**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

JENNY ALEXANDRA RODRÍGUEZ VICTORIA

**Filtro biológico aeróbio-anóxico para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores
UASB**

**São Carlos, SP
2006**

JENNY ALEXANDRA RODRÍGUEZ VICTORIA

**Filtro biológico aeróbio-anóxico para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores
UASB**

**Tese apresentada à Escola de Engenharia de
São Carlos da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Doutor em
Engenharia Hidráulica e Saneamento.**

**Área de Concentração: Hidráulica e
Saneamento**

Orientador: Prof. Tit. Eugenio Foresti

**São Carlos, SP
2006**

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

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

R696f Rodríguez Victoria, Jenny Alexandra
 Filtro biológico aeróbio-anóxico para remoção de
 nitrogênio de efluentes de reatores UASB / Jenny
 Alexandra Rodríguez Victoria ; orientador Eugenio
 Foresti. -- São Carlos, 2006.

 Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação e Área de
 Concentração em Hidráulica e Saneamento) -- Escola de
 Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

 1. Pós-tratamento. 2. Filtro biológico. 3. Biogás.
 4. Nitrificação. 5. Desnitrificação. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engeniera **JENNY ALEXANDRA RODRIGUEZ VICTORIA**

Tese defendida e julgada em 17-11-2006 perante a Comissão Julgadora:

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

APROVADA

Prof. Dr. **JOSÉ ALBERTO DOMINGUES RODRIGUES**
(Escola de Engenharia Mauá/EEM)

APROVADA

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

Aprovada

Prof. Dr. **LUIZ OLINTO MONTEGGIA**
(Universidade Federal do Rio Grande do Sul/UFRGS)

APROVADA

Prof. Dr. **EDSON APARECIDO ABDUL NOUR**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADA

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

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eugenio Foresti, pela sua orientação e ensinamentos que contribuíram para meu crescimento científico, intelectual e principalmente pessoal.

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

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

À Universidad del Valle – Cali – Colômbia, pelo apoio e concessão do tempo para realizar o curso de doutorado no Brasil.

Aos amigos Katt, Luis, Lucas e Ronan por ter sido e continuar sendo minha família brasileira.

A Lyda Patrícia e Márcia pela sua amizade e apoio.

Ao pessoal do Laboratório de Processos Biológicos e aos funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento pela colaboração na realização desta pesquisa.

RESUMO

RODRÍGUEZ, J.A. (2006). Filtro biológico aeróbio/anóxico para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores UASB. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, 2006.

Constata-se, principalmente em países em desenvolvimento, o uso crescente de reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB) como primeira unidade de tratamento biológico de esgotos sanitários. Embora eficientes na remoção de fração considerável de matéria orgânica, os reatores anaeróbios produzem efluentes que requerem pós-tratamento, principalmente para a remoção de compostos nitrogenados reduzidos. No presente estudo, foi avaliado o desempenho de uma nova configuração de filtro biológico percolador (FB), constituído por dois compartimentos superpostos, um para a nitrificação e outro para a desnitrificação. Utilizou-se um novo material plástico como leito suporte para crescimento da biomassa e avaliou-se a viabilidade da utilização do biogás produzido no reator UASB como doador de elétrons para desnitrificação. Embora a nova configuração de FB tenha permitido a ocorrência dos processos de nitrificação e desnitrificação, são necessárias mudanças no projeto da interface entre os compartimentos para evitar o acúmulo de biomassa nesse local. O material suporte caracterizou-se pela durabilidade e elevado índice de vazios, além de ter oferecido condições favoráveis para a aderência e colonização de biomassa. A utilização de biogás para a desnitrificação mostrou-se viável e eficiente. Como foi constatada a presença de OD no compartimento desnitrificante, o CH_4 foi o principal constituinte do biogás utilizado como doador de elétrons. Para a taxa de carregamento hidráulica média aplicada de $5,6 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ e taxa de carregamento orgânica média aplicada de $0,26 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, a nitrificação ocorreu de forma eficiente, obtendo-se entre 60 e 74% de conversão de N-amon, sendo que o efluente final apresentou, em média, concentração abaixo de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. A desnitrificação ocorreu de forma bastante satisfatória mesmo na presença de OD. Obtiveram-se concentrações de nitrato menores que $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Contudo, acredita-se ser possível a obtenção de maiores eficiências de remoção desde que as condições anóxicas no compartimento desnitrificante sejam mantidas.

Palavras chave: pós-tratamento, filtro biológico, biogás, nitrificação, desnitrificação.

ABSTRACT

RODRÍGUEZ, J.A. (2006). *Aerobic/anoxic biological filter for nitrogen removal of UASB effluents*. Ph.D Thesis – Escola de Engenharia de São Carlos, 2006.

UASB reactors have been increased used as first unit of biological domestic sewage treatment mainly in developing countries. Although efficient in the removal of considerable fraction of organic matter, effluents from anaerobic reactors, however, require being post-treated, especially for the removal of reduced nitrogen compounds. In the present study, the performance of a new configuration of trickling filter (TF) composed of a nitrification compartment at its upper part followed by a denitrification compartment was evaluated. A new plastic material was used as support media for biomass attached-growth and the biogas produced by the UASB reactor was used as electron donor for denitrification. Although the new TF configuration has allowed obtaining the nitrification and denitrification, the design in the interface among the compartments should be changed to avoid biomass accumulation. The support media was characterized by the durability and high percentage of void spaces, besides offering favorable conditions for the biomass attachment and colonization. The use of the biogas for denitrification was found to be viable and efficient. The presence of dissolved oxygen (DO) was verified in the denitrification compartment, leading to the hypothesis that methane might have been the main component of the biogas used as electrons donor. Regarding the performance of TF for nitrogen removal, efficient nitrification was achieved for the applied hydraulic load around $5.6 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ and applied organic load around $0.26 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Under such conditions, about 74% of N-ammonia was removed and the final effluent presented average concentrations of N-ammonia below $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Despite the presence of OD, the denitrification was performed in a satisfactory way. Nitrate concentrations smaller than $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ were obtained. In addition, it is believed that maintaining anoxic conditions in the lower compartment would make it possible to obtain higher denitrification efficiencies.

Keywords: post-treatment, biological filter, biogas, nitrification, denitrification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Conversões biológicas do nitrogênio.....	6
Figura 3.2 - Representação esquemática de um filtro biológico percolador.....	29
Figura 4.1 - Esquema geral da instalação experimental.....	51
Figura 4.2 - Configuração do reator UASB – (a) separador G-S-L; (b) entrada.....	52
Figura 4.3 - Detalhe de entupimento na canalização de entrada do sistema piloto.....	53
Figura 4.4 - Configuração do filtro biológico aeróbio/anóxico.....	55
Figura 4.5 - Material suporte (a) <i>bobe</i> ; (b) PVC corrugado.....	56
Figura 5.1- Comportamento do N-amon ao longo do tempo	65
Figura 5.2 - Comportamento do N-NO ₃ ⁻ ao longo do tempo	65
Figura 5.3 - Comportamento da DQO durante a fase de partida da nitrificação.....	66
Figura 5.4 - Comportamento estatístico da DQO durante a fase de partida da nitrificação	66
Figura 5.5 - Média dos perfis espaciais da DQO (■ total; ■ filtrada) durante a fase de partida	67
Figura 5.6 - Colonização de biomassa no material suporte.....	67
Figura 5.7 - Comportamento médio do OD durante a fase de partida.....	69
Figura 5.8 - Relação AT/N-amon na fase de partida – (a) ■ faixa ótima recomendada por vários autores; (b) comportamento estatístico.....	70
Figura 5.9 - Vespa presente no FBAA.....	71
Figura 5.10 - Comportamento do OD na fase de partida da desnitrificação- (a) A: início introdução de biogás, B: início desnitrificação; (b) comportamento estatístico	72
Figura 5.11 - Comportamento da DQO (a) total e (b) filtrada durante a Fase I de operação ..	73
Figura 5.12 - Comportamento estatístico da DQO _{TOTAL} durante a Fase I de operação.....	73
Figura 5.13 - Comportamento estatístico da DQO _{FILTRADA} durante a Fase I de operação.....	74
Figura 5.14 - Comportamento da DQO _{FILTRADA} ao longo do FBAA, na Fase I de operação ..	74
Figura 5.15 Variação das concentrações de NTK (■) e N-amon (■) no início da Fase I.....	76
Figura 5.16 - Etapas de avaliação do comportamento do N-amon durante a nitrificação, na Fase I de operação (♦ SU; ● 4F1; ▲ F1)	77
Figura 5.17 - Comportamento do Nitrogênio em F1 durante a <i>Etapa 1</i> de avaliação da nitrificação, na Fase I de operação	78

Figura 5.18 - Comportamento do Nitrogênio em F1 durante a <i>Etapa 2</i> de avaliação da nitrificação, na Fase I de operação	78
Figura 5.19- Comportamento do Nitrogênio em 4F1 durante a <i>Etapa 2</i> de avaliação da nitrificação, na Fase I de operação	79
Figura 5.20- Eficiência de conversão de N-amon (a) <i>Etapa 1</i> ; (b) <i>Etapa 2</i> , na Fase I de operação	79
Figura 5.21 - Comparação do comportamento do (a)N-amon e (b)N-NO ₃ ⁻ entre os pontos 4F1 e F1 durante a <i>Etapa 2</i> de avaliação da nitrificação, na Fase I de operação	80
Figura 5.22 - Comportamento médio do N-amon (■) e N-NO ₃ ⁻ (■) durante a <i>Etapa 1</i> - Fase I	83
Figura 5.23 - Comportamento médio do N-amon (■) e N-NO ₃ ⁻ (■) durante a <i>Etapa 2</i> - Fase I	83
Figura 5.24 - Comportamento da AT consumida na <i>Etapa1</i> (■) e <i>Etapa 2</i> (■) durante a nitrificação, na Fase I de operação	84
Figura 5.25 - Comportamento médio da alcalinidade total (AT) ao longo do filtro, durante a <i>Etapa 1</i> (■) e a <i>Etapa 2</i> (■) na Fase I de operação	85
Figura 5.26 - Comportamento estatístico do pH durante (a) <i>Etapa 1</i> e (b) <i>Etapa 2</i> de avaliação da nitrificação na Fase I de operação	86
Figura 5.27 - Comportamento do pH ao longo do filtro, durante a <i>Partida</i> (Δ,▲); <i>Etapa 1</i> (●,○); <i>Etapa 2</i> (■,*,+) e <i>Etapa 3</i> (◇,◆) na Fase I de operação	86
Figura 5.28 - Comportamento médio do OD ao longo do filtro, durante a <i>Etapa 1</i> (■) e a <i>Etapa 2</i> (■) na Fase I de operação	87
Figura 5.29 - Comportamento do OD e da diferença de temperatura entre o ar atmosférico e a água residuária (◆SU; ●3F1; ▲F1)	88
Figura 5.30 - Comportamento do N-amon durante a desnitrificação na Fase I de operação A: início material suporte submerso; B: início desnitrificação; (▲F1; ■F2)	90
Figura 5.31 - Comportamento do N-NO ₃ ⁻ durante a desnitrificação na Fase I de operação A: início material suporte submerso; B: início desnitrificação (▲F1; ■F2)	92
Figura 5.32- Comportamento estatístico da conversão de N-NO ₃ ⁻ durante a desnitrificação..	92
Figura 5.33- Comportamento estatístico do Nitrogênio (a) N-amon e (b) N-NO ₃ ⁻	92
Figura 5.34 - Comportamento do N-amon (■) e do N-NO ₃ ⁻ (■) ao longo do filtro, durante a desnitrificação, na Fase I de operação	93
Figura 5.35 - Comportamento do OD e N-NO ₃ ⁻ durante a desnitrificação, na Fase I A: material suporte submerso; B: início desnitrificação (▲F1; ■F2)	94

