de N-total removido 60
Figura 5.5 – Eficiência média de oxidação de NTK em cada fase de operação 62
Figura 5.6 – Eficiência média de remoção de N-total em cada fase de operação 63
Figura 5.7 – SSV, SSF e SST no esgoto, efluente do UASB e efluente do RLEAI 66
Figura 5.8 – Gráficos de perfis temporais realizados em diferentes fases de operação . 68
Figura 5.9 – Perfil temporal ensaio de nitrificação via NH4 ⁺

Figura 5.10 – Perfil temporal ensaio de nitrificação via NO ₂	71
Figura 5.11 – Perfil temporal ensaio de desnitrificação via NO ₂ ⁻	73
Figura 5.12- Perfil temporal ensaio de desnitrificação via NO ₃	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Padrões de lançamento de esgoto sanitário
Tabela 3.2 – Concentração e eficiências médias de remoção de diferentes tecnologias de
tratamento dos diversos constituintes do esgoto sanitário
Tabela 3.3 - Características típicas de reator UASB e vários sistemas de pós-
tratamento, expressos como valores per capita
Tabela 3.4 - Resumo dos resultados obtidos na literatura para NDS com biomassa
imobilizada em espuma de poliuretano 39
Tabela 4.1 – Características médias do esgoto sanitário
Tabela 4.2 - Condições de tempo de aeração e não aeração testados em ordem
cronológica
Tabela 4.3 – Análises Físico Químicas 48
Tabela 4.4 – Fontes de nitrogênio e carbono utilizadas para os ensaios de determinação
das velocidades específicas de nitrificação e desnitrificação 49
Tabela 4.5 - Composição do meio sintético utilizado nos ensaios em batelada 49
Tabela 5.1 – Médias de concentração de matéria orgânica em termos de DQO (mg.L ⁻¹)
em cada fase de operação 55
Tabela 5.2 – Médias da carga e eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de
DQO em cada fase de operação por fase de operação 56
Tabela 5.3 - Concentrações médias de N-total no afluente e de compostos nitrogenados
no efluente do RLEAI em cada fase de operação60
Tabela 5.4 - Eficiências de oxidação da amônia e remoção de nitrogênio total por fase
experimental
Tabela 5.5 – Médias de pH e alcalinidade em cada fase de operação 64
Tabela 5.6 - Balanço de massa referente à alcalinidade consumida e gerada em cada
fase
Tabela 5.7 – Médias de análises da concentração de sólidos no esgoto e nos efluentes do
UASB e RLEAI
Tabela 5.8 - Médias de oxigênio dissolvido ao final do período de aeração e
temperatura em cada fase de operação 67
Tabela 5.9 –Velocidades especificas de nitrificação via NH_4^+ e NO_2^- reportadas em
diferentes trabalhos

Tabela 5.10 – Velocidade	es especificas	de desnitrificação	via NO ₂ ⁻ e	$e NO_3^-$	reportadas	em
diferentes trabalhos						.74

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SIGLAS

ANAMMOX – Anaerobic Annonium Oxidation - Oxidação Anaeróbia de Amônia.

- CF Coliformes Fecais.
- CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente.
- DBO Demanda Bioquímica de Oxigênio.
- DQO Demanda Química de Oxigênio.
- ETE Estação de Tratamento de Esgoto.
- IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
- NDS Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas.
- N-NH₄⁺ Representa a massa de nitrogênio em amônia.
- N-NO₂⁻ Representa a massa de nitrogênio em nitrito.
- N-NO₃⁻ Representa a massa de nitrogênio em nitrato.
- N-org Representa a massa de nitrogênio em compostos orgânicos da amostra.
- NTK Nitrogênio Total Kjeldahl.
- OD Oxigênio Dissolvido.
- PT Fósforo Total.
- RLEAI Reator de Leito Estruturado e Aeração Intermitente.
- SNIS Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento .
- SSF- Sólidos Suspensos Fixos.
- SST Sólidos Suspensos Totais.
- SSV Sólidos Suspensos Voláteis.
- TDH Tempo de detenção hidráulica.
- UASB *Upflow anaerobic sludge blanket* Reator aneróbio de manta de lodo e fluxo ascendente.

SUMÁRIO

1	INT	TRODUÇÃO	19
2	OB	JETIVOS	21
3	RE	VISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
	3.1	Tratamento de esgoto sanitário no Brasil	23
	3.2	Pós-tratamento de reatores UASB	28
	3.3	Fundamentos de remoção biológica de nitrogênio	31
	3.4	Sistemas convencionais de remoção de nitrogênio	35
	3.5	Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas (NDS)	37
4	MA	ATERIAL E MÉTODOS	43
	4.1	Reatores	43
	4.2	Esgoto sanitário	45
	4.3	Inóculos	46
	4.4	Procedimento experimental	46
	4.5	Análises Físico-químicas	47
	4.6	Ensaios para determinação de parâmetros Cinéticos	48
	4.7	Monitoramento do reator	51
5	RE	SULTADOS E DISCUSSÃO	53
	5.1	Remoção de matéria orgânica	53
	5.2	Compostos de nitrogênio	57
	5.3	Alcalinidade e pH	64
	5.4	Sólidos Suspensos e tempo de retenção celular	65
	5.5	Oxigênio Dissolvido e Perfis Temporais	67
	5.6	Velocidades especificas de nitrificação e desnitrificação	69
	5.6	1 Nitrificação	70
	5.6	2 Desnitrificação	72
6	CO	NCLUSÕES	77
7	RE	FERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1 INTRODUÇÃO

O tratamento anaeróbio de esgotos se tornou uma alternativa atrativa, devido a seu baixo custo e possibilidade de produção de energia. O reator anaeróbio de manta de lodo (Upflow anaerobic sludge blanket reactor – UASB) vem sendo amplamente projetado no Brasil para tratamento de esgoto sanitário. Porém, os reatores anaeróbios não conseguem atingir eficiências elevadas de remoção de matéria orgânica e nutrientes, tornando necessário, muitas vezes, o pós-tratamento dos efluentes para atingir os padrões de lançamentos exigidos.

A remoção de nutrientes de efluentes sanitários é importante do ponto de vista ambiental, pois altas concentrações de nitrogênio e fósforo nos corpos d'água causam a eutrofização, que resulta no crescimento excessivo de algas devido ao grande aporte de nutrientes. O excesso de nitrogênio amoniacal também pode prejudicar a eficiência da desinfecção em sistemas de tratamento de água de abastecimento, o que eleva os custos operacionais de tratamento (Metcalf; Eddy 2003). Outra preocupação é o nitrogênio na forma de nitrato, que pode causar doenças como metahemoglobinemia e câncer do estomago (Almasri, 2007).

Nutrientes, como nitrogênio e fósforo, não são removidos em sistemas convencionais de tratamento de esgoto sanitário devido à complexidade operacional e à necessidade de mais unidades no tratamento. A remoção de nutrientes de esgotos é considerada como um tratamento terciário, ou seja, ocorre após a remoção de sólidos e matéria orgânica. Nesse contexto, várias tecnologias vêm sendo desenvolvidas a fim de reduzir os custos de implantação de sistemas que removam nitrogênio. Buscam-se sistemas que integram a nitrificação e a desnitrificação em uma única unidade de maneira a dispensar a adição de uma fonte externa de carbono e gerar economia de alcalinizantes.

Reatores de leito estruturado e aeração intermitente (RLEAI) são uma alternativa para promover a nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS). Estes reatores têm sido utilizados em pesquisas no Laboratório de Processos Biológicos (LPB), da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP), para o tratamento de diversas classes de águas residuárias. A coexistência de populações distintas em um mesmo reator para remoção de matéria orgânica e nitrogênio pode ser facilitada pela utilização de biomassa imobilizada em meio suporte. Nesse biofilme formado aderido ao meio suporte, obtémse um gradiente de oxigênio, cuja concentração chega a valores próximos de zero em seu interior (He *et al*, 2009). Dessa maneira, é possível que convivam, no mesmo reator, populações de microrganismos aeróbios (nitrificantes) e anóxicos (desnitrificantes). Sistemas com biomassa imobilizada possuem também vantagens como o alto tempo de retenção celular e baixa produção de lodo. O leito estruturado permite uma distribuição regular do meio suporte no reator, evitando a colmatação.

O processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS) exige a existência de uma quantidade adequada de matéria orgânica biodegradável para a atividade desnitrificante e de oxigênio para a atividade nitrificante. O conteúdo orgânico deve possibilitar o equilíbrio entre as taxas de nitrificação e desnitrificação, sem que ocorra o acúmulo de intermediários, como nitrito e nitrato, e o oxigênio deve garantir a completa oxidação da amônia. Neste contexto avaliam-se nesta pesquisa os efeitos do tempo de aeração como parâmetro operacional para incremento da eficiência deste tipo de processo no tratamento de efluentes de reatores UASB com o RLEAI.

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente estudo é estabelecer uma condição operacional, em termos de tempo de aeração, em um sistema composto por reator UASB seguido de RLEAI para remoção de nitrogênio e de matéria orgânica de esgoto domésticas real. Para atingir este objetivo geral, diferentes tempos de aeração serão aplicados ao RLEAI, buscando atingir os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o desempenho do RLEAI na remoção de DQO submetido a diferentes períodos de aeração;
- Avaliar o desempenho do RLEAI na remoção de compostos nitrogenados submetido a diferentes períodos de aeração;
- c. Determinação e análise das velocidades específicas de nitrificação e desnitrificação do lodo presente no RLEAI.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta um panorama geral das condições dos serviços de coleta e tratamento de esgoto sanitário no Brasil e as principais tecnologias de tratamento utilizadas. Foi dado destaque às alternativas de pós-tratamento de reatores anaeróbios. Após esta breve contextualização, são apresentados os fundamentos da remoção biológica de nitrogênio e os principais trabalhos reportados recentemente sobre o tema.

3.1 TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO NO BRASIL

Segundo dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS, 2014), 57,6% da população urbana brasileira têm acesso à coleta de esgoto no Brasil e, considerando a população total, o índice é de 49,8%. Ao analisar a distribuição regional do índice de atendimento (Figura 3.1), nota-se grande disparidade entre as regiões mais e menos desenvolvidas do País. A região Norte possui o pior índice (9,9%), enquanto a região Sudeste é a mais avançada (83,4%). O índice de atendimento é calculado a partir da população atendida, informada pelos prestadores de serviços, e a população residente, estimada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Estimase que mais de 100 milhões de brasileiros não têm acesso à rede coletora.



Figura 3.1 - Índice de atendimento à população com rede esgoto no Brasil por região em 2013

Fonte: SNIS (2014)

Em relação ao tratamento de esgoto a situação é ainda mais preocupante. Apenas 48,8% do volume de esgoto gerado é tratado, sendo que 70,9% do esgoto coletado recebe algum tipo de tratamento. A Figura 3.2 apresenta os valores destes índices por região.



Figura 3.2 - Índice de tratamento de esgoto no Brasil por região em 2013

O Ranking do Saneamento, estudo realizado em 2015 pelo Instituto Trata Brasil com base nos dados do SNIS 2013, analisou os 100 maiores municípios do Brasil. A média do índice de coleta de esgoto destes municípios foi de 62,54%; à frente da média nacional de 49,8% (Índice no ano de 2013), sendo que, em 10 das cidades, o índice está entre 0 e 20% de população com coleta de esgoto. A situação do índice de tratamento de esgoto nas 100 maiores cidades também não é muito diferente da realidade nacional. Estes municípios tratam seu esgoto um pouco mais do que a média brasileira (40,93% contra 40,8% em 2013.).

O desafio da universalização do acesso à coleta e tratamento de esgoto é amplo e complexo. São necessárias estruturas tanto para as comunidades mais remotas como para os grandes centros urbanos de todas as regiões do País. Para enfrentar este desafio, é imprescindível o domínio de diversas tecnologias de tratamento, pois cada localidade terá sua especificidade quanto à mão de obra para operação e instalação, requerimento

Fonte: SNIS (2014)

de área necessária para implantação do sistema, montante de capital a ser investido e capacidade financeira da população para o pagamento de tarifas.

Padilla-Rivera *et al.* (2012) realizaram um levantamento de tipologias de tecnologias de tratamento na América Latina e Caribe. Os autores amostraram, no Brasil, 702 unidades de tratamento de esgoto sanitário (total estimado: 2985 unidades). A Figura 3.3 mostra distribuição encontrada por tipo de tratamento empregado



Figura 3.3 – Distribuição de tecnologias de tratamento de esgoto sanitário no Brasil

As lagoas de estabilização e os reatores UASB representaram três em cada quatro estações amostradas. A predominância dessas duas tecnologias é devida aos seus baixos custos de operação aliado às condições climáticas favoráveis. Apesar de vantagens quanto aos custos de operação, por não dependerem de aeradores, estas modalidades de tratamento, no entanto, não atingem eficiência dos sistemas aeróbios de lodos ativados sem um pós-tratamento.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão federal responsável pela regulamentação dos padrões de qualidade e lançamento de efluentes nos corpos d'água e, por meio da Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, e seu complemento Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e dá diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. A Tabela 3.1 mostra os

Fonte: Adaptado de Padilla-Rivera et al. (2012)

principais parâmetros exigidos pela legislação federal. Os efluentes, além de obedecerem aos limites de lançamento dispostos na Resolução CONAMA nº 430/2011, não poderão alterar as características do corpo receptor de acordo com a sua classificação, devendo obedecer aos limites citados na Resolução CONAMA nº 357/2005.

Parâmetro		CONTAMA	CONAMA nº 357				
		CONAMA II [*] 430	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	
DBO		<= 60% ou 120 mg.L ^{-1*}	<=3	<=5	<=10	-	
Amônia (N - mg.L ⁻¹)	pH = 7,5</td <td></td> <td>3,7</td> <td>3,7</td> <td>13,3</td> <td>-</td>		3,7	3,7	13,3	-	
	pH entre 7,5 e 8,0		2	2	5,6		
	pH entre 8,0 e 8,5		1	1	2,2		
Nitrato (N - mg.L ⁻¹)		-	10	10	10	-	
Nitrito (N - mg.L ⁻¹)			1	1	1		
Fásforo	Lótico		0,1	0,1	0,15		
$(P - mg I^{-1})$	Tributário		0,025	0,05	0,075		
(I IIIg.L)	Lêntico		0,02	0,03	0,05		
рН		5 - 9	6 - 9	6 - 9	6 - 9		
Temperatura (° C)		< 40°C					
Sólidos Sedimentáveis (mL.L ⁻¹)		< 1,0	-	-	-	-	
Oxigênio dissolvido (mg.L ⁻¹)	-	>=6	>=5	>=4	>=2	

Tabela 3.1 –	Padrões	de	lancamento	de	esgoto	sanitário
1 40014 5.1	1 441000	uv	ranyamonto	uv	UDGOLU	builtuito.

* Este padrão não é exigido para lançamento de esgoto sanitário

Fonte: Brasil (2005), Brasil (2011)

Outros órgãos do poder público podem estabelecer padrões mais restritivos do que os do órgão federal. No Estado de São Paulo, por exemplo, o padrão de lançamento de efluentes em relação à DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) é de 60 mg.L⁻¹ ou 80% de remoção, de acordo com o decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976.

Desde a Resolução CONAMA nº 357, limita-se em 20 mg.L⁻¹ o padrão de lançamento de nitrogênio amoniacal, contudo, deixando de fora os efluentes gerados em estações de tratamento de esgoto. A justificativa é que, com a concentração média do nitrogênio amoniacal presente nos esgotos típicos do Brasil, o padrão não poderia ser atingindo por grande parte das ETE que foram concebidas de processos convencionais de tratamento de esgoto. Desta maneira, atualmente no Brasil os processos de tratamento visam à remoção de compostos orgânicos e não são planejados para a remoção de nutrientes nos casos em que a classe do corpo receptor assim permite.

Além da amônia, os nitratos são tóxicos, causando uma doença chamada metahemoglobinemia infantil, que é letal para crianças. Por isso, o padrão de potabilidade do nitrato permite o valor máximo dede 10 mg.L⁻¹ pela portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde.

Oliveira e von Sperling (2005) amostraram o efluente de 166 estações de tratamento de esgoto (ETEs) no Brasil que usam diferentes tecnologias. A Tabela 3.2 apresenta a média de parâmetros observados por tipo de tecnologia.

	Constituinte	Unidade	FS + FA	LF	LAN+LF	LA	UASB	UASB+POS
DBO	Afluente	(mg.L ⁻¹)	665	553	510	315	371	362
	Efluente	(mg.L ⁻¹)	292	136	59	35	98	42
	Eficiência de Remoção	(%)	59	75	52	85	72	88
	Afluente	(mg.L ⁻¹)	1398	1187	1095	575	715	713
DQO	Efluente	(mg.L ⁻¹)	730	525	309	92	251	141
	Eficiência de Remoção	(%)	51	55	71	81	59	77
	Afluente	(mg.L ⁻¹)	479	430	411	252	289	334
SST	Efluente	$(mg.L^{-1})$	165	216	153	57	85	51
	Eficiência de Remoção	(%)	66	48	62	76	67	82
	Afluente	(mg.L ⁻¹)	48	69	78	47	43	-
NTK	Efluente	(mg.L ⁻¹)	61	38	45	22	48	-
	Eficiência de Remoção	(%)	24	44	39	50	-13	24
	Afluente	$(mg.L^{-1})$	9	9	11	3	7	7
PT	Efluente	$(mg.L^{-1})$	7	4	7	1	6	5
	Eficiência de Remoção	(%)	30	46	36	46	-1	23
CIE	Afluente	(org.100mL ⁻¹)	2,6.107	5,3.10	7 2,0.10 ⁸	3,7.107	1,2.108	1,8.108
CF (*)	Efluente	(org.100mL-1)	5,3.10 ⁶	1,2.10	⁶ 4,3.10 ⁵	1,3.105	3,4.107	9,7.10 ⁶
	Eficiência de Remocão	Unidades Log	0.9	1.6	2.2	2	0.6	2.8

Tabela 3.2 – Concentração e eficiências médias de remoção de diferentes tecnologias de tratamento dos diversos constituintes do esgoto sanitário

FS (fossa séptica), FA (filtro anaeróbio), LF (lagoas facultativas), LAN (lagoas anaeróbias), LA (Lodos Ativados) POS (pós-tratamento, incluiu os pós-tratamentos: filtro aerado; filtro anaeróbio; filtro biológico percolador; flotação; lagoas facultativas e lagoas de polimento)

(*) para coliformes se referem à média geométrica das concentrações

Fonte: Oliveira e von Sperling (2005)

A tecnologia que apresenta as melhores médias de eficiência é a de sistema de lodos ativados, mas, por outro lado, é a modalidade de tratamento que gasta maior quantidade de energia e gera mais lodo por volume de esgoto tratado. Destaca-se então a combinação de sistemas anaeróbios e aeróbios (UASB+POS) a fim de minimizar esses efeitos.

Em relação aos nutrientes nitrogênio e fósforo, nos sistemas de lagoas e de lodos ativados são removidos principalmente devido à incorporação desses nutrientes na

biomassa. Lagoas podem gerar efluentes com altas concentrações de algas que, ao morrerem no ambiente natural, tornam a liberar o nitrogênio. Por outro lado, sistemas anaeróbios possuem baixo requerimento de nutrientes e metabolismo mais lento. Por isso, nesses sistemas os nutrientes permanecem praticamente inalterados se não houver uma unidade adicional de pós tratamento.

3.2 PÓS-TRATAMENTO DE REATORES UASB

A utilização de reatores anaeróbios para o tratamento de esgoto sanitário aumentou de forma significativa desde o surgimento da configuração do reator UASB, no início da década de 1980. Reatores UASB, ou unidades anaeróbias semelhantes, são usados em sistemas de tratamento de esgoto sanitário, particularmente em países em desenvolvimento e de clima quente (Aiyuk *et al*, 2006; Foresti, 2002). Os sistemas anaeróbios apresentam algumas vantagens em relação aos sistemas aeróbios. Dentre elas, identifica-se a produção de energia através do biogás, maior economia operacional, aplicabilidade em várias escalas, baixo requerimento de área quando comparado a lagoas, e baixa produção de lodo quando comparados aos sistemas aeróbios. Algumas desvantagens destes sistemas são o longo tempo de partida, produção de maus odores e necessidade de pós-tratamento dos efluentes (Seghezzo *et al*, 1998; Foresti, 2002; Aiyuk *et al*, 2006; Khan *et al*, 2011).

Sistemas anaeróbios para tratamento de esgoto sanitário geralmente são operados à temperatura ambiente superiores a 20 °C, possuem tempos de detenção hidráulica de 6 a 10 horas, e cargas orgânicas menores do que 3,0 kg DQO m⁻³.d⁻¹. A eficiência de remoção de DQO obtidas com estes sistemas está na faixa de 65% a 80% (Foresti, 2002). Além de não atingir as eficiências necessárias para o atendimento dos padrões de qualidade relativos à remoção de matéria orgânica e patógenos, a quantidade de nutrientes geralmente permanece inalterada (Aiyuk *et al*, 2006).

Para atingir estas eficiências, o tratamento anaeróbio é combinado a algum tipo de pós tratamento. Esta combinação também permite que a implantação do sistema ocorra por etapas e, à medida que a população cresça, passa-se a atender às exigências de se manter as condições do corpo receptor. A construção por etapas pode ser decisiva para a viabilidade técnica e econômica do processo (Chernicharo, 2006).

É reportada na literatura uma grande variedade de configurações de póstratamento com base em combinações com reatores UASB. Entre essas, filtro biológico, biofiltro aeróbio submerso, áreas alagadas (wetlands), reator em batelada sequencial, tratamento químico primário, tratamento em coluna de zeólitas, flotação por ar dissolvido e sistemas de aeração (Khan *et al*, 2011; Foresti *et al*, 2006). A Tabela 3.3 apresenta algumas características de avaliação de viabilidade econômica de algumas destas opções.

	Requerimento de área (m².hab ⁻¹)	Potência de aeração		Volume	do lodo	Custos	
Sistema		Potência instalada (W.hab ⁻¹)	Energia Consumida (kWh.hab ⁻¹ .ano ⁻¹)	Volume de lodo a ser tratado (L.hab ⁻¹ .ano ⁻¹)	Volume de lodo desaguado e ser disposto (L.hab ⁻¹ .ano ⁻¹)	Construção (US\$.hab ⁻¹)	Operação e manutenção (US\$.hab ⁻¹ .ano ⁻¹)
UASB	0,03-0,10	0	0	70-220	10-35	12-20	1,0-1,5
UASB + lodos ativados	0,08-0,2	1,8-3,5	14-20	180-400	15-60	30-45	2,5-5,0
UASB + biofiltro aeróbio submerso	0,05-0,15	1,8-3,5	14-20	180-400	15-55	24-40	2,5-5,0
UASB + high rate trickling filter	0,1-0,2	0	0	180-400	15-55	25-35	2,0-3,0
UASB + Filtro anaeróbio	0,05-0,15	0	0	150-300	10-50	20-30	1,5-2,2
UASB+ Flotação por ar dissolvido	0,05-0,15	1,0-1,5	8-12	300-470	25-75	25-35	2,5-3,5
UASB+ Lagoas de estabilização	1,5-2,5	0	0	150-250	10-35	15-30	1,8-3,0

Tabela 3.3 - Características típicas de reator UASB e vários sistemas de pós-tratamento, expressos como valores per capita.

Notas: Custos baseados na experiência Brasileira (Ano 2002-US\$ 1.00 = R\$ 2,50) Fonte: Adaptado de Chernicharo (2006)

Lagoas Facultativas ou Lagoas de Polimento são largamente utilizados para póstratamento de efluentes anaeróbios. Estes sistemas removem com alta eficiência patógenos presentes no esgoto, mas as suas principais desvantagens são os grandes requisitos de área e a elevada concentração de algas no efluente final, o que leva a restrições graves por parte de algumas agências ambientais (Chernicharo, 2006).

A escassez hídrica, o aumento do rigor dos padrões de lançamento, o crescente crescimento populacional e a urbanização demandam o desenvolvimento de novas tecnologias que sejam de fácil operação, baixo custo, e que não ocupem grandes áreas. Dentre essas diversas combinações possiveis, não existe um sistema ideal aplicável a todas as condições. Cada situação deve ser analisada individualmente, com a constante preocupação de incorporar as especificidades locais na fase de investigação e decisão. A abertura de vários caminhos permite a busca por uma solução eficiente, econômica e sustentável, não só na fase de concepção, mas durante toda a vida operacional de uma estação de tratamento (Khan *et al.* 2011). Neste contexto, o processo nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS) em reator de leito estruturado, explorado neste trabalho, surge como mais uma alternativa para o pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios.

3.3 FUNDAMENTOS DE REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO

O nitrogênio pode ser removido de águas residuárias por diversos processos físico-químicos e biológicos. A remoção biológica de nitrogênio é mais eficaz e relativamente barata; por isso, tem sido amplamente adotada (Ahn, 2006). Os sistemas biológicos são concebidos para remover o nitrogênio presente em compostos orgânicos (proteínas, bases nucleotídicas e ureia) que, ao sofrerem hidrólise, são transformados em amônia. A Figura 3.4 apresenta as principais rotas metabólicas exploradas em sistemas biológicos que visam transformar o nitrogênio amoniacal em gás nitrogênio.



Figura 3.4 - Principais rotas metabólicas exploradas em sistemas biológicos de remoção de nitrogênio.

Fonte: Próprio autor

Pode-se observar que, para que ocorra a transformação do nitrogênio amoniacal em gás nitrogênio, é necessário pelo menos um processo aeróbio e um processo anóxico. É importante observar a fonte de carbono para a síntese celular nestes processos. Processos autotróficos utilizam fonte de carbono inorgânico e consomem alcalinidade do meio; estes processos geralmente são favorecidos quando não há disponibilidade de carbono orgânico. Por outro lado, processos heterotróficos geram alcalinidade e necessitam de uma fonte de carbono orgânica como doadora de elétrons.

A seguir são apresentadas as reações simplificadas desses processos, sem levar em conta a assimilação do nitrogênio pelas bactérias para a síntese de seu material celular.

Equação 3.1
Equação 3.2
Equação 3.3
Equação 3.4
Equação 3.5
Equação 3.6
Equação 3.7
Equação 3.8
Equação 3.9

A primeira etapa para a transformação do nitrogênio gasoso é a nitritação (Equação 3.1). Nesta etapa o nitrogênio amoniacal é oxidado a nitrito na presença de oxigênio por meio de bactérias quimioautotróficas. Participam desta etapa os gêneros: *Nitrosomonas, Nitrosococcus, Nitrosospira, Nitrosolobus e Nitrosovibrio*. (Metcalf; Eddy 2003). Para cada 1 mg de N-NH₄⁺ são consumidos 3,43 mg de oxigênio e 7,14 mg.L⁻¹ de alcalinidade equivalente em CaCO₃. A alcalinidade é fundamental para este processo tanto como fonte de carbono inorgânico como para manter o pH do meio

devido a geração de íons H⁺. Dentre as condições ambientais ótimas para a nitritação tem-se: temperatura na faixa de 25°C a 35°C; pH entre 7,5 e 9,0 e concentração de oxigênio dissolvido superior a 2 mg.L⁻¹.