Figura 5.36 - Comportamento médio do SO_4^{-2} ao longo do filtro, durante a desnitrificação, na Fase I de operação.....	98
Figura 5.37 - Comportamento do OD e SO_4^{-2} durante a desnitrificação, na Fase I de operação (◆OD e ▲ SO_4^{-2} em F2).....	99
Figura 5.38 - Comportamento do pH e Alcalinidade total durante a desnitrificação, na Fase I de operação (▲F1; ●6F2; ■F2; A: início desnitrificação)	102
Figura 5.39 - Comportamento estatístico do pH e Alcalinidade total durante a desnitrificação	103
Figura 5.40 - Comportamento do N-amon durante a operação do FBAA. A: <i>Etapa 2</i> -Fase I; B: <i>Etapa 3</i> -Fase I; C: <i>Etapa 1</i> -Fase II; D: <i>Etapa 2</i> -Fase II e E: <i>Etapa 3</i> -Fase II.....	104
Figura 5.41 - Comportamento do N- NO_3^- durante a operação do FBAA. A: <i>Etapa 2</i> -Fase I; B: <i>Etapa 3</i> -Fase I; C: <i>Etapa 1</i> -Fase II; D: <i>Etapa 2</i> -Fase II e E: <i>Etapa 3</i> -Fase II.....	105
Figura 5.42 – Comportamento estatístico do nitrogênio na Fase I e Fase II.....	105
Figura 5.43 - Comportamento do pH e alcalinidade total durante a operação do FBAA (◆SU, ▲F1, ■F2). A: <i>Etapa 2</i> -Fase I; B: <i>Etapa 3</i> -Fase I; C: <i>Etapa 1</i> -Fase II.....	107
Figura 5.44 - Comportamento da taxa de nitrificação na operação do FBAA (●4F1, ▲F1) 109	
Figura 5.45 - Comportamento da taxa de desnitrificação durante a operação do FBAA (■F2). A e B: Fase I; C, D e E: Fase II	109
Figura 5.46 - Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo aeróbio.....	113
Figura 5.47 - Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo do compartimento nitrificante do FBAA.	114
Figura 5.48 - Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo do compartimento desnitrificante do FBAA	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Requisitos ambientais na nitrificação	7
Tabela 3.2 - Principais fatores que interferem na desnitrificação	11
Tabela 3.3 - Relação C/N para desnitrificação	12
Tabela 3.4 - Comparação de processos biológicos de remoção de nitrogênio.....	22
Tabela 3.5 - Estágios da formação do biofilme.....	24
Tabela 3.6 - Comparação de taxas de remoção de nitrogênio em reatores com biofilme	28
Tabela 3.7 - Cinética do filtro biológico nitrificante	37
Tabela 3.8 - Comparação de taxas de remoção de nitrogênio em FB	45
Tabela 4.1 - Características principais do reator UASB piloto	53
Tabela 4.2 - Características principais do reator UASB ETE EESC-USP	53
Tabela 4.3 - Características principais para projetar o FBAA e suas dimensões.....	54
Tabela 4.4 - Características do material suporte.....	56
Tabela 4.5 - Caracterização do esgoto sanitário	57
Tabela 4.6 - Composição média do biogás	57
Tabela 4.7 - Fases de operação do FBAA.....	59
Tabela 4.8 - Pontos de coleta de amostras do FBAA	59
Tabela 4.9 - Parâmetros e frequência de análises	60
Tabela 4.10 - Composição de substrato nitrificado sintético	61
Tabela 4.11 - Diluições utilizadas para o ensaio de NMP de bactérias nitrificantes.....	62
Tabela 4.12 - Diluições utilizadas para o ensaio de NMP de bactérias desnitrificantes.....	63
Tabela 5.1 - Comportamento da DQO na Fase I de operação.....	75
Tabela 5.2 - Comportamento médio do nitrogênio na nitrificação durante a Fase I de operação	82
Tabela 5.3 - Comportamento média da alcalinidade e o pH na nitrificação durante a Fase I..	87
Tabela 5.4 - Comportamento da temperatura e do OD na nitrificação, durante a Fase I	89
Tabela 5.5 - Comportamento do nitrogênio na desnitrificação, durante a Fase I de operação	94
Tabela 5.6 - Comportamento médio do OD e os sulfatos na desnitrificação, durante a Fase I	99
Tabela 5.7 - Disponibilidade CH ₄ e H ₂ S para desnitrificação, durante a Fase I de operação	100

Tabela 5.8 - Requerimento de doador de elétrons para desnitrificação durante a Fase I de operação	101
Tabela 5.9 - Comportamento médio do pH e alcalinidade total na desnitrificação, durante a Fase I de operação.....	103
Tabela 5.10 - Comportamento médio do nitrogênio durante os períodos C e E na Fase II de operação	106
Tabela 5.11 - Comportamento do pH, AT, sulfatos e OD na Fase II de operação.....	108
Tabela 5.12 - Comportamento taxas de remoção de nitrogênio durante a operação do FBAA	110
Tabela 5.13 - NMP de bactérias nitrificantes e desnitrificantes durante a operação do FBAA	111
Tabela 5.14 - Atividade desnitrificante durante a operação do FBAA.....	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

ANAMMOX	anaerobic ammonium oxidation
ASBR	anaerobic sequencing batch reactor
AT	alcalinidade total
BOA	bactérias oxidantes de amônia
CANON	completely autotrophic nitrogen removal over nitrite
C/N	razão carbono-nitrogênio
CH ₄	metano
D	desnitrificação
DBO	demanda bioquímica de oxigênio
DQO	demanda química de oxigênio
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
ETE	estação de tratamento de esgotos
EPA	Environmental Protection Agency
F1	ponto de amostragem na saída do compartimento nitrificante
1F1	primeiro ponto de amostragem do FBAA
2F2	segundo ponto de amostragem do FBAA
3F1	terceiro ponto de amostragem do FBAA
4F1	quarto ponto de amostragem do FBAA
6F2	sexto ponto de amostragem do FBAA
F2	ponto de amostragem na saída do compartimento desnitrificante
FB	filtro biológico
FBAA	filtro biológico aeróbio-anóxico
FBC	filtro biológico para remoção de matéria carbonácea
FBN	filtro biológico nitrificante
FISH	hibridização In situ fluorescente
G-S-L	separador gás-sólido-líquido
H ₂ S	gás sulfídrico
K	constante de saturação
N	nitrificação

N-amon	nitrogênio amoniacal
NMP	número mais provável
N-N ₂	nitrogênio molecular
N-NO ₂ ⁻	nitrogênio na forma de nitrito
N-NO ₃ ⁻	nitrogênio na forma de nitrato
N-NO _x	nitrogênio na forma de compostos de nitrogênio oxidado
N-NTK	nitrogênio total Kjeldahl
NRC	National Research Council
OD	oxigênio dissolvido
PROSAB	programa de pesquisa em saneamento básico
RBC	rotating biological contactor
R _n	velocidade de utilização de nitrogênio
SHARON	system for high ammonia removal over nitrite
SN	short nitrification
SND	simultaneous nitrification denitrification
SO ₄ ⁻²	enxofre na forma de sulfato
SU	ponto de amostragem correspondente a saída UASB
TDH	tempo de detenção hidráulica
TX	Texas
UASB	reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo
USP	Universidade de São Paulo

SUMARIO

1 . INTRODUÇÃO	1
2 . OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 . REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 Remoção Biológica de Nitrogênio.....	4
3.1.1 Nitrificação autótrofa	5
3.1.2 Nitrificação heterótrofa	7
3.1.3 Nitrificação curta (SHARON)	8
3.1.4 Desnitrificação heterótrofa	9
3.1.5 Desnitrificação Autótrofa	17
3.1.6 Desnitrificação Aeróbia.....	19
3.1.7 Oxidação anaeróbia de nitrogênio amoniacal.....	20
3.1.8 Nitrificação e desnitrificação simultânea	22
3.2 Biofilmes	23
3.2.1 Transferência de massa em reatores com biofilme	25
3.2.2 Remoção de nitrogênio em biofilmes.....	26
3.3 Filtros Biológicos Percoladores	29
3.3.1 Material suporte	30
3.3.2 Ventilação	31
3.4 Remoção de nitrogênio em FB	31
3.4.1 Nitrificação	31
3.4.2 Desnitrificação em FB.....	41

3.4.3 Modelos	46
3.5 Pós-tratamento de efluentes de reatores UASB em FB	48
3.6 Considerações finais.....	49
4 . MATERIAL E MÉTODOS.....	51
4.1 A Instalação experimental	51
4.1.1 O reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo – UASB.....	52
4.1.2 O filtro biológico aeróbio/anóxico - FBAA	54
4.1.3 Água Residuária.....	57
4.1.4 Doador de elétrons para desnitrificação	57
4.2 Procedimento experimental	58
4.2.1 Partida do sistema	58
4.2.2 Fases de operação.....	58
4.2.3 Monitoramento do sistema	59
4.2.4 Estudos microbiológicos	60
5 . RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
5.1 Imobilização da biomassa.....	64
5.2 Partida do sistema	64
5.2.1 Nitrificação	64
5.2.2 Desnitrificação	71
5.3 FASE I de operação	72
5.3.1 Remoção de DQO	72
5.3.2 Nitrificação	76
5.3.3 Desnitrificação	90
5.4 FASE II de operação	103
5.4.1 Comportamento do nitrogênio	104
5.4.2 Comportamento do pH, alcalinidade total, OD e sulfatos.....	107
5.5 Taxas de remoção de nitrogênio	108

5.6 Estudo microbiológico	111
5.6.1 NMP de bactérias nitrificantes e de bactérias desnitrificantes	111
5.6.2 Ensaio de atividade desnitrificante.....	112
5.6.3 Acompanhamento das morfologias presentes no reator.....	112
6 . CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	116
6.1 Conclusões.....	116
6.2 Recomendações	118
7 . REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119

1 . INTRODUÇÃO

Diante das condições ambientais, culturais e econômicas dos países da América Latina, soluções funcionalmente simples com alta relação benefício/custo e apropriadas às realidades locais, deverão ser consideradas no tratamento das águas residuárias.

Não existe uma solução que atenda integralmente a todos os requisitos que devem ser observados para satisfazer a demanda por sistemas simplificados. No entanto, a aplicação da tecnologia anaeróbia, nas suas diversas formas, apresenta-se como tecnologia viável de ser implantada em países da América Latina e em regiões de clima tropical e subtropical, onde as condições climáticas são favoráveis à operação de reatores à temperatura ambiente. Essa tecnologia, em geral, é de baixo custo, robusta e os sistemas anaeróbios modernos vêm apresentando melhoria de seu desempenho, tendo-se um aumento muito grande não somente da velocidade de remoção do material orgânico, mas também da porcentagem do material orgânico digerido.

Contudo, compostos como nitrogênio amoniacal, fosfato, sulfeto, e microrganismos patogênicos, que são removidos apenas parcialmente, além da presença de matéria orgânica remanescente, fazem com que a qualidade do efluente de reator anaeróbio dificilmente atenda aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental de diversos países, tornando necessária a inclusão de uma etapa de pós-tratamento, que permita o polimento da qualidade do efluente gerado.

Desta forma, a necessidade de melhorar a qualidade dos efluentes de reatores anaeróbios, unida à crescente preocupação em relação aos nutrientes presentes nas águas residuárias tratadas, redundou na maior atenção à pesquisa e às aplicações concernentes aos sistemas combinados anaeróbio/aeróbio, para o tratamento e pós-tratamento de águas residuárias.

O aprofundamento no conhecimento dos processos envolvidos, aliado às descobertas no campo da microbiologia e de novos processos biológicos, permitiu o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e mais econômicas. Conseqüentemente, além de se estudarem

configurações de sistemas convencionais, também se têm procurado evoluir no conhecimento da potencialidade do emprego de novas configurações de reatores.

No Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos-USP, iniciou-se, em 1975, uma linha de pesquisa sobre processos anaeróbios. A partir daí, vários outros trabalhos foram concluídos envolvendo partida, desempenho, toxicidade, desenvolvimento de novas configurações de reatores anaeróbios, e pós-tratamento, entre outros. Tem-se estudado, como alternativas de pós-tratamento, sistemas tais como lodos ativados, reatores em batelada seqüenciais, disposição controlada no solo, sistemas mistos de leito fixo, tratamento físico-químico, flotação, reator aeróbio radial de leito fixo, e biofiltros aerados submersos. Porém, o potencial de pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios em filtros biológicos percoladores (FB), que fornecem, em geral, efluentes com elevado grau de nitrificação e desnitrificação e são consideradas unidades simples do ponto de vista operacional, não tem sido adequadamente explorado, tornando-o objeto desta investigação. Acredita-se que o FB pode-se constituir em alternativa muito interessante para remoção de nutrientes de efluentes anaeróbios.

Com base nessas observações e previsões, foi concebido o presente estudo, para avaliar um sistema combinado, em escala piloto, constituído por um reator UASB, como unidade onde ocorre a estabilização da maior fração de matéria orgânica, particulada e solúvel, seguido de filtro biológico aeróbio/anóxico (FBAA), para a remoção de parte da fração remanescente de matéria orgânica carbonácea e para a remoção de nitrogênio.

Além disso, e devido aos resultados promissores obtidos na utilização do gás metano como fonte exógena de carbono complementar na desnitrificação, pretendeu-se avaliar o potencial de desnitrificação do FBAA utilizando-se o biogás gerado no reator UASB como fonte exógena de carbono.

Previu-se, também, a obtenção de informações sobre o desenvolvimento dos processos, que permitiram a determinação das condições adequadas para o desempenho eficiente do sistema estudado.

2 . OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar, em escala piloto, a aplicação de um filtro biológico aeróbio/anóxico (FBAA), como alternativa de pós-tratamento de efluente de reator UASB, visando a remoção de nitrogênio.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar o comportamento do filtro biológico aeróbio/anóxico com relação à nitrificação e à desnitrificação;
- Avaliar o potencial de desnitrificação do filtro biológico aeróbio/anóxico quando o biogás gerado em reator UASB é utilizado como fonte exógena de carbono;
- Avaliar o potencial de uso de um novo material como material suporte para sustentar a biomassa gerada no filtro biológico aeróbio/anóxico

3 . REVISÃO DA LITERATURA

Considerando-se a grande abrangência deste trabalho, relacionada com os tipos de reatores e de processos envolvidos, e levando-se em conta que existem diversos trabalhos atuais e de alto nível sobre o processo e a configuração de reatores anaeróbios, este assunto não será abordado.

Em vista disso, a revisão da literatura foi direcionada para os processos de nitrificação e desnitrificação e para os reatores de filme fixo; e mais especificamente, ao uso de filtros biológicos percoladores (FB) na remoção de nitrogênio de águas residuárias. Além disso, para facilitar a compreensão da temática que é objeto de pesquisa deste trabalho, introduzem-se conceitos e definições, assim como se apresentam resultados de alguns dos estudos mais relevantes descritos na literatura.

3.1 Remoção Biológica de Nitrogênio

O nitrogênio existe no ambiente em vários estados de oxidação, principalmente nas formas de nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e nitrogênio gasoso, sendo que o nitrogênio amoniacal e o nitrato podem causar graves problemas ambientais.

Compostos de nitrogênio são encontrados em altas concentrações nas águas residuárias industriais, enquanto que águas residuárias domésticas contêm, em média, 60% de nitrogênio amoniacal, 40% de nitrogênio orgânico e quantidades traço de nitrito e nitrato (BARNES e BLISS, 1983).

Métodos tradicionais de remoção de nitrogênio das águas residuárias incluem a diluição da água residuária, pré-tratamento, *stripping*, cloração no *breakpoint* e troca iônica (METCALF e EDDY, 2002). Embora esses métodos sejam eficientes, eles apresentam custos elevados, requerem adição de produtos químicos e podem liberar compostos tóxicos no ambiente. Esses fatores são os principais responsáveis pela preferência na utilização de processos biológicos para a remoção de nitrogênio.

A remoção biológica de nitrogênio inclui a combinação de processos aeróbios e anóxicos: (a) oxidação bacteriana (nitrificação) de nitrogênio amoniacal a nitrato, e (2) a redução microbiológica (desnitrificação) de nitrito/nitrato a nitrogênio gasoso.

Embora os conceitos básicos da nitrificação e desnitrificação já tenham sido estabelecidos, a partir de pesquisas que datam de 1926 (KLUYVER e DONKER¹, apud Van LOOSDRECHT e JETTEN, 1998) e 1910 (BEIJERINCK e MINKMAN², apud Van LOOSDRECHT e JETTEN, 1998) respectivamente, e os estudos sobre a microbiologia dos processos tenham se iniciado há mais de um século, diversos trabalhos sobre a conversão do nitrogênio continuam a ser publicados.

Com o auxílio dos avanços na microbiologia, estudos recentes mostram que novos processos microbianos envolvendo as transformações de compostos de nitrogênio podem ocorrer em estações de tratamento de esgotos (ETE). Existe uma grande quantidade de compostos de nitrogênio envolvida nos processos de tratamento das águas residuárias, fazendo com que numerosas reações bioquímicas possam ocorrer, devido à presença de diversos grupos microbianos. No entanto, a maioria dessas populações apresenta baixas velocidades de crescimento, o que dificulta o estudo dessas reações.

Essas possíveis conversões fazem o estudo da remoção do nitrogênio ainda mais complexo, pois o próprio balanço de massa do processo torna-se difícil.

De forma esquemática, a complexidade das reações bioquímicas do nitrogênio que ocorrem em sistemas aquáticos é ilustrada na Figura 3.1.

A seguir, apresenta-se a descrição sucinta das principais formas de remoção de nitrogênio, inclusive alguns processos inovadores recentemente relatados.

3.1.1 Nitrificação autótrofa

A nitrificação pode ser definida, em termos gerais, como a transformação biológica de compostos nitrogenados orgânicos e inorgânicos de um estado reduzido a um estado mais oxidado (WETZEL, 1975). Na nitrificação, o íon amônio (NH_4^+) é transformado em nitratos, o que requer a mediação de bactérias específicas, principalmente autótrofos ou mixotróficos, e se realiza em dois passos sequenciais:

¹ KLUYVER, A.J.; DONKER, H.J. (1926). Die einheit in der biochemie. *Chem. Zelle Gewebe*, n.13, p.134-190

² BEIJERINCK, M.; MINKMAN, D. (1910). Bildung und verbrauch von stickoxydul durch bacterien. *Zentralbl. Bakteriol, Parasitenk. Abt.II*, v.25, p.30-60

1. oxidação de N-NH_4^+ a nitrito (NO_2^-) – nitritação; e
2. oxidação de NO_2^- a nitrato (NO_3^-) – nitratação

Figura 3.1 - Conversões biológicas do nitrogênio

Fonte: Van LOOSDRECHT e JETTEN (1998)

Os principais microrganismos envolvidos na nitrificação são bactérias estritamente aeróbias, quimiotróficas obrigatórias, que não necessitam de substrato orgânico para seu crescimento. A energia da síntese é obtida da oxidação do íon amônio ou do nitrito (YANTARASRI et al., 1992). As bactérias *Nitrossomonas sp.* são citadas como as principais responsáveis pela oxidação do íon amônio, embora sejam conhecidos outros gêneros capazes de efetuar esse processo, como a *Nitrossospira sp.* (HIORNS et al., 1995). A *Nitrobacter agilis* é o organismo mais conhecido que pode mediar na oxidação do nitrito a nitrato.

Deve-se destacar que a nitrificação não resulta na remoção do nitrogênio do meio líquido, uma vez que os produtos da reação são compostos nitrogenados solúveis. A reação global da nitrificação é apresentada na eq.(1), sendo a massa celular (SSV) representada pela fórmula $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ (EPA, 1975).

A eq. (1) indica que por mol de NH_4^+ convertido, uma quantidade significativa de O_2 é requerida, e uma quantidade importante de alcalinidade é consumida pela produção de íons hidrogênio. Além dos requerimentos estequiométricos, a alcalinidade residual pode ser necessária para manter um pH adequado (BIESTERFELD et al., 2003a).

As bactérias nitrificantes são sensíveis a alguns fatores ambientais e operacionais. Altas concentrações de nitrogênio amoniacal e ácido nitroso, baixa concentração de OD, valores de pH e temperatura fora das faixas ótimas, e compostos inibidores como sulfeto, entre outros fatores, podem exercer tanto uma ação direta na atividade enzimática, na velocidade de crescimento e na formação de produtos inibidores; quanto uma ação indireta na estrutura do biofilme, difusão e solubilidade do oxigênio.

Além disso, devido ao lento crescimento das bactérias nitrificantes, faz-se necessários altos tempos de retenção celular, para permitir o desenvolvimento e a permanência da biomassa nitrificante no reator. Na Tabela 3.1, apresenta-se um resumo dos principais requisitos ambientais, sugeridos por vários autores.

Tabela 3.1 - Requisitos ambientais na nitrificação

<i>Consumo</i> <i>mg/mg NH_4^+ oxidado</i>		<i>Temperatura</i> <i>°C</i>	<i>pH</i>	<i>OD</i> <i>mg.L⁻¹</i>	<i>Referência</i>
<i>Alcalinidade</i> <i>(CaCO₃)</i>	<i>Oxigênio</i>				
7,14	4,6	> 20	8 a 9	> 0,5	EPA (1975)
7,0	4,3	30 a 36	7,5 a 8,5	> 0,2	BARNES e BLISS (1983)
-	-	-	8 a 9	>1,5	HENZE et al. (1997)
-	-	28 a 36	7,2	2	KOS (1998)
7,14	4,5	-	7 a 8	2	Van HAANDEL e MARAIS (1999)
7,07	4,32	-	-	-	WEF (1998)

3.1.2 Nitrificação heterótrofa

A nitrificação pode ocorrer pela ação de bactérias nitrificantes heterótrofas, como por exemplo, *Arthrobacter* (VERSTRAETE, 1972³ apud MARCHETTO, 2001), e *Thiosphaera pantotropha* (JETTEN et al., 1997⁴ apud MARCHETTO, 2001), sendo esta última não só

³ VERSTRAETE, W. (1972). Heterotrophic nitrification by *Arthrobacter* sp. *J. Bacteriol.* n.110, p.955-961

⁴ JETTEN, M.S.M. et al. (1997). Novel principles in the microbial conversion of nitrogen compounds. *Antonie Van Leeuwenhoek.* v.71, p.75-93

nitrificante heterotrófa, mas também desnitrificante aeróbia (conversão da maior parte do nitrito diretamente em nitrogênio gasoso).

A oxidação de nitrogênio amoniacal por meio de organismos heterótrofos requer uma fonte externa de carbono para obter energia (ao contrário do que ocorre na nitrificação autotrófica), o que resulta na redução do coeficiente de produção. Desta maneira, considera-se a nitrificação como um tipo de destinação de elétrons para esses organismos (PATUREAU et al., 1994). A vantagem ecológica para esses organismos (quando comparados com organismos nitrificantes autotróficos) é o incremento na sua taxa de crescimento, causado pela utilização simultânea do oxigênio e nitrato como receptores de elétrons (PATUREAU et al., 1994; ZHAO, 1999).