A segunda etapa da nitrificação é a nitratação (Equação 3.2), quando o nitrito é oxidado a nitrato. Dentre os gêneros que realizam estes processos estão: *Nitrobacter, Nitrococcus e Nitrospina*. Para cada 1 mg de N-NO₂⁻ são consumidos mais 1,14 mg de oxigênio. No total a nitrificação completa da amônia a nitrato consome 4,57 mg de oxigênio por mg de N-NH₄⁺.

A desnitrificação do nitrato, que efetivamente remove o nitrogênio da fase líquida liberando o gás nitrogênio, ocorre em ambiente anóxico (Equação 3.3). Concentrações de OD superior a 0,5 mg.L⁻¹ podem inibir a desnitrificação (Rittmann e Langeland, 1985). Quando há maior disponibilidade de OD, as bactérias desnitrificantes podem respirar aerobiamente ao mudar os aceptores de elétrons do nitrato para o oxigênio. Neste processo, é utilizada fonte de carbono orgânica como doadora de elétrons. Pela relação estequiométrica simplificada, para cada 1 mg de N-NO3⁻ transformados em N₂, são consumidos, em termos de DQO, dependendo do composto orgânico doador de elétrons, 2,68 mg de glicose; 2,85 mg de sacarose; 2,86 mg de etanol; 3,47 mg de metanol; ou 4,30 mg de acetato e gerados 3,57 mg CaCO₃.L⁻¹ de alcalinidade. Os microrganismos envolvidos neste processo são dos gêneros: *Archromobacter, Aerobacter, Alcaligenes, Bacillus, Flavobacterium, Micrococcus, Proteus e Pseudomonas* (Metcalf e Eddy 2003).

Quando a oxidação de nitrogênio amoniacal é interrompida na geração de nitrito e a desnitrificação ocorre reduzindo o nitrito a gás nitrogênio, tem-se a chamada desnitrificação pela via curta (Equação 3.4). A remoção de nitrogênio por via curta é uma alternativa para reduzir gastos associados à operação desses sistemas. Além de consumir apenas o oxigênio necessário para oxidação até nitrito, são necessários 60% da matéria orgânica como doadora de elétrons em relação à desnitrificação via nitrato.

A remoção biológica de nitrogênio também pode ocorrer via processo ANAMMOX (Anaerobic Ammonia Oxidation) (Equação 3.5). Neste processo, a amônia presente no meio líquido é oxidada utilizando nitrito como receptor final de elétrons. Este processo tem como principal vantagem a não necessidade da adição de uma fonte de carbono exógena para a redução do nitrito. Porém, o metabolismo desses organismos é lento, com um tempo de duplicação estimado de 11 dias (Strous *et al.* 1998). As equações 3.6 a 3.9 são referentes à desnitrificação autotrófica do nitrito e nitrato. Nestes processos, os microrganismos utilizam compostos reduzidos de enxofre como doadores de elétrons para reduzir $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$ a N_2 . Pelo balanço de massa, 1 mg de $N-NO_3^-$ reduzido a N_2 consome 5,71 e 1,42 mg de S^{-2} na oxidação a enxofre elementar e SO_4^{2-} , respectivamente.

3.4 SISTEMAS CONVENCIONAIS DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

Os sistemas convencionais de remoção de nitrogênio são baseados nas etapas de nitrificação e desnitrificação. Nesses sistemas, estas etapas ocorrem em unidades distintas e a biomassa responsável pelo tratamento da água residuária encontra-se aglomerada em flocos, que são mantidos em suspensão por meio de agitadores ou aeradores. A separação da biomassa do efluente tratado e sua manutenção no sistema é obtida por meio de unidades subsequentes de separação.

As unidades de desnitrificação (anóxica) e de nitrificação (aeróbia) podem ser dispostas de diferentes formas, como apresenta a Figura 3.5. Quando a primeira unidade do tratamento é a câmara anóxica (pré-desnitrificação), é necessário que haja a recirculação do efluente a partir do tanque aerado. Na zona anóxica, a recirculação promove o aporte de compostos oxidados de nitrogênio (nitrito e nitrato) advindos do efluente do tanque aerado, e a matéria orgânica necessária para a desnitrificação advém do efluente sem tratamento. Porém, esta mesma recirculação limita a eficiência do sistema. Para uma razão de recirculação igual a 3, por exemplo, o máximo de remoção teórica que se pode alcançar é de 80%.

Nos casos em que a primeira unidade é o tanque aerado (pós-desnitrificação), a zona anóxica recebe o efluente nitrificado, porém estão ausentes a fonte de carbono orgânica. Nestes casos, tempos maiores de retenção hidráulico podem estimular a desnitrificação tendo como fonte de carbono os próprios microrganismos (respiração endógena), já que as taxas de desnitrificação neste caso são lentas comparadas à prédesnitrificação (von Sperling 2007). Em alguns casos, fonte de carbono exógena pode ser adicionada (são comumente utilizados metanol e etanol). Esta fonte de carbono deve ser adicionada o mais próximo possível da estequiometria, para que não haja desperdício da mesma. O último tanque aeróbio existe para garantir que não há excedente de fonte de carbono orgânica no efluente.



Figura 3.5 – Fluxogramas de sistemas contínuos convencionais de remoção de nitrogênio.

Fonte: Modificado de Von Sperling (2007)

O sistema Bardenpho de 4 estágios combina as duas estratégias mencionadas anteriormente. A primeira câmara anóxica recebe os compostos de nitrogênio oxidados advindos da câmara aeróbia e a fonte de carbono própria da água residuária. A segunda câmara anóxica é responsável por desnitrificar a parcela dos compostos oxidados de nitrogênio que não retornaram para a primeira câmara. Neste caso, pode haver economia da fonte de carbono exógena. E, mais uma vez, o último tanque aeróbio existe para garantir que não haja excedente de fonte de carbono orgânica no efluente.

Os sistemas convencionais necessitam de diversas unidades de tratamento e apresentam complexidade operacional, devendo-se controlar, nestes sistemas, a taxa de
recirculação, a dosagem de carbono exógeno e a alcalinidade para se atingirem eficiências de remoção elevadas.

3.5 NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS (NDS)

O processo de NDS ocorre quando as reações de nitrificação e desnitrificação acontecem em uma mesma unidade operacional. Existem algumas vantagens dos sistemas que operam com NDS em relação aos sistemas de remoção de nitrogênio convencionais como: menos unidades de tratamento; as condições de operação são mantidas constantes sem precisar de equipamentos de monitoramento e de controle entre a zona aerada e a zona anóxica; redução dos custos operacionais; e menor demanda de oxigênio e de alcalinidade (do Canto *et al*, 2008; Münch *et al*, 1996).

A NDS é possível em baixas concentrações de oxigênio dissolvido. O processo fundamenta-se na formação de um gradiente de concentração de oxigênio dissolvido (OD). O gradiente ocorre devido à limitação da difusão do oxigênio em um floco de lodo ou biofilme. Assim, os microrganismos nitrificantes se desenvolvem nas regiões externas do biofilme ou floco, e os microrganismos desnitrificantes em regiões internas, onde há menor concentração de OD. Há, ainda, relatos da existência de bactérias desnitrificantes aeróbias, bem como de nitrificantes heterotróficas em sistemas com NDS (Münch *et al*, 1996).



Figura 3.6 – Gradientes de oxigênio e compostos nitrogenados em biofilme ou grânulo aeróbio-anóxico

Fonte: Modificado de He et al. (2009)

A formação desse tipo de biofilme em espuma de poliuretano é reportada em vários estudos. Nocko (2008) avaliou dois diferentes tipos de material suporte em reator de leito móvel sob aeração intermitente: espuma de poliuretano e anéis de polietileno de baixa densidade. O reator com anéis plásticos apresentou baixo desempenho devido à dificuldade de manter a biomassa aderida, enquanto que o reator contendo espuma de poliuretano mostrou-se adequado para a remoção de nitrogênio concomitantemente com a remoção de matéria orgânica. Outro ponto central da pesquisa de Nocko (2008) diz respeito às necessidades nutricionais das bactérias nitrificantes. Constatou-se que o processo de nitrificação só se tornou estável após a adição de solução suplementar de nutrientes à água residuária sintética estudada, que simulava o efluente condensado remanescente da produção do açúcar de beterraba.

A Tabela 3.4 apresenta um resumo dos valores de parâmetros encontrados na literatura, onde foram utilizados biofilme em espuma de poliuretano para a remoção de nitrogênio pela via de NDS.

Tipo de reator	Água residuária	TDH (horas)	DQO afluente (mg.L ⁻¹)	NTK afluente (mg.L ⁻¹)	Relação C/N ¹	Aeração (Aerado / Não aerado)	OD durante a fase aerada (mg.L ⁻¹)	Eficiência de remoção de DQO	Eficiência de Oxidação da NH4 ⁺	Eficiência de Remoção de Nitrogênio Total	Referência
SBR	Substrato Sintético	Tempo de ciclo 8h	110	52,0	2	2 h/2 h – 1 h/2.5 h	2,0	90%	97,2%	80,0%	do Canto <i>et al</i> . (2008)
Reator de Leito móvel	Substrato Sintético ²	14,4	400	90 - 110	4	2 h / 1 h	2,5	> 85%	100,0%	50-60%	Nocko (2008)
RLEAI	Substrato sintético ³	12	364,0	26	14,5	2h / 1h	2,0-3,5	89%	88%	82%	Moura <i>et al.</i> (2012)
RLEAI	Efluente de UASB	24	139	169,0	0,82	1 h/ 2h	2,6	> 88%	>90%	62%	Barana <i>et al.</i> (2013)
RLEAI	Efluente de UASB	12	152,83	34,5	4,42	1h / 2h	4,0	87%	77%	65%	Gadelha (2013)
RLEAI	Substrato sintético	11	489	179,4	2,9	2h / 1h	2-3,5	97%	96,7%	84,3%	Santos (2014)
RLEAI	Esgoto sanitário	8	455	37,3	12,1	2h / 1h	2-3,5	90%	83%	80%	Moura (2014)
MBSBR	Substrato Sintético	Tempo de reação 12h	200	48	4	1h / 1h	7	87	100%	57%	Lim <i>et al.</i> (2012)

Tabela 3.4 - Resumo dos resultados obtidos na literatura para NDS com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano

¹ Relação C/N descrita em termos de DQO (filtrada) e NTK. ²Simulando água residuária industrial condensada remanescente da produção do açúcar de beterraba. ³ Simulando esgoto Sanitário

SBR – Sequencial Batch Reactor (Reator de Bateladas Sequenciais)

RLEAI – Reator de leito estruturado e aeração intermitente

MBSBR - Moving bed sequencing batch reactor (Reator de bateladas sequenciais e leito móvel)

O inóculo utilizado pode favorecer o crescimento das comunidades de bactérias de interesse para o processo. No trabalho de do Canto *et al.* (2008), foram testados dois tipos de lodo: o primeiro de reator anaeróbio e o segundo de sistema de lodos ativados. A presença de lodo aeróbio foi essencial para o desenvolvimento do processo de NDS, uma vez que, com o lodo anaeróbio, não ocorreu a nitrificação durante o período de operação do reator. Santos (2014) diminuiu o tempo de adaptação da biomassa necessário para que ocorresse a nitrificação de 35 e 45 dias, obtidos por Moura (2011) e Gadelha (2013) respectivamente, para 9 dias utilizando uma mistura 50% de biomassa aeróbia nitrificante e 50% de biomassa anaeróbia ao invés de utilizar somente biomassa anaeróbia.

Em relação aos tempos de detenção hidráulica (TDH) necessários para a NDS, o trabalho de Moura *et al.* (2012) avaliou os valores de TDH de 12, 10 e 8 horas, com períodos de aeração intermitente (2 horas com aeração e 1 hora sem aeração). O sistema operado com TDH de 12 horas atingiu eficiências de 89% de remoção de DQO e 82% de nitrogênio total. Para TDH inferiores a 12 horas, a remoção de matéria orgânica se manteve superior a 85%, porém, a remoção de nitrogênio caiu para 45% em TDH de 10 horas e para 49% em TDH de 8 horas. A redução da remoção de nitrogênio total é atribuída ao aumento da carga orgânica aplicada, a qual aumentou a demanda de oxigênio por parte dos microrganismos heterotróficos e afetou a comunidade de microrganismos nitrificantes autotróficos.