A nitrificação heterótrofa torna-se de interesse quando a água residuária contém uma alta relação DQO/N (> 10).

3.1.3 Nitrificação curta (SHARON)

A possibilidade de interromper o processo de nitrificação obtendo-se como produto final nitrito (inibir a nitratação), através da manutenção de condições ambientais desfavoráveis ao crescimento dos organismos responsáveis, é citada, na literatura, como uma forma possível de tornar o processo de nitrificação mais curto e, portanto, mais econômico, pois elimina uma etapa em que o consumo de oxigênio pela biomassa é elevado.

Uma das formas de inibição da etapa de nitratação é pela manutenção do pH em valores desfavoráveis ao crescimento de bactérias que oxidam nitrito (nitratantes). Alguns autores consideram que a presença simultânea e em excesso de nitrogênio amoniacal e ácido nítrico pode inibir o processo (GEE et al., 1990). Como o valor do pH afeta significativamente as concentrações desses compostos, considera-se possível a operação do reator em pH adequado para favorecer unicamente a oxidação de nitrogênio amoniacal para o nitrito. É possível, porém, que depois de algumas semanas possa ocorrer a adaptação das nitratantes a essa condição, restabelecendo-se a nitrificação completa, tornando o processo instável (ALLEMAN e IRVINE, 1984).

Outra opção seria promover a retirada contínua das nitratantes do meio, juntamente com o efluente, impondo baixos tempos de detenção hidráulica no reator. Essa opção leva em consideração a baixa velocidade de crescimento desses organismos em altas temperaturas, o que exigiria sua retenção no sistema por período de tempo maior do que aquele necessário para o crescimento das nitritantes. O controle cuidadoso da idade de lodo, ou tempo de

retenção celular, parece ser o melhor parâmetro operacional para garantir a estabilidade da nitrificação curta (RANDALL e BUTH, 1984; HELLINGA et al., 1997).

A competição pelo substrato pode também ser usada para inibir as bactérias nitratantes. A baixa afinidade pelo oxigênio que estas bactérias possuem, ao contrário do que sucede com as nitritantes, é útil para restringir seu crescimento (PICIOREANU et al., 1997; LAANBROEK, 1993⁵; apud Van LOOSDRECHT e JETTEN, 1998). Essa condição pode ser conseguida criando-se condições anóxicas dentro dos flocos, ou pela alternância rápida entre as condições aeróbia e anóxica. Desse modo, a operação do reator a baixas concentrações de OD poderá permitir o controle do crescimento das bactérias nitratantes e, portanto, a estabilidade do processo.

GÓRSKA et al. (1997) indicam que a nitrificação curta é interessante para águas residuárias com altas concentrações de nitrogênio amoniacal e que apresentam baixa relação DQO/N.

3.1.4 Desnitrificação heterótrofa

Existem três tipos de redução biológica do nitrato: (1) desnitrificação (eq.2); (2) assimilação do nitrato, e (3) redução dissimilativa do nitrato para o íon amônia (eq.3) (BARBER e STUCKEY, 2000).

A desnitrificação biológica é um processo de redução do nitrato para óxido nitroso (N₂O) e para nitrogênio gasoso (N₂), catalisada por microrganismos heterótrofos e autótrofos. Ocorre em condições anóxicas e na presença de doadores de elétrons específicos, como matéria orgânica, compostos reduzidos de enxofre ou hidrogênio molecular, sendo seus elétrons transferidos para os compostos de nitrogênio oxidados em vez de serem transferidos para o oxigênio.

Um ponto de interesse dessa conversão é a possibilidade de liberação, para o ambiente, de produtos intermediários tais como HNO₂, NO e N₂O (CZEPIEL et al., 1995). Esses produtos resultam da redução incompleta, devida à baixa disponibilidade de elétrons em

⁵ LAANBROEK, H.J.; GERARDS, S. (1993). Competition for limiting amounts of oxygen between *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter winogradsky* grown in mixed continuous cultures. *Arch. Microbiol.* n.159, p.435-459..

compostos orgânicos, constituindo-se em fator limitante da desnitrificação, e impedindo que o processo seja completo.

No que se refere ao N_2O , Van LOOSDRECHT e JETTEN (1998) afirmam que, sendo este composto altamente solúvel em água, sua liberação para a atmosfera não é fácil, resultando, inicialmente, na sua acumulação no meio líquido, seguido do seu consumo pelas bactérias que foram adaptadas durante a mudança da condição aeróbia para a anóxica, o que geralmente ocorre em poucos minutos.

A desnitrificação pode ocorrer devido à atividade de diversas espécies de bactérias desnitrificantes ou desnitrificantes parciais, comumente encontradas nos sistemas de tratamento de esgotos, como: *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Acinetobacter* (EISENTRAEGER et al., 2001). Utilizando sondas genéticas (análise DNAr 16S), tem-se identificado: *Thauera aromatica*, *Alcaligenes defragrans*, *Comamonas terrigena* e *Acidovorax sp* (ETCHEBEHERE et al., 2000).

Nem todos os microrganismos, classificados como desnitrificantes, podem executar toda a rota metabólica, desde nitrito até o N_2 . Alguns microrganismos são capazes de executar apenas uma parte do metabolismo, a partir de um dos compostos iônicos de nitrogênio (nitrito ou nitrato) para um dos compostos gasosos (NO , N_2O ou N_2) sendo estes organismos identificados como desnitrificantes parciais. Além disso, alguns organismos são capazes, apenas, de reduzir nitrato para nitrito, sendo referidos como redutores de nitrato (BOTHE et al., 2000).

Na desnitrificação heterótrofa, a presença de um doador de elétrons é essencial para a redução de nitrato. O doador de elétrons pode ser obtido por meio da adição de uma fonte externa de carbono, de material orgânico presente nas águas residuárias, ou de uma combinação deles. A respiração endógena das bactérias desnitrificantes pode ser também utilizada como fonte de carbono, mas a velocidade de reação é muito baixa.

Muitas fontes externas de carbono são usualmente utilizadas para promover o processo de desnitrificação. Metanol, glicose, etanol e acetato têm sido muito utilizados como fonte de carbono, pois suas eficiências na desnitrificação foram comprovadas (SANTOS et al., 2004; ELEFSINIOTIS et al., 2004; KESSERÜ et al., 2002; KIM et al., 2002; CERVANTES et al., 2001; LEMMER et al., 1997; HER e HUANG, 1995; RHEE e FUHS, 1978).

Entretanto, a utilização de fontes externas de carbono pode inviabilizar aplicações em grande escala, devido ao alto custo, sendo necessária a utilização de fontes mais simples e

facilmente biodegradáveis, que podem tornar o processo mais econômico, além de mais eficiente (COSTA et al., 2000).

Uma alternativa para minimizar custos decorrentes do uso de fontes externas de carbono é a utilização de fontes provenientes de etapas anteriores ao pós-tratamento das águas residuárias. Desta forma, o gás metano produzido na digestão anaeróbia torna-se uma fonte interessante a ser utilizada na desnitrificação.

HOUBRON et al. (1999) e RAJAPAKSE e SCUTT (1999) sugerem que o gás metano pode ser fonte externa alternativa de carbono, por ser um composto natural, barato, não tóxico e apresentar facilidade de eliminação.

Como na nitrificação, existem também na desnitrificação fatores ambientais e operacionais que influem tanto na taxa como na eficiência do processo.

A Tabela 3.2 apresenta um resumo dos principais requisitos ambientais, sugeridos por vários autores.

Tabela 3.2 - Principais fatores que interferem na desnitrificação

<i>Referência</i>	<i>Fatores</i>		
	<i>pH</i>	<i>OD mg.L⁻¹</i>	<i>Temperatura °C</i>
HENZE et al. (1997)	7 a 9	ausência	35
SURAMPALLI et al. (1997)	6,5 a 8		10 a 30
POCHANA e SÉLLER (1999)		≤ 0,2	
Van HAANDEL e MARAIS (1999)	7 a 7,5	≤ 0,2	7 a 40
HOUBRON et al. (1999)		< 1	
JIANPING et al. (2003)	7,5		30

A temperatura e o pH são parâmetros importantes, os quais se devem manter dentro de uma faixa ótima para garantir a taxa máxima de desnitrificação.

Geralmente, a desnitrificação ocorre efetivamente sob condições limites de oxigênio. Se a concentração de OD no meio for maior que 1,0 mg.L⁻¹, tanto a atividade enzimática, como a síntese de enzimas desnitrificantes, são impedidas. Além do mais, quando as células são expostas a mudanças da condição anóxica para a aeróbia, a produção de produtos intermediários é promovida (OTTE et al., 1996). Essa regulação é atribuída às endoenzimas da célula (mais de 40 genes estão envolvidos no processo de desnitrificação) que não podem reagir imediatamente à mudança das condições ambientais (BAUMANN et al., 1997).

Segundo JOBBÁGY et al. (2000) e PLÓSZ et al. (2003), o efeito da presença de oxigênio depende da velocidade de desnitrificação, sendo menor quando a velocidade é alta e, significativo quando a velocidade é baixa.

O uso de uma relação C/N (carbono/nitrogênio) abaixo do ideal leva ao acúmulo de nitrito, devido à falta de doador de elétrons (HER e HUANG, 1995).

A Tabela 3.3 apresenta valores de C/N utilizando diversas fontes de carbono, sugeridos por vários autores.

Tabela 3.3 - Relação C/N para desnitrificação

<i>Referência</i>	<i>C/N</i>
USEPA (1993)	2,86
BANDPI e ELLIOT (1998)	Baixos valores de C/N causam acúmulo de nitrito A elevados valores de C/N a redução dissimilativa de nitrato a N-amon pode ocorrer, prejudicando o processo
GYLSBERG et al. (1998)	
TSENG et al. (1998)	5,1
HOUBRON et al. (1999)	3,6 água residuária sintética 4,6 água residuária real
POCHANA e KELLER (1999)	6 a 7
BOSSANDER e WESTLUND (2000)	3,61
CALLADO (2001)	0,9 a 1,7
CHIU e CHUNG (2003): a relação varia de acordo com a concentração de nitrato	5,5 (25 mg N-NO ₃ ⁻ .L ⁻¹)
	4,5 (50 mg N-NO ₃ ⁻ .L ⁻¹)
	4,0 (100 mg N-NO ₃ ⁻ .L ⁻¹)
	2,6 (200 mg N-NO ₃ ⁻ .L ⁻¹)
JIANPING et al. (2003)	0,95
BIESTERFELD et al. (2003b)	3,81
CARRERA et al. (2004)	4,2
ISLAS-LIMA et al. (2004)	0,54

A Tabela 3.3 sugere que os valores ideais para a relação C/N variam de acordo com a fonte de carbono utilizada, o tipo de substrato e inóculo utilizados, assim como a configuração e operação do sistema de tratamento. Esta relação deve, portanto, ser analisada para cada caso em particular.

3.1.4.1 Metano como fonte de carbono para a desnitrificação

As bactérias metanotróficas podem usar o metano como única fonte de energia e de carbono, sob condições aeróbias. A oxidação do metano a metanol é catalisada pela enzima mono-oxigenase, enquanto que outras oxidações são catalisadas pela deshidrogenase.

Grandes quantidades de metanotróficas são encontradas em regiões onde o metano produzido anaerobiamente pelas metanogênicas está entrando em áreas aeróbias. Por isso, constituem-se como importantes barreiras que impedem a entrada do metano na atmosfera.