O controle da quantidade disponível de oxigênio é outro fator importante no processo de NDS. Altas concentrações de OD inibem a atividade das comunidades desnitrificantes, enquanto que baixas concentrações impedem o processo de nitrificação. Nesse sentido, diversas estratégias de aeração foram testadas por do Canto *et al.* (2008). Os melhores resultados foram obtidos com períodos alternados com e sem aeração, mantendo a concentração de oxigênio dissolvido em 2,0 mg L⁻¹ na fase de aeração. Barana *et al.* (2013) também variaram os intervalos de tempos de aeração. A eficiência de remoção de nitrogênio aumentou à medida em que se diminuía o tempo de aeração e aumentava-se o tempo sem aeração. Altas concentrações de OD fizeram com que as bactérias heterotróficas desnitrificantes passassem a usar oxigênio livre em vez de nitrato como receptor de elétrons, inibindo assim a desnitrificação. Problemas de transferência de oxigênio para a nitrificação foram relatados no estudo de Santos (2014), devido ao acúmulo de biomassa em suspensão. A eficiência de remoção de nitrogênio total caiu de 70% para 37% , mas aumentou novamente depois da adoção de

Além do oxigênio necessário para a nitrificação, é necessário o controle do substrato orgânico biodegradável requerido para o fornecimento dos elétrons para redução do nitrato. Barana *et al.* (2013) obtiveram uma boa eficiência de oxidação da amônia com tempos de aeração de 1 hora para 2 horas sem aeração com relação C/N de 0,82, porém, a remoção de N-Total foi de 62%. A baixa eficiência de remoção de N-total pode ter ocorrido devido ao baixo desempenho do reator na fase anóxica. Com baixa carga orgânica afluente, o oxigênio está disponível para a nitrificação, enquanto que, na fase anóxica, há pouca disponibilidade de doadores de elétrons de fonte orgânica.

de OD foi elevada (5 mg. L^{-1}), houve acúmulo de nitrato no sistema.

Santos (2014) verificou a potencialidade da remoção concomitante de matéria carbonácea e nitrogenada, em sistema alimentado com água residuária sintética, submetido a relações C/N de 9,7, de 7,6 e de 2,9, TDH de 11,2 horas, e aeração intermitente de 2 horas com aeração e 1 hora sem aeração. A eficiência média de remoção de DQO manteve-se acima de 90% ao longo de todo o período experimental. A eficiência máxima de remoção de N-total foi de 84,6%. A eficiência média de remoção de nitrogênio total e a carga de nitrogênio removida foram incrementadas à medida que a relação C/N foi reduzida. A manutenção da desnitrificação sob limitação da disponibilidade de doadores de elétrons possibilitou identificar o estabelecimento do processo ANAMMOX como via complementar de remoção de nitrogênio em condições de baixa relação C/N. Neste processo, o N-NH4⁺ é convertido a N₂ em condições estritamente anóxicas, utilizando N-NO₂⁻ como aceptor de elétrons. Barana *et al.* (2013) também verificaram que a desnitrificação heterotrófica foi limitada pela quantidade de DQO disponível e levantou-se a hipótese da ocorrência do processo ANAMMOX. A coexistência de desnitrificação biológica e ANAMMOX é tecnicamente viável e economicamente favorável, quando o efluente contém amônia e carbono orgânico (Kumar e Lin 2010).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 **Reatores**

O sistema foi composto por dois reatores em série: UASB seguido de reator de leito estruturado e aeração intermitente (RLEAI). O reator UASB possuía forma prismática, com altura total de 70 cm e volume total de 11,20 L. Este reator recebia o esgoto sanitário disponível na área 2 da USP de São Carlos, proveniente da comunidade no entorno do Campus. O efluente do reator UASB era então encaminhado para o RLEAI, em fluxo ascendente. O RLEAI possuía forma cilíndrica, com diâmetro interno de 14 cm, altura de 90 cm e 11,0 L de volume total. O leito estruturado do RLEAI era constituído de espuma de poliuretano em formato cilíndrico com 3 cm de diâmetro, altura de 70 cm. A espuma foi fixada em hastes de PVC no interior do reator; seu volume útil e porosidade após a inserção do leito foi de 9,6 L e 87,5% respectivamente (Figura 4.1)

O UASB mantido em operação com uma vazão média de 1,10 L.h⁻¹, resultando em um TDH médio de 9 horas, enquanto que a vazão média do RLEAI foi de 0,75 L.h⁻¹ obtendo TDH de aproximadamente 12 horas. Um recipiente para regularização de vazão foi necessário para que o efluente do UASB estivesse sempre disponível. O RLEAI tinha uma bomba de recirculação com vazão de 2,25 L.h⁻¹ (Qr/Q=3), valor reportado por Moura *et al* (2014), que utilizarameste mesmo reator, como suficiente para garantir que o reator tivesse comportamento hidrodinâmico similar a 2 reatores de mistura completa em série.

A aeração era realizada pela injeção de ar vinda de um compressor acoplado a uma pedra porosa e a um temporizador. A pedra porosa permitia distribuir o fluxo de gás no leito e facilitar a transferência de massa. A programação do temporizador permitiu a programação de diferentes tempos de aeração, conforme descrito no procedimento experimental (item 4.4).

A aeração intermitente foi adotada para estimular tanto a nitrificação quanto a desnitrificação. O leito fixo estruturado facilita o escoamento e permite espaçamento entre as peças do meio suporte para que tanto os compostos nitrogenados, quanto o oxigênio, tenham acesso rápido à superfície do biofilme.

A Figura 4.1 apresenta um desenho esquemático do sistema utilizado e a Figura 4.2 mostra os reatores instalados no laboratório antes da inoculação. Destaca-se, na

Figura 4.2, o espaçamento da grade superior do reator por onde era inserida o oxímetro para a medição de OD. Os reatores foram mantidos em câmara escura para evitar proliferação de algas e foram instalados termostatos para garantir que a temperatura não fosse inferior a 25 °C.



Figura 4.1 – Esquema do aparato experimental

Figura 4.2 – a) Reator UASB (Esquerda) seguido de RLEAI (Direita) b) Distribuição do leito estruturado, vista superior do RLEAI



4.2 ESGOTO SANITÁRIO

O esgoto sanitário utilizado neste estudo foi coletado a partir de interceptor proveniente prioritariamente dos bairros circunvizinhos ao Laboratório de Processos Biológicos da Escola de Engenharia de São Carlos–EESC/USP. As características médias do esgoto bruto coletado estão representadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características médias do esgoto sanitário

Componente	Concentração (mg.L ⁻¹)
DQO	493 ± 154
Alcalinidade (como CaCO ₃)	$177,4 \pm 41,5$
pH	7,0
NTK	45 ± 13
$N-NH_4^+$	$31,9 \pm 10,6$
N-NO ₂ ⁻	$0,4\pm0,8$
N-NO ₃ ⁻	$0,5\pm1,3$
$P-PO_4^{-3}$	$4,0\pm2,1$
Sólidos Totais	574 ± 130

Fonte: Caracterização realizada por Moura (2014)

O esgoto foi coletado a partir de um poço anexo ao interceptor (Figura 4.3-a). Neste poço há um cesto para coletar os sólidos grosseiros e uma bomba submersa que recalca o esgoto até uma caixa d'agua elevada adjacente ao laboratório (Figura 4.3-b). Esta caixa d'água permitiu esgoto sempre disponível para os reatores e desempenha a função de um decantador primário, necessário para que não houvesse o entupimento das canalizações de alimentação do reator UASB. Limpezas semanais foram realizadas para a retirar os sólidos grosseiros presentes no cesto e de sólidos sedimentáveis presentes na caixa d'agua. Figura 4.3 – Infraestrutura de captação de esgoto sanitário a) poço de esgoto, cesto de retenção de sólidos grosseiros e bomba submersa b) caixa d'água utilizada como reservatório de esgoto



4.3 INÓCULOS

O reator UASB foi inoculado com lodo anaeróbio da estação de tratamento de águas residuárias da Avícola Dacar, localizada no município de Tietê, estado de São Paulo. O RLEAI foi inoculado segundo a metodologia de Santos (2014), com uma mistura de lodo biológico anaeróbio da estação de tratamento de águas residuárias da Avícola Dacar e lodo proveniente de um sistema de lodos ativados com atividade nitrificante, da estação de tratamento de águas residuárias da Volkswagen (São Carlos/SP). O lodo foi imobilizado nas estruturas de espuma, segundo a metodologia proposta por Zaiat *et al.* (1994). As estruturas cilíndricas de espuma de lodos de maneira a garantir o contato de todo o meio suporte. Após um período de 2 horas, retirou-se o excesso de lodo dos cilindros de espuma, inserindo-os no reator.

4.4 **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

O RLEAI foi mantido em operação com diferentes tempos de aeração e não aeração. As mudanças operacionais ocorreram no intuito de melhorar a qualidade do efluente em termos de remoção de DQO e N-total. A Tabela 4.2 mostra as diferentes fases de operação e suas condições operacionais em ordem cronológica.

Períodos de aeração intermitente	Duração
(aerado / não aerado)	(dias)
1 h /1 h -a	40
1 h /1 h -b	34
Aeração contínua	24
2 h / 1 h	29
1 h / 1 h -c	21
0,75 h / 1,25 h	28
1 h / 2 h	40
1 h / 2 h – SR*	40
1 h / 3 h	42

Tabela 4.2 – Condições de tempo de aeração e não aeração testados em ordem cronológica

*SR- Sem recirculação

A condição de tempo 1h de aeração seguida de 1h de não aeração apresentou três fases de estabilidade distintas denominadas "a", "b" e "c". As fases "a" e "b" ocorreram após a inoculação do reator, sem que a etapa nitrificante tivesse se estabelecido completamente; a fase "c" ocorreu após o estabelecimento da nitrificação na condição de aeração contínua. A condição de tempo 1h de aeração seguida de 2h de não aeração também teve uma fase em que a recirculação do reator foi desligada. A este período deu-se a denominação "1 h / 2 h – SR".

4.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises de N-amoniacal, N-nitrito, N-nitrato, pH e alcalinidade foram realizadas de duas a três vezes por semana, em amostras previamente filtradas em membrana de fibra de vidro $(1,2 \,\mu\text{m})$. As análises de NTK e DQO foram realizadas sem a filtração. Sólidos totais, sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis foram monitorados uma vez a cada 15 dias (Tabela 4.3). As análises foram efetuadas para o reservatório de regularização de vazão e o efluente do RLEAI. As análises de sólidos e DQO também foram realizadas em amostras de esgoto sanitário na saída da caixa d'água afluente ao UASB. Para obtenção do perfil temporal as amostras foram retiradas do efluente do RLEAI durante o ciclo de aeração e não aeração em intervalos de meia hora.

Parâmetro	Método	Periodicidade	Referencia
pH	Potenciométrico	2 a 3 vezes por semana	
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	Titulométrico	2 a 3 vezes por semana	Dilallo (1961) modificado por Ripley <i>et al.</i> (1986)
NTK	Kjeldahl	2 vezes por semana	APHA (2005)
N-NH4 ⁺ (mg. N.L ⁻¹)	Cromatografia iónica	2 a 3 vezes por semana	
N-NO2 ⁻ (mg. N.L ⁻¹)	Cromatografia iónica	2 a 3 vezes por semana	
N-NO3 ⁻ (mg. N.L ⁻¹)	Cromatografia iónica	2 a 3 vezes por semana	
DQO	Colorimétrico	2 a 3 vezes por semana	APHA (2005)
Sólidos Suspensos Totais	Gravimétrico	1 vez a cada 15 dias	APHA (2005)
Sólidos Suspensos Fixos	Gravimétrico	1 vez a cada 15 dias	APHA (2005)
Sólidos Suspensos Voláteis	Gravimétrico	1 vez a cada 15 dias	APHA (2005)
Oxigênio Dissolvido	Luminescência	2 a 3 vezes por semana	-

Tabela 4.3 – Análises Físico Químicas

O oxigênio dissolvido no meio líquido do reator foi monitorado com sonda de medidor por luminescência Hach, modelo LDO HQ10 que foi inserida no interior do reator, a medida foi efetuada no centro do reator no instante em se interrompia o ciclo de aeração. As análises de nitrato (NO₃⁻), nitrito (NO₂⁻) e amônia (NH₄⁺) foram realizadas em cromatógrafo de íons Dionex (modelo ICS 5000®), equipado com detector de condutividade e duas colunas diferentes (colunas IonPac® AG23 Anion-Exchange Column e IonPac® CG12A Cation-Exchange Column), operando à temperatura de 30°C. O fluxo adotado foi de 1,0 mL.min⁻¹ e a fase móvel para determinação dos ânions foi solução de carbonato de cálcio e bicarbonato de cálcio (4,5 e 0,8 mM, respectivamente). Para determinação do N-amoniacal utilizou-se solução de ácido sulfúrico concentrado (40 mM) como fase móvel.

4.6 ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS

Foram realizados ensaios em batelada com o objetivo de determinar as velocidades específicas de nitrificação e desnitrificação. Para estes ensaios, foram preparados meios sintéticos com diferentes fontes de nitrogênio, carbono e condições de aeração, como mostra a Tabela 4.4.

1	3	3	
Ensaio	Fonte de N	Fonte de Carbono	Aeração
Nitrificação via NU .+	Cloreto de amônio	Sem fonte de carbono	Contínua
INITITICAÇÃO VIA INFIA	(15,1 mg N.L ⁻¹)	orgânica	Continua
Nitrifico cão rio NO -	Nitrito de Sódio	Sem fonte de carbono	Contínuo
Nitrificação via NO2	(30,6 mg N.L ⁻¹)	orgânica	Continua
Domitrifico cão via NO -	Nitrato de Sódio	Acetato de sódio	C
Desnitrificação via NO3	(29,5 mg N.L ⁻¹)	(1.500 mg DQO.L ⁻¹)	Sem aeração
Desside ifference and the NO -	Nitrito de Sódio	Acetato de sódio	Com Aono cio
Desnitrificação via NO2 ⁻	(28,4 mg N.L ⁻¹)	(1.500 mg DQO.L ⁻¹)	Sem Aeraçao

Tabela 4.4 – Fontes de nitrogênio e carbono utilizadas para os ensaios de determinação das velocidades específicas de nitrificação e desnitrificação

Além das fontes de nitrogênio e carbono, foram adicionados, ao meio, soluções de sais, micronutrientes e vitaminas (Tabela 4.5). As soluções visam atender aos requerimentos nutricionais dos microrganismos.