As metanotróficas são um subgrupo das metilotróficas e pertencem à família das *Methylococcaceae* (BÉDARD e KNOWLES, 1989⁶ apud EISENTRAEGER et al., 2001). O termo “*metanotrofo*” refere-se às bactérias metilotróficas que são capazes de usar metano e possivelmente metanol como fonte de energia e de carbono. Todas as bactérias metanotróficas isoladas são aeróbias estritas (GREEN, 1991⁷ apud EISENTRAEGER et al., 2001), podem usar amônia, nitrato e em alguns casos nitrito como fonte de nitrogênio, e muitas delas podem fixar nitrogênio. Existem bactérias metanotróficas capazes de reduzir de uma forma dissimilativa nitrato a nitrito e oxidar amônia via óxido nítrico a nitrito (BÉDARD e KNOWLES, 1989 apud EISENTRAEGER et al., 2001).

A reação simplificada da desnitrificação utilizando o metano como fonte de carbono é apresentada na eq.(4).

Para EISENTRAEGER et al. (2001), a não existência de relatos bem sucedidos de enriquecimentos de culturas com metano, sob condições anóxicas ou anaeróbias, além da comprovação de que o metano é oxidado pela enzima mono-oxigenase (MASON, 1977), indicam que o metano não pode ser metabolizado na ausência de oxigênio.

Contudo, a demonstração obtida por KOSIUR e WARFORD (1979⁸ apud EISENTRAEGER et al., 2001) sobre o consumo de metano em amostras de sedimento incubadas anaerobiamente, sugerem que algumas bactérias redutoras de sulfato também oxidam o metano (*Desulfovibrio desulfuricans*). Neste caso, o metano é oxidado de forma dissimilativa, enquanto as bactérias usam o acetato como fonte de energia.

DAVIES (1973) reportou que culturas puras são capazes de desnitrificar usando metano como fonte de carbono. Porém, como o substrato utilizado no estudo foi baseado em uma solução de vitaminas dissolvidas em etanol, 280 mg.L⁻¹ estiveram disponíveis para

⁶ BÉDARD, C.; KNOWLES, R. (1989). Physiology, biochemistry and specific inhibitors of CH₄, NH₄⁺ and CO oxidation by methanotrophs and nitrifiers. *Microbiol. rev.* n.53, p.68-84.

⁷ GREEN, P. (1991). The genus *Methylobacterium*. In *The Prokaryotes: a Handbook on the biology of bacteria: Ecophysiology, isolation, identification, applications*, eds. p.2342-2349. Springer, New York.

⁸ KOSIUR, D.; WARFORD, A.L. (1979). Methane production and oxidation in Santa Barbara basin sediments. *Estuarine coastal mar sci.* n.8, p.379-385.

desnitrificação. Portanto, pode-se concluir que bactérias não metanotróficas foram enriquecidas nesse estudo (MASON, 1977).

MECHSNER e HAMER (1985⁹ apud EISENTRAEGER et al., 2001) estudaram a desnitrificação aeróbia com metano, usando culturas mistas de bactérias hipomicrobiaceae (bactérias desnitrificantes que usam metanol) e bactérias metanotróficas. O estudo parou abruptamente quando o oxigênio presente no *head space* foi consumido. Como as quantidades medidas de nitrato reduzido foram insignificantes, não foi possível medir a produção de nitrogênio gasoso.

WISOTZKY e BORDTKE (1992¹⁰, apud EISENTRAEGER et al., 2001) usaram culturas mistas de *methylococeus sp* e *hypomicrobium sp* para desnitrificar água potável enriquecida com nitrato e fosfato, em presença de oxigênio e metano. Neste estudo, não foi possível determinar a relação entre o consumo de nitrato e a produção de nitrogênio gasoso, nem se o nitrato foi consumido de uma forma assimilativa ou dissimilativa. Como foi produzida uma grande quantidade de biomassa, concluiu-se que o consumo de nitrato ocorreu por meio da via assimilativa.

WERNER (1993¹¹ apud EISENTRAEGER et al., 2001) utilizou o biogás produzido em um aterro sanitário como fonte de carbono para a desnitrificação de lixiviados. O biogás era composto por 54% de metano, 40% de CO₂ e 6% de N. No estudo, não foi possível determinar, individualmente, a assimilação e a dissimilação do nitrato.

THALASSO et al. (1997) estudaram a desnitrificação de água residuária usando metano como única fonte de carbono e sob duas condições ambientais: anóxica e presença de oxigênio. Na primeira condição, a desnitrificação foi pouco significativa. Porém, na presença de oxigênio a desnitrificação foi bem sucedida e dependeu da pressão parcial do oxigênio. Embora os resultados obtidos no estudo apresentem o uso de metano para a desnitrificação como promissor, não foi totalmente esclarecida a incidência da presença de oxigênio para o sucesso do processo, assim como os mecanismos e os microrganismos envolvidos. Ficou

⁹ MECHSNER, K.; HAMER, G. (1985). Denitrification by methanotrophic/methylophilic bacterial associations in aquatic environments. In *Denitrification in the nitrogen cycle*. p.257-271. Plenum press, New york.

¹⁰ WISOTZKY, R.; BARDTKE, D. (1992). Denitrifikation von trinkwasser mit methan als elektronendonator denitrification of drinking water with methane as electron donor. *Gwg-wasser/abwasser*. v.133, n.10, p.550-556.

¹¹ WERNER, M. (1993). *Landfill gas for the denitrification of leachate of waste landfills*. Veroeffentlichungen universitaet braunschweig, Heft 53.

evidente o cuidado a se ter com a possibilidade da oxidação total do metano a CO_2 e água, o que pode interferir no consumo de nitrato.

RAJAPAKSE e SCUTT (1999) estudaram a desnitrificação em um reator com biomassa aderida, utilizando diferentes tipos de material suporte, uma cultura desnitrificante composta de bactérias metilotróficas, e gás natural (95% metano) como fonte de carbono. Foi confirmada a viabilidade do uso de gás natural para desnitrificação, quando são mantidas dentro do reator condições aeróbias e anaeróbias. A cultura desnitrificante avaliada adaptou-se rapidamente ao uso do metano.

COSTA et al. (2000) estudaram a desnitrificação em um reator de leito fixo e utilizando gás metano como doador de elétrons, sob duas condições: presença e limitação de oxigênio, para identificar os possíveis compostos envolvidos no processo. Os autores propõem que o acetato é o composto produzido pelas metanotróficas durante crescimento, sob concentração limitada de oxigênio, e é este composto o doador de elétrons utilizado pelas desnitrificantes.

EISENTRAEGER et al. (2001) avaliaram o uso de metano para a desnitrificação *in situ* de aquíferos. Como a oxidação do metano não ocorreu na ausência de oxigênio, os autores sugerem que a desnitrificação com metano só ocorrerá sob condições heterótrofas, em sistemas aeróbio-anaeróbio, onde as bactérias metanotróficas aeróbias produzem metabólitos, que são usados em condições anóxicas como doadores de hidrogênio pelas bactérias não metanotróficas, as quais foram capazes de realizar a desnitrificação utilizando metanol, acetato ou proteínas como fontes de carbono.

GAVAZZA (2003) avaliou comparativamente o desempenho de reatores desnitrificantes em batelada, tendo etanol, metanol e gás metano como doadores de elétrons. No estudo, apesar de o metano não ter sido tão eficiente como doador de elétrons quanto os demais, a desnitrificação foi alcançada com sucesso, tendo sido detectado que a resistência à transferência de massa exerce grande influência sobre o processo, pois, para o metano estar disponível à biomassa, deve estar dissolvido na massa líquida.

ISLAS-LIMA et al. (2004) demonstraram experimentalmente que em presença de metano e inóculo desnitrificante, o consumo de nitrato pode ser associado com a produção de nitrogênio gasoso, CO_2 e consumo de metano, confirmando que a desnitrificação ocorre conjuntamente com a oxidação anóxica do metano. A reação da oxidação anóxica do metano (eq. 5) apresenta-se termodinamicamente favorável.

Nesse estudo, o metano foi aplicado em diferentes pressões parciais, demonstrando que, para valores iguais ou maiores que 8,8 kPa, a velocidade de consumo de nitrato foi independente da pressão parcial de metano, em contraste com as menores velocidades de desnitrificação observadas, quando a pressão parcial de metano foi baixa. Isto indica que o processo de respiração depende da disponibilidade de doador de elétrons. Os pesquisadores concluíram que o metano poderia ser utilizado como doador de elétrons na desnitrificação, porém um cuidado especial deve-se ter com respeito à sua baixa solubilidade na água.

De forma geral, os estudos reportados mostram que a ocorrência da desnitrificação, tendo metano como doador de elétrons, quando a concentração de oxigênio é baixa, pode ocorrer tanto pela ação de bactérias consumidoras de metano e capazes de utilizar nitrato como receptor de elétrons na presença de oxigênio, quanto pela associação de dois tipos de bactérias, bactérias metanotróficas oxidadoras do metano e bactérias metilotróficas, que produzem um intermediário orgânico sob condições de oxigênio limitado, sendo este composto utilizado a seguir, como fonte de carbono pelas bactérias desnitrificantes aeróbias, anaeróbias ou facultativas. Esta reação é apresentada na eq. (6) (WERNER e KAYSER, 1991¹² apud RAJAPAKSE e SCUTT, 1999):

Segundo a eq. (6), o oxigênio é requerido para produzir o metanol necessário para a desnitrificação e, em contraste, devem ser mantidas condições anóxicas. Na presença de excesso de oxigênio, a remoção de nitrato será inibida e o metano produzido será oxidado a CO₂ e água. Essa via pode representar até 90% do metano oxidado.

Metanol, formaldeído e formiato são os mais importantes produtos intermediários produzidos, sendo também gerados citrato, polissacarídeos, proteínas e acetato (THALASSO et al., 1997; RAJAPAKSE e SCUTT, 1999; THAN e AJIT, 2004).

¹² WERNER M.; KAYSER R. (1991). Denitrification with biogas as external carbon source. *Wat. Sci. Tech.* v.23, p.701-708.

3.1.5 Desnitrificação Autótrofa

Para a desnitrificação autótrofa a fonte de energia é derivada de reações de oxido-redução com elementos tais como hidrogênio ou diversos compostos reduzidos de enxofre.

Da mesma forma, a desnitrificação pelas desnitrificantes autótrofas poderia ser, também, o resultado das reações químicas de alguns dos produtos intermediários da desnitrificação heterótrofa, mas ocorre unicamente sob condições especiais; portanto, considera-se esta atividade pouco significativa nos processos de tratamento de águas residuárias (RITCHIE e NICHOLAS, 1972¹³ apud Van LOOSDRECHT e JETTEN, 1998).

Reporta-se, em diversos estudos que a desnitrificação do nitrito por *Nitrossomonas eu.* pode utilizar o nitrogênio amoniacal ou o hidrogênio como doador de elétrons para produzir quantidades significativas de N₂O, NO ou N₂ (KUIAI e VERSTRAETE, 1998). Assim, considera-se que elas são as responsáveis pela ocorrência de uma “rara” conversão de nitrogênio em processos de tratamento de águas residuárias. Contudo, suas taxas de conversão ($5 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-9}$ ou $1,4 \cdot 10^{-5}$ gN.gSSV⁻¹.h⁻¹) são menores que as obtidas nos processos convencionais de nitrificação e desnitrificação (1 a 5 gN.gSSV⁻¹.h⁻¹) (RITCHIE e NICHOLAS, 1972, apud Van LOOSDRECHT e JETTEN, 1998; BOCK et al., 1995¹⁴, apud Van LOOSDRECHT e JETTEN, 1998).

GARRIDO et al. (1997) reportam que, em sistemas com biofilme nitrificante, o N₂O pode ser formado sob condições de instabilidade operacional, ou quando os organismos são afetados negativamente. A ocorrência desses fenômenos dificulta a determinação da fonte de N₂O, pois os microrganismos nitrificantes e desnitrificantes estão presentes simultaneamente, sendo que os produtos do decaimento da biomassa são utilizados como substrato para a desnitrificação (Van LOOSDRECHT e JETTEN, 1998).