Componente	Concentração (g.L ⁻¹)
Bicarbonato de sódio	1.0
Solução de Sais	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Cloreto de sódio (NaCl)	100
Cloreto de Cálcio (CaCl ₂ ·2H ₂ O)	2,8
Cloreto de Magnésio (MgCl ₂ ·6H ₂ O)	1,2
Solução de micronutrientes (Torres, 1992) (Adicion	ado 1 mL por litro de meio)
Ácido Nitrilotriacético (NTA)	12,8
FeCl ₃ . 6H ₂ O	1,35
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,10
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,024
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,10
ZnCl ₂ anidro	0,10
CuCl ₂ .2H ₂ O	0,025
H ₃ BO ₃	0,010
Molibdato de sódio. H ₂ O	0,024
NaCl	1,0
$Na_2SeO_3.5H_2O$	0,026
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,12
Solução de Vitaminas (Touzel e Albagnac, 1983)	
Biotina	0,009
Ácido Fólico	0,009
Tiamina	0,023
Riboflavina	0,023
Ácido Nicotínico	0,023
Pantotenato de Cálcio	0,023
Piridoxina	0,046
Vitamina B12	0,0005
Ácido Lipóico	0,023
Ácido p-aminobenzóico	0,023

Tabela 4.5 - Composição do meio sintético utilizado nos ensaios em batelada

Os ensaios foram realizados em frasco Duran® de 250 mL e volume reacional de 200 mL. Nos ensaios de desnitrificação, foi fluxonado previamente nitrogênio gasoso no meio para garantir condições anóxicas. Nos testes de nitrificação ar foi fluxonado continuamente no frasco a partir de um compressor para garantir excesso de oxigênio dissolvido para a nitrificação. A biomassa utilizada nestes ensaios foi retirada do reator na etapa de operação com tempos de aeração/não aeração de 1h/3h. Essa biomassa foi retirada realizando um corte da espuma, conforme mostram as Figuras Figura 4.4 e 4.5. Em cada frasco Duran, foram adicionados o equivalente a 3cm de espuma de poliuretano. Ao final dos ensaios, a espuma foi lavada em água destilada e centrifugada para as análises de sólidos.



Figura 4.4 - Esquema de corte da espuma para ensaios em batelada.

Fonte: Moura (2011)



Figura 4.5 - Corte realizado na espuma para os ensaios cinéticos

4.7 MONITORAMENTO DO REATOR

Em cada condição operacional, a partir das análises elaboradas, foi possível calcular as eficiências de oxidação do NTK e da remoção de N-total. Para estes cálculos, foram utilizadas as equações 4.1 e 4.2, respectivamente. Também foram monitoradas as eficiências de remoção de DQO, alcalinidade e pH.

$$Ef. Ox. NTK = \frac{NTK_{af} - NTK_{ef}}{NTK_{af}} \cdot 100$$
Equação 4.1
$$\left(NTK_{af} + N - NO_{a} + N - NO_{a}\right) = \left(NTK_{af} + N - NO_{a} + N - NO_{a}\right)$$

$$Ef.Rem.N = \frac{\left(NTK_{af} + N - NO_{2af} + N - NO_{3af}\right) - \left(NTK_{ef} + N - NO_{2ef} + N - NO_{3ef}\right)}{\left(NTK_{af} + N - NO_{2af} + N - NO_{3af}\right)} \cdot 100 \quad \text{Equação.4.2}$$

Nas quais:

Ef. Ox. N - amoniacal - Eficiência de oxidação de Nitrogênio Amoniacal [%] $<math>NTK_{af}$ - Concentração afluente de NTK [mg.L⁻¹] NTK_{ef} - Concentração efluente de NTK [mg.L⁻¹] Ef. Rem. N - Eficiência de remoção de nitrogênio total [%] $N - NO_{2af}$ - Concentração afluente de nitrogênio na forma de nitrito [mg.L⁻¹] $N - NO_{2ef}$ - Concentração efluente de nitrogênio na forma de nitrito [mg.L⁻¹] $N - NO_{3af}$ - Concentração afluente de nitrogênio na forma de nitrito [mg.L⁻¹] $N - NO_{3ef}$ - Concentração afluente de nitrogênio na forma de nitrato [mg.L⁻¹] $N - NO_{3ef}$ - Concentração efluente de nitrogênio na forma de nitrato [mg.L⁻¹] $N - NO_{3ef}$ - Concentração efluente de nitrogênio na forma de nitrato [mg.L⁻¹] $N - NO_{3ef}$ - Concentração efluente de nitrogênio na forma de nitrato [mg.L⁻¹] $N - NO_{3ef}$ - Concentração efluente de nitrogênio na forma de nitrato [mg.L⁻¹] $N - NO_{3ef}$ - Concentração efluente de nitrogênio na forma de nitrato [mg.L⁻¹] $N - NO_{3ef}$ - Concentração efluente de nitrogênio na forma de nitrato [mg.L⁻¹] $N - NO_{3ef}$ - Concentração efluente de nitrogênio na forma de nitrato [mg.L⁻¹] $N - NO_{3ef}$ - Concentração efluente de nitrogênio na forma de nitrato [mg.L⁻¹]

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo de todo o período experimental em relação a remoção de matéria orgânica. A Figura 5.1 apresenta os resultados das análises de DQO das amostras coletadas durante a operação do reator e a eficiência global do sistema (UASB + RLEAI) quanto à remoção de DQO para o tratamento de esgoto sanitário.



Figura 5.1 – Concentração de DQO bruta nos pontos de amostragem e eficiência global de remoção de DQO

O sistema se mostrou estável quanto à remoção de DQO. O efluente do UASB se manteve na faixa de 85 a 150 mg.L⁻¹, mesmo com as grandes variações da concentração do esgoto entre o 100° e 180° dias de operação. A Tabela 5.1 e apresenta os valores das médias de DQO, em cada uma das fases, para o esgoto, efluente do UASB e efluente do RLEAI.

Tempo de aeração (aerado / não aerado)	Esgoto		Efluente UAS	SB	Efluente	e RLE	EAI
1h/1h-a	$270,4 \pm 125$	(8)	117,0 ± 21	(9)	26,4 ±	8	(9)
1h/1h-b	331,7 ± 93	(10)	$149,4 \pm 43$	(10)	42,8 ±	40	(10)
Aeração Contínua	$285,4 \pm 77$	(10)	$137,7 \pm 31$	(9)	36,9 ±	11	(9)
2h/1h	444,9 ± 272	(9)	$128,2 \pm 24$	(9)	41,7 ±	16	(9)
1h/1h-c	$533,5 \pm 120$	(8)	$147,1~\pm~36$	(7)	46,6 ±	19	(7)
0,75h/1,25 h	625,4 ± 231	(10)	$108,4 \pm 29$	(10)	23,3 \pm	9	(10)
1 h/2h	$201,2 \pm 52$	(11)	$120,4 \pm 24$	(10)	35,9 ±	20	(10)
1h/2h SR	$182,3 \pm 91$	(11)	91,2 \pm 22	(11)	46,5 \pm	21	(11)
1h/3h	$162,7 \pm 48$	(6)	85,8 ± 28	(6)	42,3 ±	13	(6)

Tabela 5.1 – Médias de concentração de matéria orgânica em termos de DQO (mg.L⁻¹) em cada fase de operação

Os valores representam a média $e \pm o$ desvio padrão (nº de amostras)

A Figura 5.2 apresenta o gráfico em box-plot das concentrações de DQO afluente e efluente ao RLEAI.

Figura 5.2 - Concentração de matéria orgânica em termos de DQO $(mg.L^{-1})$ afluente e efluente ao RLEAI em cada fase de operação.



A Tabela 5.2 mostra os resultados de eficiência de remoção de DQO e apresenta a média da concentração que foi removida no pós-tratamento.

Tempo de aeração (aerado / não aerado)	Concentração Removida no RLEAI (mgDQO.L ⁻¹)	Eficiência RLEAI	Eficiência Global (UASB + RLEAI)		
1h/1h-a	90,6 ± 24 (9)	$77\% \pm 8\%$ (9)	$90\% \pm 5\%$ (9)		
1h/1h-b	$106,7 \pm 25$ (10)) 76% \pm 20% (10)	$87\% \pm 10\%$ (10)		
Aeração Contínua	$100,8 \pm 37$ (9)	$65\% \pm 21\%$ (10)	87% ± 3% (10)		
2h/1h	$86,6 \pm 22$ (9)	$66\% \pm 11\%$ (10)	$87\% \pm 7\%$ (10)		
1h/1h	$100,5 \pm 25$ (7)) 66% ± 11% (8)	91% ± 3% (8)		
0,75h/1,25 h	$85,2 \pm 29$ (10)	$78\% \pm 9\%$ (10)	$96\% \pm 2\%$ (10)		
1 h/2h	$84,6 \pm 17$ (10)) $71\% \pm 15\%$ (11)	$82\% \pm 10\%$ (11)		
1h/2h SR	44,6 ± 21 (11)	$49\% \pm 18\%$ (11)	$71\% \pm 13\%$ (11)		
1h/3h	43,5 ± 29 (6)	$46\% \pm 22\%$ (6)	73% ± 5% (6)		

Tabela 5.2 – Médias da carga e eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQO em cada fase de operação por fase de operação.

Os valores representam e média ± desvio padrão (nº de amostras)

O sistema obteve alta eficiência durante todas as fases. A queda nos valores de eficiência nas fases 1h/2h, 1h/2h-SR e 1h/3h foi devida à baixa concentração afluente. Nestas fases de operação, o esgoto recebeu contribuição expressiva de águas pluviais e, em alguns momentos, o afluente do UASB chegou a concentrações inferiores a 200 mg.L⁻¹. No entanto, durante todas as fases operacionais, as médias da concentração de matéria orgânica no efluente do sistema ficou na faixa de 26 a 42 mg.L⁻¹.

No trabalho de Moura (2014), o RLEAI recebeu diretamente esgoto sanitário e gerou efluente com DQO na faixa de 37 a 53 mg.L⁻¹, em todas as condições operacionais testadas. O reator chegou a ser operado em tempos de detenção hidráulica menores do que o deste trabalho (8 horas) e tempos de aeração maiores, de 2h/1h e 3h/1h. Barana *et al.* (2013) também obtiveram efluente com concentrações de DQO ente 24 e 69 mg.L⁻¹, operando este sistema como pós-tratamento de efluente de UASB tratando água residuária de abatedouro de aves.

Concentrações de DQO semelhantes foram reportadas em trabalhos que utilizaram água residuária sintética. Santos *et al.* (2016) obtiveram DQO efluente de 13 a 45 mg.L⁻¹ com diferentes relações C/N, variando de 2,9 a 9,7, com DQO afluente média em torno de 500 mg.L⁻¹ à base de peptona de carne e sacarose. Moura *et al.* (2012), também com efluente sintético, a fim de simular esgoto sanitário, à base de

extrato de carne, sacarose amido e celulose, obtiveram concentrações de 39 a 43 mg.L⁻¹, em tempos de detenção hidráulica de 8 a 12 horas.

O RLEAI se mostrou eficiente e estável quanto à remoção de matéria orgânica em diversos trabalhos. Neste sistema, a matéria orgânica pode ser removida pela respiração aeróbia na fase aerada ou pela desnitrificação heterotrófica na fase anóxica. É de interesse que a matéria orgânica seja fonte de elétrons para a desnitrificação para que haja a remoção de nitrogênio. Tempos de aeração maiores podem favorecer a respiração aeróbia. Para esta análise, serão apresentados os resultados dos compostos de nitrogênio.

5.2 COMPOSTOS DE NITROGÊNIO

A Figura 5.3 mostra as concentrações de compostos de nitrogênio obtidas ao longo de todo o período experimental no efluente e afluente do RLEAI. O N-Total afluente é composto, em média, por 81,1%N-NH₄⁺, 17,4% N-org e o restante N-NO₃⁻ e N-NO₂⁻.

Figura 5.3 – Compostos nitrogenados presentes no afluente e no efluente do RLEAI durante as fases experimentais



Optou-se por iniciar a operação do reator com aeração intermitente de 1h/1h (período aerado/não aerado). Ao adotar essa estratégia, buscou-se limitar a disponibilidade de oxigênio no reator. Segundo Hanaki *et al.* (1990), quando a concentração de OD é limitada, as bactérias oxidadoras de nitrito sofrem influência negativa, enquanto as oxidadoras de amônia não sofrem tanta influência. Isso pode ocasionar o acúmulo de nitrito em sistemas que trabalham com nitrificação em baixas concentrações de OD. Este acúmulo foi observado na fase 1h/1h – a, concentrações de até 12,20 mg N-NO₂⁻.L⁻¹ foram detectadas no efluente. O estabelecimento da nitrificação até nitrito era desejado neste período de adaptação do reator para que houvesse menor requerimento de doadores de elétrons para a posterior desnitrificação, uma vez que o afluente do RLEAI, como discutido no item anterior, possui baixa concentração de matéria orgânica em relação à concentração de compostos de nitrogênio (relação C/N de 3,04).

As fases 1h/1h-a e 1h/1h-b possuem a mesma condição operacional. Esta condição foi separada em duas fases de estabilidade, quanto as características do efleunte. Até o 40° dia de operação, foi detectada a oxidação parcial do nitrogênio amoniacal até nitrito. Esta condição foi mantida com o objetivo de que se estabelecesse a nitrificação até nitrito. Porém, após o 40° dia, houve problemas com o controle da temperatura. O reator atingiu temperaturas menores que 20°C durante a noite nos dias 39° ao 46°. Este distúrbio pode ter ocasionado um impacto na comunidade nitrificante e, mesmo após a instalação dos termostatos no 47° dia de operação, que manteve a temperatura próxima dos 25°C, não se verificou o retorno da nitrificação.

Adotou-se então a estratégia usada por Santos (2014), Moura (2014) e Moura (2011) de estabelecer a nitrificação operando-se o reator sob aeração contínua. Nos trabalhos citados, a aeração contínua foi utilizada até que ocorresse toda a oxidação do NTK ou consumo total de alcalinidade. O reator foi, então, operado nesta condição por 24 dias, quando se obteve, após o 90° dia, concentrações menores que 9,5 mg.L⁻¹ de NTK no efluente e o consumo de 98% da alcalinidade afluente.

Após o estabelecimento da nitrificação, a estratégia adotada foi a de diminuir gradualmente o tempo de aeração a fim de favorecer a desnitrificação e, consequentemente, a remoção do nitrogênio.

A Tabela 5.3 mostra as médias das espécies de nitrogênio analisadas no efluente de cada fase operacional.

Tempo de aeração (aerado / não	N-Total	NTK	N-NO2 ⁻	N-NO3 ⁻	N-total Afluente
aerado)					
1h/1h-a	22 ± 4 (9)	$12,8 \pm 2,7$	(9) $7,3 \pm 3,7$	(9) $1,1 \pm 0,6$ (9)	30,1 ± 4,7 (9)
1h/1h-b	$29 \pm 5 (10)$	$28,3 \pm 5,5$	(10) 0,4 \pm 0,6 ((10) 0,5 ± 0,7 (10)	34,9 ± 5,4 (10)
Aeração Contínua	30 ± 7 (10)	13,6 ± 5,3	(10) 0,1 \pm 0,3 ((10) 17,4 ± 8,4 (10)	36,4 ± 5,5 (10)
2h/1h	29 ± 3 (10)	$6,4 \pm 2,5$	(10) - ± - ((10) 21,7 ± 2,6 (10)	$38,4 \pm 4,8 (10)$
1h/1h	30 ± 4 (8)	$10,3 \pm 7,2$	(7) - ± -	$(8) 20,0 \pm 5,6 (8)$	39,3 ± 5,9 (8)
0,75h/1,25 h	27 ± 2 (10)	9,8 ± 4,0	(9) - ± - ((10) 17,5 \pm 5,7 (10)	38,2 ± 4,0 (9)
1 h/2h	24 ± 4 (11)	$6,1 \pm 2,2$	(11) - ± - ((11) 18,3 ± 2,7 (10)	34,1 ± 5,5 (11)
1h/2h SR	33 ± 9 (11)	$17,0 ~\pm~ 10,7$	(11) - ± - ((11) 16,1 \pm 10,6 (11)	37,1 ± 7,6 (11)
1h/3h	16 ± 7 (8)	12,8 ± 6,4	(8) - ± -	(8) $3,3 \pm 4,7$ (8)	22,4 ± 8,7 (8)

Tabela 5.3 – Concentrações médias de N-total no afluente e de compostos nitrogenados no efluente do RLEAI em cada fase de operação.

Os valores representam a média e \pm o desvio padrão (nº de amostras)

A Figura 5.4 apresenta o gráfico das espécies de nitrogênio em cada fase de operação e porcentagem de remoção de N-total.

Figura 5.4 – Composição média de compostos nitrogenados presentes no efluente do RLEAI e fração de N-total removido.



Nota-se que, após o estabelecimento da nitrificação até nitrato na fase de aeração contínua, o nitrito não foi mais detectado no efluente do sistema. Após a nitrificação ter

se estabelecido no sistema, a desnitrificação não ocorreu conforme o esperado à medida que se aumentou o tempo de não aeração. O limitante para este processo pode ter sido a pouca disponibilidade de doador de elétrons (matéria orgânica) em todas as fases experimentais.

He *et al.* (2009) utilizaram um reator biológico de membrana para o processo de NDS aplicado a água residuária sintética. Nesse trabalho, verificou-se que a remoção de N-total aumentou de 30,33% para 89,90% com a adequação da quantidade de matéria orgânica. Isto ocorreu porque o aumento da carga de matéria orgânica pode fornecer elétrons suficientes para a desnitrificação. Segundo os autores, uma grande quantidade de matéria orgânica é utilizada por bactérias aeróbias heterotróficas durante o processo de difusão para o interior do biofilme, e o restante pode não satisfazer os requisitos para a desnitrificação O mesmo fenômeno pode ter ocorrido no biofilme de espuma de poliuretano do RLEAI.

Decidiu-se então, na fase 1h/2h, desligar a bomba de recirculação e deu-se início à fase 1h/2h-SR (sem recirculação). Esta decisão foi tomada para dar condições hidrodinâmicas mais próximas ao escoamento pistonado. Desta maneira, as concentrações de matéria orgânica no início do reator seriam mais elevadas. Concentrações maiores poderiam favorecer a transferência de massa para o interior do biofilme, na zona anóxica, e, consequentemente, a desnitrificação. Porém o reator se mostrou mais instável durante este período. Moura (2014)realizou ensaios hidrodinâmicos neste reator, para tempo de detenção de 8 horas e sem razão de recirculação, e o reator obteve equivalência a 8 reatores de mistura perfeita em série, pelo modelo descrito por Levenspiel (1999). Porém, vale ressaltar que o ensaio reportado por Moura (2014) foi realizado sem a fase de aeração, quando o reator sofre forte agitação. Esta instabilidade hidrodinâmica pode ter ocasionado a instabilidade na qualidade do efluente.

A última fase de operação (1h/3h) foi o limite que se pode chegar com o tempo de não aeração. Nesta condição, a eficiência da oxidação da amônia (42% \pm 19) foi comprometida pela baixa disponibilidade de oxigênio, e ainda assim houve pequeno acúmulo de nitrato no sistema (3,3 \pm 4,7 mg.L⁻¹).

A Tabela 5.4 apresenta as médias das eficiências de oxidação da amônia e remoção de nitrogênio total observadas em cada fase experimental.

Tempo de aeração (aerado / não aerado)	Eficiência de oxidaçã	o de NTK	Remoção de Nitrog	ênio Total
1h/1h-a	$60\% \pm 4\%$	(8)	$32\% \pm 11\%$	(8)
1h/1h-b	$18\% ~\pm~ 13\%$	(10)	$17\%~\pm~13\%$	(10)
Aeração Contínua	$65\%~\pm~10\%$	(9)	$23\%~\pm~15\%$	(9)
2h/1h	$80\%~\pm~10\%$	(10)	$26\%~\pm~9\%$	(10)
1h/1h	$74\% \pm 16\%$	(7)	$24\%~\pm~10\%$	(8)
0,75h/1,25 h	$68\% ~\pm~ 15\%$	(10)	$28\% \pm 6\%$	(10)
1 h/2h	82% \pm 7%	(10)	$29\%~\pm~10\%$	(11)
1h/2h SR	$59\% \pm 30\%$	(8)	$23\%~\pm~15\%$	(8)
1h/3h	$42\%~\pm~19\%$	(8)	$16\% \pm 17\%$	(8)

Tabela 5.4 – Eficiências de oxidação da amônia e remoção de nitrogênio total por fase experimental.

Os valores representam a média e ± o desvio padrão (nº de amostras)

A Figura 5.5 mostra estes resultados em gráficos de box-plot. Nota-se que, após o estabelecimento da comunidade nitrificante no reator na fase de aeração continua, a oxidação de NTK se manteve entre 74 e 82% e concentração de NTK no afluente de 1,8 a 9,7 mg.L⁻¹ até a fase 1h/2h SR, quando o reator apresentou sinais da instabilidade, e a Fase 1h/3h, onde houve o decaimento das taxas de oxidação de NTK pela falta de oxigênio no sistema.



Figura 5.5 – Eficiência média de oxidação de NTK em cada fase de operação

Apesar de as condições 2h/1h, 1h/1h-c, 0,75h/1,25h e 1h/2h apresentarem eficiência de oxidação de NTK similares, destaca-se a fase 1h/2h, que manteve a eficiência em média de $82\% \pm 7\%$. Como será discutido no próximo item, a alcalinidade pode ter ajudado a manter as altas eficiências de oxidação de NTK.

Figura 5.6 apresenta o gráfico de box-plot em relação a eficiência de remoção de nitrogênio total.



Figura 5.6 – Eficiência média de remoção de N-total em cada fase de operação

A remoção de N-Total foi similar nas fases de aeração contínua, 2h/1h, 1h/1h, 0,75h/1,25h e 1h/2h. Nas fases 1h/1h-b e 1h/3h, a eficiência caiu devido à baixa eficiência de oxidação de NTK. A fase 1h/2h-SR apresentou eficiência similar às fases 2h/1h, 1h/1h, 0,75h/1,25h e 1h/2h, porém, o reator foi mais instável. Observa-se que, no início, quando houve um pequeno acúmulo de nitrito no efluente, a eficiência foi em média de 32%, um pouco acima das demais fases. Neste período, a desnitrificação pode ter ocorrido pela via curta, que exige menor demanda por matéria orgânica.

As baixas eficiências de remoção de nitrogênio e o acúmulo de nitrato apontam para a falta de doadores de elétrons na zona anóxica. A relação C/N deste trabalho ficou na média de 3,03. Barana *et al.* (2013) e Santos *et al.* (2016) obtiveram remoções satisfatórias de nitrogênio total em baixas relações C/N (0,2 e 2,9 respectivamente), mas, em ambos os casos, foi constatada a ocorrência do processo ANAMMOX. Essa

via pode ter sido favorecida pelas altas concentrações de NTK afluente, que apresentaram médias de 169,0 e 179,4 mg.L⁻¹ respectivamente.

5.3 ALCALINIDADE E PH

A Tabela 5.5 mostra as médias para os resultados de alcalinidade e pH efluente do UASB e do RLEAI.

Tempo de aeração (aerado/não aerado)	Alcalinidade Efluente UASB (mgCaCO3.L ⁻¹)	pH Efluente UASB	Alcalinidade Efluente RLEAI (mgCaCO3.L ⁻¹)	pH Efluente RLEAI
1h/1h-a	$160,8 \pm 29,5$	7,2	74,2 ± 29,1	7,3
1h/1h-b	186,1 ± 22,5	7,2	$162,1 \pm 32,7$	7,6
Aeração Contínua	$176,3 \pm 32,4$	7,2	$21,5 \pm 39,3$	6,1
2h/1h	$171,8 \pm 25,1$	7,1	$7,9 \pm 5,6$	5,9
1h/1h	$200,2 ~\pm~ 20,1$	7,2	$21,1 \pm 46,5$	5,7
0,75h/1,25h	$221,3 \pm 32,2$	7,4	43,1 ± 37,9	6,8
1h/2h	$172,9 \pm 20,3$	7,5	$21,3~\pm~7,8$	6,9
1h/2hSR	$169,7 \pm 38,9$	7,3	$77,1 \pm 64,2$	7,2
1h/3h	$156,8 \pm 47,0$	7,2	98,6 ± 51,4	7,5

Tabela 5.5 – Médias de pH e alcalinidade em cada fase de operação

Os valores representam e média ± desvio padrão

O efluente do reator UASB apresentou pouca variação do pH e da alcalinidade, enquanto que a alcalinidade efluente ao RLEAI está diretamente relacionada com a eficiência de oxidação de NTK da respectiva fase, uma vez que para cada 1 mg de N-NH₄⁺ oxidado a nitrito ou nitrato são consumidos 7,14 mg CaCO₃.L⁻¹ de alcalinidade. Por outro lado, no processo de desnitrificação, são gerados 3,57 mg CaCO₃.L⁻¹ para cada 1 mg de N-NO₃⁻ consumido, porém, as taxas de desnitrificação observadas foram baixas. A Tabela 5.6 apresenta o balanço de massa referente ao consumo e geração de alcalinidade de cada fase realizado a partir dos resultados das análises compostos nitrogenados.

Tempo de aeração (aerado / não aerado)	Nitrogênio Nitrificado ¹ (mg.L ⁻¹)	Nitrogênio Amonificado ² (mg.L ⁻¹)	Nitrogênio Desnitrificado ³ (mg.L ⁻¹)	Alcalinidade Total Consumida Teórica* (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Alcalinidade Total Gerada Teórica** (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Alcalinidade Efluente Teórica (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Alcalinidade Efluente (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)
1h/1h-a	17,3	2,5	8,9	123	41	78	$74~\pm~29$
1h/1h-b	6,7	2,8	5,8	48	31	169	162 ± 33
Aeração Contínua	22,8	3,3	5,3	163	31	44	$21 \ \pm \ 39$
2h/1h	32,0	4,6	10,3	229	53	-3	8 ± 6
1h/1h – c	29,0	4,7	9,0	207	49	42	$21 \ \pm \ 47$
0,75h/1,25 h	28,3	7,0	10,8	202	63	82	$43 \ \pm \ 38$
1 h/2h	28,0	8,4	9,7	200	65	38	21 ± 8
1h/2h SR	20,1	3,4	4,0	144	26	53	77 ± 64
1h/3h	9,5	0,0	6,2	68	22	111	$99~\pm~51$

Tabela 5.6 – Balanço de massa referente à alcalinidade consumida e gerada em cada fase.