FLERE e ZHANG (1997) reportam um tipo de desnitrificação autótrofa baseada no enxofre, que é efetivada por meio das bactérias *Thiobacillus denitrificans* e *Thiomicrospira denitrificans*, as quais utilizam o enxofre como doador de elétrons para reduzir nitrato a nitrogênio gasoso. Ao contrário do que ocorre com a desnitrificação heterótrofa este processo não requer uma fonte externa de carbono, ao mesmo tempo em que produz baixas quantidades

¹³ RITCHIE, G.A.; NICHOLAS, D.J. (1972). Identification of the sources of nitrogen oxide produced by oxidative and reductive processes in *Nitrosomonas europaea*. *Biochem. J.* v.126, p.1181-1191

¹⁴ BOCK, E. et al. (1995). Nitrogen loss caused by denitrifying *Nitrosomonas* cells using ammonium or hydrogen as electron donors and nitrite as electron acceptor. *Arch. Microbiol.* v.163, p.16

de biomassa. Portanto, considera-se que a desnitrificação autótrofa baseada no enxofre pode ser uma alternativa eficiente e de baixo custo, que pode substituir a desnitrificação heterótrofa.

3.1.5.1 H₂S e enxofre elementar como doador de elétrons na desnitrificação

A desnitrificação autótrofa tem sido dividida em dois tipos: desnitrificação baseada em hidrogênio e desnitrificação baseada em enxofre (LAMPE e ZHANG, 1996). Devido à dificuldade de gerar hidrogênio gasoso de águas residuárias diluídas, tem-se concentrado a atenção no estudo da desnitrificação baseada no enxofre.

Sob condições de limitação de oxigênio, o H₂S é oxidado a enxofre elementar segundo a eq.(7) (JANSSEN et al., 1999).

O enxofre elementar produzido é utilizado como doador de elétrons na desnitrificação autótrofa. A reação geral pode ser resumida como (SOARES, 2002):

Ao incluir a biomassa produzida, tem-se:

Além disso, o H₂S pode ser usado diretamente como doador de elétrons para desnitrificação:

Como reportado por SUBLETTE et al. (1998), a oxidação do enxofre, na presença de oxigênio, relaciona-se preferencialmente com a redução do oxigênio, o que indica que a desnitrificação usando H₂S como doador de elétrons ocorre só para níveis de oxigênio menores de 1 mg.L⁻¹.

Em estudo realizado por GARBOSSA et al. (2005), o biogás produzido em um reator UASB tratando esgoto sanitário foi usado como fonte complementar de carbono para a

desnitrificação de seu efluente. Foi operado um reator de fluxo horizontal aeróbio-anaeróbio com biomassa imobilizada para obter a nitrificação e desnitrificação. Foi obtida desnitrificação completa, sendo que o H_2S foi preferencialmente utilizado em lugar do CH_4 , como doador de elétrons.

Embora os resultados obtidos em diferentes pesquisas apresentem o uso do H_2S e o enxofre elementar como opção bastante atraente e promissora, são necessários mais estudos para o melhor entendimento dos mecanismos que envolvem o processo.

3.1.6 Desnitrificação Aeróbia

Sob condições aeróbias, a nitrificação é quantificada através da formação de nitrito ou nitrato, enquanto que a desnitrificação aeróbia geralmente não é considerada. Isto faz com que a nitrificação heterótrofa-desnitrificação aeróbia não seja um processo facilmente observável em estudos microbiológicos com cultivos puros (Van LOOSDRECHT e JETTEN, 1998).

A desnitrificação aeróbia é utilizada em dois contextos diferentes e, portanto, pode gerar confusão.

Em alguns casos, a desnitrificação aeróbia refere-se a microrganismos desnitrificantes, quando eles são sensíveis ao oxigênio; em outros casos, refere-se à desnitrificação que ocorre em reatores aerados. No último caso, pela limitação da difusão do oxigênio nos flocos ou nos biofilmes, ou pelo baixo grau de mistura nos compartimentos do reator, aparecem regiões anaeróbias, onde ocorre a desnitrificação convencional. Nos processos de Lodos Ativados, tamanhos de flocos na faixa de 0.15 mm são suficientemente grandes para permitir que ocorra desnitrificação significativa. O mesmo pode ocorrer em biofilmes com espessura de 0.1 mm (Van LOOSDRECHT e JETTEN, 1998).

Nos processos de Lodos Ativados, é possível que possa ocorrer a desnitrificação aeróbia. Sob condições limitantes de oxigênio, as células podem obter taxas de crescimento muito maiores quando respiram simultaneamente oxigênio e nitrato. Igualmente, os flocos do lodo presente serão principalmente anaeróbios, o que permitirá que a desnitrificação convencional possa ocorrer, fazendo com que seja quase impossível a diferenciação entre os dois processos (Van LOOSDRECHT e JETTEN, 1998).

Devido à complexidade de suas reações, em alguns casos, ao desconhecimento de seus mecanismos, em outros, e por apresentar taxas de conversão tão baixas, a desnitrificação aeróbia não é viável na prática.

3.1.7 Oxidação anaeróbia de nitrogênio amoniacal

Em teoria, o nitrogênio amoniacal pode ser oxidado se ele for o doador de elétrons na reação de desnitrificação (Van LOOSDRECHT e JETTEN, 1998). Nesse processo, podem ocorrer duas conversões: a oxidação anaeróbia de nitrogênio amoniacal para nitrogênio gasoso, e a oxidação aeróbia do nitrito para nitrato. A primeira reação é uma via bioquímica relativamente nova.

3.1.7.1 ANAMMOX

MULDER et al. (1995) descobriram o processo denominado ANAMMOX em um estudo, em escala de laboratório, utilizando um reator anaeróbio de leito fluidizado desnitrificante que tratava o efluente de um reator metanogênico. Foi observado o desaparecimento de grandes quantidades de nitrogênio amoniacal, enquanto o nitrato era consumido e o N_2 era produzido.

STROUST et al. (1998)¹⁵ apud THAN e AJIT (2004) propõem a seguinte equação para ANAMMOX:

Supõe-se que o nitrito é reduzido para hidroxilamina, a qual se associa com a amônia para resultar em hidrazina.

A velocidade de crescimento dos organismos autótrofos, que participam dessa conversão, parece ser significativamente lenta (0.1 a 0.05 d⁻¹), o que torna pouco provável sua presença nos processos desnitrificantes convencionais de águas residuárias. Desta maneira, a acumulação destes organismos no sistema deverá levar muitos meses. Apesar do crescimento lento da biomassa, a capacidade de conversão do processo ANAMMOX, uma vez estabelecida, pode ser significativa (Van de GRAAF et al., 1997¹⁶ apud Van LOOSDRECHT e JETTEN, 1998).

Em termos gerais, o ANAMMOX é um processo que permite que a desnitrificação ocorra a partir da utilização do nitrogênio amoniacal como doador de elétrons e nitrito como

¹⁵ STROUS *et al.* (1998). The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Appl Microbiol Biotechnol*, n.50, p.589–596.

¹⁶ Van de GRAAF, A. et al. (1997). Metabolic pathway for anaerobic ammonium oxidation on the basis N-15 studies in a fluidized bed reactor. *Microbiology*. n.143, p.2425-2421.

receptor de elétrons, e só pode ocorrer em sistemas autotróficos, com longos tempos de retenção celular ou em sistemas com biofilmes. O processo torna-se uma alternativa mais atraente que aquelas normalmente utilizadas (taxas de remoção de $8,9 \text{ kgN.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$), uma vez que permite a desnitrificação sem adição de fonte externa de carbono (no lugar de $2.6 \text{ kgDBO.kgN}^{-1}$), requer menor teor de oxigênio ($1.9 \text{ kgO}_2.\text{kgN}^{-1}$ no lugar de $4.6 \text{ kgO}_2.\text{kgN}^{-1}$) e resulta em menor produção de lodo (0.08 no lugar de aproximadamente $1.0 \text{ kgSSV.kgN}^{-1}$).

Além do baixo requerimento desses recursos, o processo permite a conversão completa de DBO da água residuária a metano (HELLINGA, 1997). Uma possível aplicação desse processo poderá ser no tratamento de efluentes de reatores anaeróbios (STROUST et al., 1997).

3.1.7.2 Remoção autótrofa completa de nitrogênio pela via nitrito (CANON)

Segundo DIJKMAN e STROUS (1999)¹⁷ apud THAN e AJIT (2004) o processo pode ser aplicado em um único reator ou em um biofilme em condições de limitação de oxigênio ($<0,5\%$ saturação). Nesse processo, participam dois grupos de microrganismos autótrofos oxidadores de nitrogênio amoniacal: bactérias aeróbias (*Nitrossomonas*) e bactérias anaeróbias (*Plantomycete*). Esses organismos convertem nitrogênio amoniacal diretamente a nitrogênio gasoso tendo o nitrito como produto intermediário, em duas reações sequenciais (HANAKI et al., 1990; STROUS, 2000¹⁸ apud THAN e AJIT, 2004):

Neste caso, o nitrito serve como doador de elétrons para a formação de biomassa. O nitrato formado é utilizado no crescimento.

A combinação das equações (12) e (13) resulta na remoção de nitrogênio:

¹⁷ DIJKMAN H.; STROUS M. (1999). Process for ammonia removal from wastewater. Patent 1999; PCT/NL99/00446.

¹⁸ STROUS, M. (2000). Microbiology of anaerobic ammonium oxidation. PhD Thesis, Kluyver Laboratory, TU Delft University, Delft, The Netherlands.

O processo CANON apresenta-se como uma opção eficiente e barata (requer pouca aeração), principalmente para águas residuárias com alta concentração de nitrogênio amoniacal e baixo teor de carbono orgânico.

Para fins de comparação, apresenta-se a Tabela 3.4, onde pode ser observado que os processos não convencionais de remoção de nitrogênio são opções de tratamento, com menores requerimentos de espaço, de energia e de produtos químicos, e menor produção de lodo, o que os pode tornar mais econômicos, se comparados com os processos convencionais.

Tabela 3.4 - Comparação de processos biológicos de remoção de nitrogênio

<i>Sistema</i>	<i>Nitrificação e desnitrificação convencional</i>	<i>SHARON</i>	<i>ANAMMOX</i>	<i>CANON</i>
Reatores	2	1	1	1
Afluente	água residuária	água residuária	N-NH ₄ e nitrito	água residuária
Efluente	NO ₂ , NO ₃ , N ₂	NH ₄ , NO ₂	NO ₃ , N ₂	NO ₃ , N ₂
Condição	aeróbia, anaeróbia	aeróbia	anóxica	limitação O ₂
Requerimento:				
O ₂	alta	baixa	não	baixa
DQO	sim	não	não	não
Control pH	sim	não	não	não
Retenção de biomassa	não	não	sim	sim
Produção lodo	alta	baixa	baixa	baixa
Bactéria	nitrificantes e heterótrofas	AON-NH ₄	Planctomycete	AO N-NH ₄ e Planctomycete

AO N-NH₄: aeróbias oxidadoras de nitrogênio amoniacal

Fonte: THAN e AJIT, 2004

3.1.8 Nitrificação e desnitrificação simultânea

A remoção de nitrogênio total em ETEs é feita principalmente em sistema de duas etapas, requerendo dois reatores separados ou dois reatores sequenciais em sistemas intermitentes, para proporcionar duas condições ambientais diferentes. Porém, estudos recentes têm mostrado que as duas etapas podem ocorrer simultaneamente. Este processo tem sido chamado de Nitrificação-Desnitrificação Simultânea (NDS) (POCHANA e KELLER, 1999; SEN e DENTEL, 1998).