1 Nitrogênio nitrificado = (NTK afluente - NTK efluente)

2 Nitrogênio amonificado = $[(NTK a fluente - N-NH_4^+ a fluente) - (NTK e fluente - N-NH_4^+ e fluente)]$

3 Nitrogênio desnitrificado = $[N-NO_3^- afluente + (NTK afluente - NTK efluente) - N-NO_3^- efluente]$

*Cada mg de N-NH4⁺ nitrificado gera um consumo de 7,14 mgCaCO3.L⁻¹de alcalinidade

**Cada mg de N-NO3⁻ desnitrificado gera 3,57 mgCaCO3.L⁻¹ de alcalinidade

**Cada mg de N-orgânico amonificado gera 3,57 mgCaCO3.L-1 de alcalinidade

Considerando que o balanço de massa foi feito com os valores médios de alcalinidade afluente e efluente, pode- se afirmar que os valores teóricos calculados estão dentro dos limites de confianças dos reais encontrados. Nota-se que a alcalinidade teórica consumida nas Fases 2h/1h, 1h/1h e 1h/2h é superior à alcalinidade afluente ao RLEAI. O que indica que, de fato, apesar de pequena, parte do nitrogênio foi removido pela desnitrificação e que a alcalinidade gerada neste processo colaborou para o incremento da eficiência de oxidação de NTK em relação à fase de aeração continua.

Vale ressaltar que, convencionalmente, os sistemas de tratamento de efluentes que trabalham com aeração contínua demandam maior consumo de energia para promover uma eficiência elevada de remoção de DQO. Porém, quando se almeja a nitrificação, pode ser interessante aplicar a aeração intermitente, uma vez que períodos de não aeração podem auxiliar na nitrificação ao gerar alcalinidade pela desnitrificação.

5.4 SÓLIDOS SUSPENSOS E TEMPO DE RETENÇÃO CELULAR

A Tabela 5.7 apresenta as médias das analises de sólidos nos pontos de coleta e a eficiência de retenção de sólidos. A Figura 5.7 apresenta o gráfico box-plot deste dados.

	Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)		Sólidos Suspensos Fixos (SSF)		Sólidos Suspensos Totais (SST)	
Esgoto	167 ± 120	(11)	36 ± 29	(11)	$203~\pm~141$	(11)
UASB	27 ± 11	(11)	16 ± 31	(11)	43 ± 37	(11)
RLEAI	14 ± 9	(11)	5 ± 8	(11)	20 ± 10	(11)
Retenção de						
sólidos	$79\% \pm 22\%$	(11)	$24\% \pm 10\%$	(10)	$79\% \pm 22\%$	(11)

Tabela 5.7 – Médias de análises da concentração de sólidos no esgoto e nos efluentes do UASB e RLEAI

Os valores representam a média $e \pm o$ desvio padrão (nº de amostras)

Figura 5.7 – SSV, SSF e SST no esgoto, efluente do UASB e efluente do RLEAI



As concentrações de sólidos presentes no efluente do RLEAI são equiparáveis com os valores encontrados em efluentes de decantadores secundários em sistemas de lodos ativados. Destaca-se, então, a vantagem deste sistema que torna desnecessária a presença de uma unidade de separação de sólidos em suspensão antes da descarga do efluente no corpo d'água receptor.

Os sólidos suspensos voláteis dentro do reator foram estimados em 24,48 g, a partir das amostras de biofilme retirados no reator para os ensaios cinéticos em batelada. No total, foram retirados 36 cm de espuma para realizar esta estimativa, sendo o comprimento total de cilindros de espuma do reator era de 910 cm (13 cilindros de 70 cm de comprimento total). A partir desta estimativa, o tempo de retenção celular foi calculado pela Equação 5.3, e resultou em 138,8 dias.

$$\theta_c = \frac{SSV}{SSV_{efluente} \cdot Q}$$
Equação 5.3

Nas quais:

 θ_c – Tempo de retenção celular (dia)

SST – Sólidos suspensos voláteis no meio reacional (mg)

SSV_{efluente} – Sólidos Suspensos voláteis no efluente do sistema (mg.L⁻¹)

Q- Vazão do sistema (L.dia⁻¹)

Vale ressaltar que não foi realizado nenhum descarte de biomassa durante os 298 dias de operação do reator. No trabalho de Santos (2014), foi constatado, no 25° dia de operação, queda na oxidação de NTK (de 70 para 37%). Foi levantada a hipótese de deficiência na difusão de ar no interior do reator devido a dificuldades na transferência de oxigênio, pela presença de quantidade significativa de material biológico em suspensão. O tempo de retenção celular no sistema (θ_C) estimado no trabalho de Santos (2014) foi de 4 dias. No trabalho de Moura (2011) observou a produção de material polimérico. Este material dificultava a manutenção da concentração de OD no meio, havendo a necessidade de se realizar descartes deste material. A baixa produção de sólidos deste trabalho, quando comparada a este outros trabalhos, está relacionada com as baixas concentrações de DQO afluente.

5.5 OXIGÊNIO DISSOLVIDO E PERFIS TEMPORAIS

A Tabela 5.8 apresenta as médias de concentração de oxigênio dissolvido medidas ao final da etapa de aeração.

Tempo de aeração	Oxigênio Dissolvido*				
(aerado / não aerado)	(mg.L ⁻¹)				
1h/1h-a	3,4 ± 0,6 (9)				
1h/1h-b	$2,6 \pm 0,6$ (10)				
Aeração Contínua	$3,1 \pm 0,5$ (10)				
2h/1h	$3,2 \pm 0,6$ (10)				
1h/1h - c	$3,2 \pm 0,6$ (8)				
0,75h/1,25h	$3,0 \pm 0,3$ (10)				
1h/2h	$2,8 \pm 0,1$ (5)				
1h/2hSR	$3,0 \pm 0,6$ (3)				
1h/3h	2,9 ± 0,6 (8)				

Tabela 5.8 – Médias de oxigênio dissolvido ao final do período de aeração e temperatura em cada fase de operação.

* Valores obtidos ao final do tempo de aeração

Os valores representam e média ± desvio padrão (nº de amostras)

Durante a operação, foi necessário um ajuste na válvula de gás entre o compressor de ar e o reator para manter a concentração de OD em torno de 3,0 mg,L⁻¹. A concentração de oxigênio é fundamental para o equilíbrio entre os processos, tanto de remoção de matéria orgânica, como para a nitrificação e a desnitrificação. Em alguns momentos da operação, quando a concentração de oxigênio dissolvido foi abaixo de 2,5, notou-se queda expressiva na oxidação de NTK. Estas mudanças ocorrem devido ao fluxo de ar injetado pelo sistema de aeração sofrer grandes variações, com poucas mudanças da perda. Logo, um pequeno crescimento de microrganismos aderidos na pedra porosa pode ocasionar variações no fluxo de ar.

A fim de verificar se as características do efluentes se alteravam durante os períodos de aeração e não aeração, foram feitas análises de perfil temporal do efluente do reator. Este perfil foi realizado nas fases 1h;1h-a, 2h/1h 1h/2h e 1h/2h-SR. As amostras foram coletadas a cada 30 minutos e a concentração de OD também foi verificada. A Figura 5.8 apresenta os gráficos dos perfis realizados durante a operação do reator.



Figura 5.8 – Gráficos de perfis temporais realizados em diferentes fases de operação

Nota-se, em todos os perfis, que as concentrações de compostos de nitrogênio não variaram substancialmente durante os tempos de aeração e não aeração, a não ser por pequenos picos de N-org observados nos perfis da fase 1h/2h e 1h/2h-SR. Estes picos foram alteração momentâneas nos valores de N-org devido ao desprendimento de biomassa ocasionada pela turbulência no início da aeração que interferiu no resultados da análise.

As concentrações de OD subiram rapidamente até o patamar desejado e permaneceram relativamente estáveis. Vale destacar o perfil temporal da fase 1h/2h-SR que, apesar de não ter apresentado grandes variações nas concentrações dos compostos de nitrogênio, a concentração de oxigênio dissolvido foi de apenas 2,2 mg.L⁻¹ no dia do ensaio, o que comprometeu a oxidação de NTK.

5.6 VELOCIDADES ESPECIFICAS DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO

Foram realizados ensaios em batelada para determinar as velocidades específicas de nitrificação e de desnitrificação. A biomassa utilizada nos ensaios foi retirada do reator na última fase última de operação (tempo aerado/não aerado – 1h/3h). Os dados obtidos foram ajustados ao modelo de reação de ordem zero, que é descrito pela Equação 5.1. Integrando a Equação 5.1 para a concentração inicial de nitrogênio (C_{N0}) e tempo inicial (t_0), obtém-se a Equação 5.2. Desta equação obtém-se a constante cinética de ordem zero (k_0) a partir do ajuste linear dos dados experimentais e considerando volume do meio reacional (200 mL em todas as bateladas) e concentração de sólidos suspensos voláteis constantes. O sinal da Equação 5.2 é positivo na nitrificação (produção nitrito e nitrato) e negativo na desnitrificação (consumo de nitrito e nitrato).

$$(r_{N'}) = \frac{dC_{N'}}{dt} = k_0 \cdot \frac{SSV}{V}$$
Equação 5.1
$$C_{N'} = C_{N_0} \pm k_0 (t - t_0) \cdot \frac{SSV}{V}$$
Equação 5.2

Nas quais:

 $r_{N'}$ - Velocidade da reação (mg N. ¹.h⁻¹) $\frac{dC_{N'}}{dt}$ – Variação da concentração de Nitrogênio no tempo C_{N_0} - Concentração inicial (mg N.L⁻¹) t_0 – Tempo inicial (h) SSV – Sólidos Suspensos Voláteis (g)

V-Volume do meio reacional (L)

 k_0 – Constante cinética específica de ordem zero (mg N.gSSV⁻¹.h⁻¹)

O fato de o consumo de reagente se ajustar a uma reação de ordem zero significa que a concentração deste reagente não altera as velocidades da reação nessa faixa de concentração de substrato, ou seja, o valor da constante cinética de Monod (Ks) é relativamente baixo em relação à concentração de substrato.

Para obtenção da constante especifica de ordem zero, o coeficiente da reta obtido no ensaio cinético é dividido pela massa de SSV presente em cada ensaio. Ao realizar esta operação, está se assumindo que a toda população de microrganismos realiza a reação. Entretanto, a biomassa do reator é composta por microrganismos nitrificantes, desnitrificantes e outros microrganismos heterotróficos aeróbios e anaeróbios, já que todos estes processos ocorriam simultaneamente no reator. Esta simplificação resulta em valor de velocidade especifica menor quando comparados a sistemas em que toda população de microrganismos realiza a mesma reação.

5.6.1 Nitrificação

Foram realizados ensaios de nitrificação via NH_4^+ e via NO_2^- . A Figura 5.9 apresenta o perfil temporal e o ajuste linear para o ensaio de nitrificação via NH_4^+ . A concentração de SSV ao final do ensaio foi de 328,5 mg.L⁻¹.





A velocidade especifica de nitrificação via NH_4^+ obtida através do coeficiente da reta pela Equação 5.2 foi de 3,40mg N. g SSV⁻¹.h⁻¹.(R² = 97%).

A Figura 5.10 apresenta o perfil temporal e o ajuste de decaimento de primeira ordem para o ensaio de nitrificação via NO_2^- . A concentração de SSV ao final do ensaio foi de 323,5 mg.L⁻¹.



Figura 5.10 – Perfil temporal ensaio de nitrificação via NO2⁻

A velocidade especifica de nitrificação via NO_2^- obtida foi de 10,96 mg N.g SSV⁻¹.h⁻¹.(R² = 99%). Nota-se que a velocidade de nitrificação via NO_2^- é muito superior em relação à velocidade via NH_4^+ , o que é condizente com o fato de não ter havido acúmulo de nitrito no sistema, pois, à medida em que é gerado, é convertido rapidamente a nitrato. Portanto, a oxidação de amônia a nitrito torna-se a etapa limitante no processo de nitrificação.

A Tabela 5.9 apresenta as constantes cinéticas determinadas em outros trabalhos que utilizaram RLEAI para o processo de NDS em diferentes águas residuárias e realizaram ensaios de nitrificação e desnitrificação semelhantes a deste trabalho

Efluente	C/N ¹	Concentração de NTK afluente (mg.L ⁻¹)	Velocidade especifica nitrificação via NH4 ⁺ (mg N. g SSV ⁻¹ .h ⁻¹)	Velocidade especifica nitrificação via NO2 ⁻ (mg N. g SSV ⁻¹ .h ⁻¹)	Fonte:
Efluente de reator UASB tratando esgoto sanitário	3,04	35,72	3,40	10,96	Este trabalho
Esgoto Sanitário	12,1	37,3	1,8 - 2,70	2,2-7,2	Moura (2014)
Água residuária Sintética	7,6	62,7	-	6,34 e 6,73	Santos (2014)
Água residuária Sintética	2.9	179	5,48	4,97	Santos (2014)
Água residuária Sintética	14,5	26	1,43	1,3-1,87	Moura (2011)

Tabela 5.9 –Velocidades especificas de nitrificação via NH_4^+ e NO_2^- reportadas em diferentes trabalhos

* Condições de operação do RLEAI no momento em que foi retirada a biomassa para o ensaio

Desta comparação, pode se notar que baixas relações C/N favorecem velocidade maiores de nitrificação, já que a concorrência com bactérias heterotróficas aeróbias é menor devido à limitação por fonte de carbono.

Em todos os trabalhos, com exceção de Santos (2014), as velocidades de nitrificação via NH_{4^+} foi considerada a etapa limitante. Esta diferença pode ter sido ocasionada pelas altas concentrações de NTK afluente no estudo de Santos (2014), já que concentrações elevadas de NH_{4^+} inibem a oxidação do nitrito a nitrato.

5.6.2 Desnitrificação

A Figura 5.11 apresenta o perfil temporal e o ajuste de decaimento de primeira ordem para o ensaio de desnitrificação via NO_2^- . A concentração de SSV ao final do ensaio foi de 555,5 mg.L⁻¹ e o volume da batelada de 200 mL.


Figura 5.11 – Perfil temporal ensaio de desnitrificação via NO_2^- .

A velocidade especifica de desnitrificação via NO_2^- foi de 2,09 mg N. g SSV⁻¹.h⁻¹.(R² = 99%).

A Figura 5.12 apresenta o perfil temporal e o ajuste de decaimento de primeira ordem para o ensaio de desnitrificação via NO_3^- . A concentração de SSV ao final do ensaio foi de 603,0 mg.L⁻¹ e o volume da batelada de 200 mL.

Figura 5.12- Perfil temporal ensaio de desnitrificação via NO3⁻



Pode ser observado pelo gráfico que o decaimento das concentrações de nitrato apresentou dois comportamentos, antes e depois de 9 horas de ensaio. Após este tempo, a velocidade de desnitrificação aumentou. Ajustaram-se então duas retas; a primeira até 9 horas de ensaios e a segunda até o final da reação. As velocidades específicas de desnitrificação via NO_3^- encontradas foram de 0,90 mg N. g SSV⁻¹.h⁻¹.(R² = 83%) e 2,55 mg N. g SSV⁻¹.h⁻¹(R² = 99%). Este comportamento pode ter ocorrido devido à diversidade de microrganismos presente na biomassa.

Uma explicação possível para esse comportamento se baseia na hipótese de que uma primeira população, bem estabelecida no biofilme, seria responsável pelo processo nas primeiras horas de ensaio. Uma segunda população presente no biofilme, mas que não encontrou no reator condições adequadas para seu desenvolvimento, teria se desenvolvido ao ser inserida no meio adequado para a desnitrificação e então colaborado para o processo de desnitrificação. Esta hipótese baseia-se também nos trabalhos de Moura (2011), Moura (2014) e Santos (2014), que trabalharam com o mesmo inóculo, mas em diferentes condições de operação do reator, sendo que as reações de desnitrificação ajustaram-se ao modelo cinético de ordem zero. Isso significa que a velocidade de reação global é constante em relação à concentração de substrato, mas é dependente da concentração de biomassa. Essas considerações permitem concluir que as velocidades globais obtidas no ensaio foram alteradas pela variação da concentração da biomassa que efetivamente realiza o processo.

A Tabela 5.10 apresenta as constantes cinéticas determinadas em outros trabalhos.

Efluente	C/N*	Concentração de DQO afluente* (mg.L ⁻¹)	Velocidade especifica desnitrificação via NO ₂ ⁻ (mg N. g SSV ⁻¹ .h ⁻¹)	Velocidade especifica desnitrificação via NO ₃ ⁻ (mg N. g SSV ⁻¹ .h ⁻¹)	Fonte:
Efluente de reator UASB tratando esgoto sanitário	3,04	108	2,09	0,90 - 2,55	Este trabalho
Esgoto Sanitário	12,1	455	-	7,3	Moura (2014)
Água residuária Sintética	7,6	489	4,9 e 5,75	6,6 e 8,6	Santos (2014)
Água residuária Sintética	14,5	364	2,3 e 2,9	3,4 e 4,0	Moura (2011)

Tabela 5.10 –Velocidades especificas de desnitrificação via NO_2^- e NO_3^- reportadas em diferentes trabalhos

* Condições de operação do RLEAI no momento em que foi retirada a biomassa para o ensaio

Ressalta-se que Moura (2011) e Santos (2013) observaram acúmulo de nitrito nos ensaios de desnitrificação via nitrato, indicando que as velocidades de desnitrificação via nitrito eram menores que as via nitrato. Destaque-se que, em todos os trabalhos citados a relação C/N foi superior à deste e foram obtidas velocidades de desnitrificação e eficiência de remoção de N-Total maiores.

A baixa velocidade de desnitrificação encontrada no inicio do ensaio, e o fato desta ter aumentado após um período de adaptação para as condições de excesso de doador de elétrons, valida a conclusão de que a remoção de N-total não foi tão efetiva devido à baixa disponibilidade de matéria orgânica no sistema.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na presente pesquisa, verificou-se o desempenho do RLEAI operado sob diferentes condições de aeração intermitente e pode-se concluir que:

- O RLEAI é eficiente na remoção de matéria orgânica remanescente de efluente de reator UASB tratando esgoto sanitário, com tempo de aeração intermitente de até 1h/3h (período aerado/não aerado) e TDH de 12 horas, gerando efluente com concentrações de DQO de 26 a 42 mg.L⁻¹.
- O tempos de aeração intermitente de 1h/2h (período aerado/não aerado), dentre os avaliados, foi o que resultou em melhores resultados de oxidação de NTK e remoção de N-total, equivalentes a 82% ± 7% e 29% ± 10% respectivamente.
- A aeração intermitente é uma opção operacional interessante para a economia de alcalinizantes para o caso de sistemas nitrificantes com aeração continua. A oxidação de NTK na fase de aeração continua foi de 65 ± 7% e subiu para 82% ± 7% na fase 1h/2h para 82% ± 7% devido à geração de alcalinidade pela desnitrificação.
- O intervalo de 3 horas de não aeração prejudicou a oxidação de NTK, pela falta de oxigênio, que caiu de 82% ± 7 na fase 1h/1h para 42% ± 19 na fase 1h/3h.
- A remoção de N-Total do RLEAI operado com relação C/N de 3,03 e concentração de NTK de 35,72 mg;L⁻¹ chegou a, no máximo, 29 ± 10%, devido à baixa disponibilidade de doadores de elétrons.
- A elevada oxidação de NTK e remoção de matéria orgânica, baixa produção sólidos e alto tempo de retenção celular, mostram que o RLEAI é uma alternativa para pós tratamento de efluentes de reatores anaeróbios.

Para trabalhos futuros, algumas sugestões foram propostas com base neste trabalho: Avaliar os gradientes de matéria orgânica no biofilme e identificar mecanismos que permitam que a matéria orgânica, mesmo em baixas concentrações, alcance a zona anóxica para a desnitrificação e não seja consumida totalmente na zona aeróbia. Avaliar, em baixas relações C/N, as concentrações mínimas de NH_4^+ que permitam a atividade ANAMMOX em RLEAI. (pois é a baixa concentração de N-amoniacal que tem sido apontada como a vilã para a não ocorrência de ANAMMOX em algumas situações)

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AIYUK, S.; FORREZ, I.; LIEVEN, D. K.; VAN HAANDEL, A.; VERSTRAETE, W. Anaerobic and complementary treatment of domestic sewage in regions with hot climates--a review. **Bioresource technology**, v. 97, n. 17, p. 2225–41, 2006

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

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 2005.

BARANA, A. C.; LOPES, D. D.; MARTINS, T. H.; *et al.* Nitrogen and organic matter removal in an intermittently aerated fixed-bed reactor for post-treatment of anaerobic effluent from a slaughterhouse wastewater treatment plant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 453–459, 2013.

BRASIL, 2005. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente - CONAMA. RESOLUÇÃO N° 357 DE 17 DE MARÇO DE 2005

BRASIL, 2005. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente - CONAMA. RESOLUÇÃO N° 430 DE 28 DE DEZEMBRO DE 2011.

CANTO, C. S. A.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Feasibility of nitrification/denitrification in a sequencing batch biofilm reactor with liquid circulation applied to post-treatment. **Bioresource technology**, v. 99, n. 3, p. 644–54, 2008.

CHERNICHARO, C. A. L. Post-Treatment Options for the Anaerobic Treatment of Domestic Wastewater. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 5, n. 1, p. 73–92, 2006.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **JOURNAL WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION**, v. 33, n. 4, p. 356–365, 1961. 601 WYTHE ST, ALEXANDRIA, VA 22314-1994: WATER ENVIRONMENT FEDERATION.

FORESTI, E. Anaerobic treatment of domestic sewage: established technologies and perspectives. **WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v. 45, n. 10, p. 181–186, 2002. ALLIANCE HOUSE, 12 CAXTON ST, LONDON SW1H0QS, ENGLAND: I W A PUBLISHING.

GADELHA, D. A. C. Desempenho de reator vertical de fluxo contínuo e leito estruturado com recirculação do efluente , submetido à aeração intermitente , para a remoção de nitrogênio de efluente de UASB tratando águas residuárias domesticas. **Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo**, 2013.

HANAKI, K.; WANTAWIN, C.; OHGAKI, S. Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor. Water

Research, v. 24, n. 3, p. 297–302, 1990.

HE, S.; XUE, G.; WANG, B. Factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND) and its kinetics model in membrane bioreactor. **Journal of hazardous materials**, v. 168, p. 704–710, 2009.

KHAN, A. A.; GAUR, R. Z.; TYAGI, V. K.; *et al.* Sustainable options of post treatment of UASB effluent treating sewage: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 12, p. 1232–1251, 2011. Elsevier B.V.

KUMAR, M.; LIN, J. G. Co-existence of anammox and denitrification for simultaneous nitrogen and carbon removal-Strategies and issues. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 1–9, 2010. Elsevier B.V.

LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering. **Distribution**, v. 38, p. 4140–4143, 1999.

LIM, J. W.; LIM, P. E.; SENG, C. E. Enhancement of nitrogen removal in moving bed sequencing batch reactor with intermittent aeration during REACT period. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 199–203, 2012. Elsevier B.V.

METCALF, E.; EDDY, H. Wastewater engineering: treatment and reuse. 2003.

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

MOURA, R. B. Remoção de matéria orgânica e nitrogênio de esgoto sanitário em reator de leito estruturado submetido à aeração intermitente e recirculação do efluente . **Tese** (**Doutorado**). Universidade de São Paulo, 2014.

MOURA, R. B.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. Nitrogen and carbon removal from synthetic wastewater in a vertical structured-bed reactor under intermittent aeration. Journal of environmental management, v. 98, p. 163–7, 2012

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

NOCKO, L. M. Remoção De Carbono E Nitrogênio Em Reator De Leito Móvel Submetido À Aeração Intermitente. **Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo**, p. 130, 2008.

OLIVEIRA, S. M. A. C.; VON SPERLING, M. Avaliação de 166 ETEs em operação no país, compreendendo diversas tecnologias. Parte 1 - análise de desempenho. **Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES)**, v. 10 nº4, p. 347–357, 2005.

PADILLA-RIVERA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; HERNA, F. Typology of Municipal Wastewater Treatment Technologies in Latin America. , v. 40, n. 9, p. 926–932, 2012.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved Alkalimetric Monitoring

for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. Water, v. 58, p. 406–411, 1986.

RITTMANN, B. E.; LANGELAND, W. E. Simultaneous denitrification with nitrification in single-channel oxidation ditches. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 57, n. 4, p. 300–308, 1985. 601 WYTHE ST, ALEXANDRIA, VA 22314-1994: WATER ENVIRONMENT FEDERATION.

SANTOS, C. E. D. Influência da relação carbono/nitrogênio e da fonte de carbono no processo de nitrificação desnitrificação simultânea em reator de leito estruturado. **Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo**, p. 128, 2014.

SANTOS, C. E. D.; MOURA, R. B.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. In fluence of COD/N ratio and carbon source on nitrogen removal in a structured-bed reactor subjected to recirculation and intermittent aeration (SBRRIA)., v. 166, p. 519–524, 2016.

SEGHEZZO, L.; ZEEMAN, G.; LIEL, J. B. VAN; HAMELERS, H. V. M.; LETTINGA, G. A review: The Anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors., v. 65, p. 175–190, 1998.

SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (2014) Disponível em: http://www.snis.gov.br/ Acessado em 08/02/2016

STROUS, M.; HEIJNEN, J. J.; KUENEN, J. G.; JETTEN, M. S. M. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-wxidizing microorganisms. **Appl Micorbial. biotechnol**, v. 50, p. 589–596, 1998.

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

TOUZEL, J. P.; ALBAGNAC, G. Isolation and characterization of methanococcusmazei strain MC3. **Fems Microbiology Letters**, v. 16, n. 2-3, p. 241–245, 1983. PO BOX 211, 1000 AE AMSTERDAM, NETHERLANDS: ELSEVIER SCIENCE BV.

Trata Brasil "Ociosidade das Redes de Esgoto – 2015" Disponível em: http://www.tratabrasil.org.br, Acessado em 08/02/2015

Trata Brasil "De Olho no PAC - 2015" Disponível em: http://www.tratabrasil.org.br, Acessado em 08/02/2015

Trata Brasil "Ranking do Saneamento – 2015" Disponível em: http://www.tratabrasil.org.br, Acessado em 08/02/2015

VON SPERLING, M. Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactors. 2007.

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