A nitrificação-desnitrificação simultânea tem assumido grande importância nos últimos anos devido às vantagens significativas que apresenta, quando comparada com os processos convencionais de nitrificação e desnitrificação: o tanque ou a etapa de

desnitrificação podem ser eliminados, ou o tamanho do tanque de desnitrificação poder ser reduzido. Isto poderia simplificar significativamente a concepção do processo.

Três fatores afetam a nitrificação-desnitrificação simultânea: fornecimento de carbono, concentração de OD e a presença de zonas anóxicas nos flocos ou no biofilme (estratificação do biofilme).

A existência de zonas anóxicas deve-se à limitação da difusão do oxigênio para o interior da biomassa. Este fenômeno permite, então, a ocorrência da NDS, melhorando sua eficiência na medida em que o tamanho do floco ou a espessura do biofilme aumenta.

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

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

3.2 Biofilmes

Os sistemas de tratamento de águas residuárias que exploram a imobilização de bactérias procuram impor, no interior do reator, tanto uma maior concentração de microrganismos, quanto tempo de retenção celular suficientemente grande, uma vez que a não-agregação ou a perda de lodo já imobilizado, com o efluente, terá grande influência no sucesso do desempenho do tratamento (CAMPOS, 1989; KATO et al., 1999).

A imobilização pode ocorrer de forma natural ou artificial, e se trata de um agrupamento de diversos tipos de microrganismos que constituem um biofilme ou camadas de lodo, geralmente conhecido como biomassa.

A biomassa agregada no interior de um reator significa maior capacidade de tratamento, devido ao aumento da velocidade global de conversão de substrato pela alta concentração de microrganismos; redução do tempo e volume de tratamento; redução da susceptibilidade as condições de choques ou transientes, assim como, possibilidade de

eliminação de clarificação final, e operação do reator independentemente da velocidade de crescimento dos microrganismos envolvidos no processo (BRYERS e CHARACKLIS, 1990; KATO et al., 1999). No entanto, a falta de mecanismos efetivos para o controle da espessura do biofilme pode contribuir para limitações à transferência de massa.

O biofilme pode crescer e sustentar-se aderido ao material suporte. O material suporte pode estar imerso no meio líquido, ou receber descargas contínuas ou intermitentes. O processo de formação de um biofilme pode ser compreendido como ocorrendo em três estágios (IWAI e KIATO, 1994¹⁹ apud Von SPERLING, 1997), o qual é apresentado na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Estágios da formação do biofilme

<i>Espessura do biofilme</i>	<i>Características</i>
Fina	<ul style="list-style-type: none"> - O filme não cobre toda a superfície do material suporte - Crescimento bacteriano em taxa logarítmica - Crescimento similar ao de biomassa dispersa
Intermediária	<ul style="list-style-type: none"> - A espessura do filme torna-se maior - Taxa de crescimento bacteriano constante - Espessura da camada ativa constante e, independente do aumento da espessura total do biofilme - Se o suprimento de matéria orgânica é limitado, não existirá crescimento bacteriano - Se o suprimento de matéria orgânica é inferior aos requisitos para manutenção, a espessura do biofilme torna-se menor
Elevada	<ul style="list-style-type: none"> - O crescimento microbiano é contraposto pelo decaimento dos organismos, pela depredação e pela tensão de cisalhamento - Partes do biofilme podem ser desalojadas do material suporte - Se o biofilme continua crescendo sem ser desalojado, ocorrerá entupimento

Os compostos necessários para o desenvolvimento bacteriano, como matéria orgânica, oxigênio e micronutrientes, após serem adsorvidos na superfície (aderência), são transportados através do biofilme mediante mecanismos de difusão, onde são metabolizados pelos microrganismos. Os produtos finais do metabolismo são transportados em sentido contrário, ao exterior do biofilme. Tanto o substrato doador quanto o receptor de elétrons

¹⁹ IWAI, S.; KIATO, T. (1994). *Wastewater treatment with microbial films*. Technomic publishing Co, Lancaster, EUA. 184p.

devem penetrar o biofilme para que a reação bioquímica se processe (Von SPERLING, 1997; GONÇALVES, 2001).

3.2.1 Transferência de massa em reatores com biofilme

A quantificação e a minimização das limitações à transferência de massa são importantes para se obter alta capacidade de tratamento em processos que utilizam células imobilizadas, uma vez que a velocidade global de reação pode ser reduzida devido à resistência à transferência de massa entre as fases (ZAIAT, 1996).

Em muitos sistemas biológicos, a velocidade de transferência de substrato (p.e oxigênio e matéria orgânica) para as células é um dos fatores limitantes, o qual pode determinar a velocidade de conversão biológica.

Em muitos processos aeróbios, o oxigênio, por ser pouco solúvel em água, torna-se freqüentemente o fator limitante. A disponibilidade de oxigênio vai depender da solubilidade, da transferência de massa e da velocidade de utilização do OD. A transferência de oxigênio em bioreatores pode ser conseguida através da dispersão do gás no meio líquido. Esse processo pode ser acelerado com a aplicação de potência na massa líquida do reator, mediante recirculação do líquido, compressão do gás ou agitação interna (ATKINSON e MAVITUNA, 1991).

Em reatores em que não há agitação mecânica, a introdução de ar é responsável pela aeração e mistura no sistema. Segundo CHISTI (1989)²⁰ apud FAZOLO (2003), a potência introduzida no sistema origina-se, tanto pela expansão isotérmica da corrente de gás através do sistema, quanto pela energia cinética do gás injetado, sendo esta última contribuição pouco significativa (menos de 1,5% da potência introduzida).

Em reator com bactérias imobilizadas, ocorrerá o consumo contínuo de substrato na superfície do biofilme, resultando em uma concentração menor nesta fase do que na fase líquida, devendo, por isso, o substrato ser transportado para a interface líquido-sólido por processos difusivos e advectivos. A velocidade de transferência vai depender do coeficiente de transferência de massa na fase líquida (k_s) e da concentração de substrato nas diferentes fases (GRADY e LIM, 1981).

²⁰ CHISTI, M.Y. (1989). *Airlift bioreactors*. Elsevier science publishers Ltda. NY.

Um aumento da velocidade superficial do líquido pode provocar a diminuição da camada estagnada ao redor do biofilme, e tornar menor o gradiente de concentração entre a interface sólido-líquido e o meio líquido. Neste caso, ocorre uma redução da resistência externa à transferência do substrato na fase líquida (ATKINSON e MAVITUNA, 1991).

Além da resistência externa à transferência de massa, existe uma resistência ao transporte de substrato da interface líquido-sólido até os microrganismos do biofilme, denominada resistência interna. Este processo é frequentemente descrito através do modelo de difusão-reação, e fundamenta-se na lei de Fick e nas cinéticas de reação de ordem zero, primeira ordem ou nas equações do tipo Monod. No modelo, considera-se um biofilme de espessura constante com uma distribuição uniforme de microrganismos, onde o substrato penetra só por mecanismos de difusão.

As características do material suporte e as mudanças na espessura do biofilme que afetam a forma e direção dos poros, assim como o desenvolvimento de biofilmes com distribuição de microrganismos, densidade e porosidade não uniformes (WIMPENNY et al., 2000) são alguns fatores que geralmente limitam a utilização do modelo de difusão em biofilmes.

Além de mecanismos de transporte por difusão molecular, a advecção pode também ocorrer (FAZOLO, 2003).

3.2.2 Remoção de nitrogênio em biofilmes

A reduzida velocidade de crescimento das bactérias nitrificantes (atribuída à baixa liberação de energia obtida durante a nitrificação), e os requerimentos ambientais para que tanto a nitrificação quanto a desnitrificação ocorram, faz com que a utilização de reatores com bactérias imobilizadas seja um método eficiente para se obter a remoção de nitrogênio.

Estes tipos de reatores podem garantir grandes tempos de retenção celular, condições ambientais (aeróbia e anóxica) e gradientes de concentração de oxigênio e de substrato, favoráveis para a ocorrência eficiente da nitrificação e desnitrificação, assim como podem permitir o desenvolvimento dos dois processos em um único reator.

Diversos estudos têm demonstrado as vantagens da utilização da imobilização de bactérias, para a nitrificação e desnitrificação. Porém, é importante ressaltar que é necessário um claro conhecimento dos mecanismos e reações que ocorrem, assim como certos cuidados operacionais, para garantir a eficiência do processo.

A Tabela 3.6 permite comparar as taxas de remoção de nitrogênio obtidas em diferentes estudos em reatores com biofilme.

As diferenças observadas nas taxas de remoção dos diversos sistemas podem ser atribuídas a diferentes fatores, tais como: a configuração do reator e tipo de material suporte utilizado, que favoreceram de um modo ou outro, a acumulação de biomassa, assim como, pode afetar a espessura ativa da biomassa. Em alguns casos, o material suporte pode estar sujeito a maiores forças de cisalhamento. Como consequência, o biofilme desenvolvido pode não ser tão espesso e consistente, ocorrendo seu arraste com o efluente, o que pode resultar em baixas taxas globais de remoção dos constituintes que se pretende sejam removidos.

Tabela 3.6 - Comparação de taxas de remoção de nitrogênio em reatores com biofilme

<i>Reator</i>	<i>Processo</i>	<i>Água Residuária</i>	<i>Taxa máxima</i>		<i>Referência</i>
			<i>g N/m².d</i>	<i>kg N/m³.d</i>	
Filtro Submerso	N	Alta concentração de NH ₄ ⁺	1,82		
	D	Efluente nitrificado	1,9	0,36 (NO _x)	
Filtro floating aerado	N	Efluente secundário	1,35 (Real)		
	D		1,70 (Lab)	1,42 (NO ₃ ⁻)	
Biopur®	N	Efluente Secundário	1,5		ÇEÇEN e GÖNENÇ (1995)
Biostyr®			0,25 a 1		
Biocarbon®			0,3		
RBC			1,5 a 3		
Biotor®	N	Efluente Secundário		0,19	
Biocarbhone®	N			0,75	
Biofor® e Biocarbon®	N			0,5-0,8	
	D			2,0 (NO ₃ ⁻)	
Biocarbhone® (upflow)	N	Efluente Sedimentador Primário		1,0 (17°C)	
	D			1,0 (NO ₃ ⁻)	
Leito Fluidificado	D	Efluente Secundário	2,1		BOSANDER e WESTLUND (2000) ASPEGREN et al. (1998)
	D			6,0	
Leito Móvel	D	Efluente Secundário	1,2 a 2,5	0,7 a 0,9 (13 a 21°C)	ASPEGREN et al. (1998)
	D			0,6 a 1,3 (15°C)	
Filtro biológico	N	Sintético	1,21		AMAL e MURTHY (1998)
	N	Aquacultura	0,1 a 0,2		LEKANG e KLEPPE (2000)
	N	Esgoto doméstico	0,15		EVANS et al. (2004)
	D		3,09 a 5,55	0,064 a 0,108	RAJAPAKSE e SCUTT (1999)
	D				BIESTERFELD et al. (2003b)
ANAMMOX	N/D	Efluente Digestor de lodo		1,5	STROUS et al. (1997)
CANON	N/D	Alta concentração de NH ₄ ⁺		0,3-1,5	THAN e AJIT (2004)

N: nitrificação; D: desnitrificação; RBC: biodiscos

3.3 Filtros Biológicos Percoladores

O filtro biológico percolador (FB) ou filtro biológico aeróbio foi o primeiro reator de filme fixo utilizado em larga escala para o tratamento de águas residuais.

Um FB consiste, basicamente, de um tanque preenchido com material inerte de alta permeabilidade (p.e: pedras, ripas ou material plástico) que compõem o material suporte, sobre o qual o esgoto é aplicado uniformemente sob a forma de gotas ou jatos, através de um distribuidor rotativo ou sistema de bocais. Após a aplicação, o esgoto percola em direção aos drenos de fundo. Esta percolação permite o crescimento bacteriano na superfície do material suporte, na forma de uma película fixa denominada “*biofilme*”. O esgoto passa sobre o biofilme, promovendo o contato entre os microrganismos e o material orgânico (GONÇALVES, 2001). Um esquema do filtro é apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Representação esquemática de um filtro biológico percolador

Fonte: EPA (2000)

Na parte mais externa do biofilme, a matéria orgânica sofre oxidação e degradação por microrganismos aeróbios e facultativos, enquanto nutrientes e oxigênio são transferidos, gerando CO_2 e outros subprodutos. À medida que estes microrganismos crescem, a espessura do biofilme aumenta e o oxigênio que entra na camada biológica por difusão molecular é consumido antes de atingir as faces interiores, que se comportam de forma anaeróbia. No

transporte por difusão molecular, tanto o substrato, quanto o oxigênio, podem ser espécies limitantes, dependendo do que for utilizado primeiro na profundidade do biofilme (RODRÍGUEZ, 1993).

O líquido que escoar pelo material suporte lava a camada de limo que o recobre e arrasta consigo o excesso de sólidos, de modo a haver sempre substituição de novas camadas biológicas. A maior ou menor retirada de sólidos e a formação de novos organismos são funções da carga hidráulica e orgânica que se aplica (RODRÍGUEZ, 1993). Além do mais, com o crescimento do biofilme, os espaços vazios do material suporte tendem a diminuir, fazendo com que a velocidade de escoamento aumente, causando uma tensão de cisalhamento, que desaloja parte do biofilme, sendo esta uma forma natural de controle da população microbiana no meio (GONÇALVES, 2001).

3.3.1 Material suporte

O enchimento dos FB é de fundamental importância no desempenho do processo, pois serve como suporte para o crescimento da biomassa.

Na prática, utilizam-se diferentes tipos de material suporte. Com material suporte grosseiro, tais como pedra e material plástico solto, a dispersão do meio líquido é boa, ocorrendo a pequenas profundidades; portanto, baixas cargas hidráulicas podem ser aplicadas. Com esse tipo de material suporte, o tempo de contato no FB é relativamente grande (5 a 10 min), porque a dispersão provoca umedecimento completo da superfície disponível e a configuração do suporte tende a retardar a passagem do líquido através do filtro. Em suportes modulares, devido à sua configuração, a dispersão é fraca e o fluxo através dele é rápido. Nestas condições, requerem-se cargas hidráulicas mais elevadas e maiores profundidades, de modo a permitir umedecimento uniforme da superfície (OLESZKEWICZ, 1980).

O plástico tem sido utilizado como material suporte, com bons resultados. A grande vantagem desse suporte é possuir alto índice de vazios e, portanto, superfície específica maior que a das pedras. Suportes com esse material incluem anéis de distribuição aleatória, módulos de plástico corrugado de fluxo vertical e de fluxo cruzado, sendo este último o mais eficiente na remoção de DBO e no processo combinado de oxidação carbono-nitrificação (PARKER e RICHARDS, 1986). Contudo, os elevados custos desses suportes têm limitado o seu uso.

3.3.2 Ventilação

A ventilação é importante para manter as condições aeróbias necessárias para o processo e para eliminar os gases dos despejos. Se propiciadas passagens adequadas para o ar, a diferença entre temperaturas e umidades do líquido e do ar considera-se suficiente para produzir a aeração necessária. Por vezes, essas diferenças são mínimas, resultando em fluxos de ar inadequados e presença de odores. Esses períodos ocorrem nas horas da manhã ou da noite, principalmente no outono e na primavera, apresentando-se também em regiões de climas quentes, onde não existem diferenças significativas de temperatura durante o dia (WEF, 2000²¹ apud METCALF e EDDY, 2002).

Normalmente, a ventilação se dá por convecção, causado pela diferença de temperatura entre duas colunas de ar. Quando a temperatura do despejo é maior que a temperatura do ar, o fluxo é ascendente. Esta situação é a menos desejável, do ponto de vista da transferência de massa, porque a pressão parcial do oxigênio e sua taxa de transferência são menores na região superior do recheio, que é a que apresenta maior demanda de oxigênio (METCALF e EDDY, 2002). A tendência natural é o ar ser resfriado pela evaporação no filtro e pela influência do vento. Uma boa ventilação pelo fundo do filtro é desejável.

3.4 Remoção de nitrogênio em FB

3.4.1 Nitrificação

Os estudos mais antigos de filtros nitrificantes se limitaram à análise dos níveis de nitrogênio amoniacal no afluente e efluente do reator, dando pouca atenção às velocidades de reação internas. Como resultado disso, os critérios de dimensionamento do processo foram desenvolvidos empiricamente e as velocidades de reação, assim calculadas, representavam somente as velocidades aparentes. Sem a medição de velocidades de reações internas, não se tinha uma base firme para assumir que as velocidades de reação são uniformes com a profundidade. Esta aproximação fez com que a aplicação das velocidades obtidas, para condições diferentes daquelas em que foram medidas, fosse pouco confiável.

Em trabalhos posteriores, examinaram-se as condições internas do filtro, sendo, por este meio, determinadas as velocidades reais de reação.

²¹ WEF (2000). *Aerobic fixed-growth reactors; a special publication*. Water Environment federation. Alexandria, VA.

Provavelmente, a primeira investigação sobre a ocorrência da nitrificação em filtros aeróbios, com material suporte de pedra, tenha sido executada pelo National Research Council (NRC), em uma estação de tratamento de despejos militares, durante a segunda guerra mundial. Os resultados obtidos indicaram que a carga orgânica aplicada não devia exceder de $0,19 \text{ kgDBO}_5 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ para alcançar uma remoção de 75% de nitrogênio amoniacal. A nitrificação diminuiu com cargas tão altas como $0,64 \text{ kgDBO}_5 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, sendo isto atribuído ao predomínio das bactérias heterótrofas no biofilme (PARKER e RICHARDS, 1986).

Posteriores a este estudo, foram conduzidas investigações sobre nitrificação terciária, em filtros com material suporte plástico (STENQUIST et al., 1974; EPA, 1975; BOLLER e GUJER, 1986; PARKER et al., 1989; HUANG et al., 1989). A partir desses estudos, foram determinadas relações empíricas entre a carga de nitrogênio, sua eficiência de remoção e a área de material suporte, em função da temperatura. As altas taxas de nitrificação obtidas foram o resultado do uso de material suporte de fluxo cruzado, da aplicação de um método de controle para o crescimento da biomassa, e da adequada distribuição do afluente.

A EPA desenvolveu relações de projeto por meio da representação gráfica dos requerimentos de área superficial para oxidar uma unidade de nitrogênio amoniacal por unidade de tempo, em função da concentração desse composto no efluente. As relações empíricas obtidas constituíram, por vários anos, a base de projeto de filtros biológicos nitrificantes (FBN), depois que foram incorporadas no “Manual de Controle de Nitrogênio” em 1975.

Devido ao alto grau de dispersão dos dados e à falta de exatidão das curvas apresentadas pela EPA, GULLICKS e CLEASBY (1986) propuseram um novo grupo de curvas empíricas para projeto, para casos em que o nível de nitrogênio amoniacal efluente requerido fosse menor de $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; acima deste valor, eles recomendaram usar velocidades de reação de ordem zero. O comportamento apresentado nas curvas propostas foi coerente com a teoria do processo de filme fixo, no que se refere ao efeito que as mudanças das variáveis de operação exercem sobre a transferência de massa. As curvas da EPA não apresentaram essa coerência. Os investigadores foram cuidadosos em anotar que ambas as curvas, as suas e as da EPA, seriam usadas somente para as condições na qual elas foram desenvolvidas, e advertiram contra a extrapolação além dessas condições. As curvas propostas foram aplicadas à nitrificação de efluente secundário municipal previamente clarificado, material suporte plástico de fluxo vertical e temperaturas acima de 10°C .

BOLLER E GUJER (1986) usaram perfis de concentração para obter taxas reais de nitrificação, em vários níveis do filtro. Estes dados permitiram definir o primeiro modelo, que correlacionou as velocidades das reações internas com a cinética do biofilme, reconhecendo-se a influência da profundidade na variabilidade das taxas de nitrificação. Contudo, os autores não esclareceram a influência da configuração do material suporte sobre a velocidade de reação.

OKEY e ALBERTSON (1989a e 1989b) estudaram a influência da carga aplicada de nitrogênio amoniacal na nitrificação, em diversos sistemas pilotos com FB. Encontrou-se que existe pouco ou nenhum efeito da carga hidráulica, quando ela esteve na faixa de 29 a 145 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ e a carga de nitrogênio amoniacal foi mantida menor que 104 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Com cargas menores de 104 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ e com temperaturas na faixa de 7 a 29°C podem ser esperadas remoções de nitrogênio amoniacal maiores de 80%, devido a que, com esses baixos valores, a deficiência de OD não se torna tão crítica para a reação. Níveis de OD em torno de 25% da concentração de saturação parecem ser suficientes para produzir efluentes com concentrações de nitrogênio amoniacal menores que 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Estudos posteriores, desenvolvidos principalmente em estações de tratamento de grande porte, e com o objetivo principal de otimizar o funcionamento dos FB existentes, confirmaram os resultados obtidos nos trabalhos feitos nos anos oitenta.

Os estudos realizados a partir da década dos noventa concentraram-se principalmente no desenvolvimento de modelos e na otimização de estações de tratamento de grande porte.

Em termos gerais, as principais observações obtidas dos estudos anteriores foram:

- Foi encontrada que a taxa de remoção de nitrogênio é função de quatro parâmetros: carga hidráulica, concentração de nitrogênio amoniacal afluente, recirculação e temperatura do despejo.
- O aumento da carga hidráulica ou da concentração de nitrogênio amoniacal afluente aumenta a remoção por unidade de área, por unidade de tempo. Contudo, a eficiência global de remoção é reduzida. Ao aumentar a concentração de substrato (NH_4^+ ou O_2) no meio líquido, incrementa-se o gradiente de concentração entre o líquido e o biofilme, favorecendo o transporte de massa até o biofilme.
- Para altas concentrações de nitrogênio amoniacal afluente, a conversão de nitrito não é tão rápida quanto é a conversão de nitrogênio amoniacal, pela diferença nas velocidades de crescimento das *Nitrobacter* (menor) e *Nitrossomonas*, gerando sua acumulação.

- A taxa de nitrificação varia com a profundidade do filtro, pela diminuição da concentração de nitrogênio amoniacal.
- A recirculação tem efeito sobre a eficiência de remoção. Isto foi concluído a partir do encontrado ao reduzir a presença de materiais tóxicos ou inibitórios e o amortecimento das cargas choque. A recirculação pode ser benéfica a baixas cargas hidráulicas, que mantenham a mínima taxa de umidade e para várias situações de limitação de oxigênio. A recirculação pode ser prejudicial em épocas de inverno, pelo esfriamento da água residuária;
- Podem acontecer grandes infestações de larvas de moscas (*Psychodidae*) e vermes (*Nordidae*) no biofilme, que poderiam eliminar a nitrificação em poucos dias. No material suporte de fluxo cruzado, quando a taxa de aplicação foi de $48,4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, apareceram pontos secos, onde as moscas depositaram ovos, entanto que, quando os filtros foram operados com uma taxa de $74,3 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, as larvas desapareceram. Foi desenvolvido um método de controle de organismos predadores de biofilme e de crescimento de biomassa, através da aplicação de sobrecargas hidráulicas e retrolavagem, o que permitiu melhorar o desempenho do filtro.
- Foram constatados as altas taxas de nitrificação e os baixos custos operacionais que podem ser obtidos em FBN.
- Em sistemas nitrificantes de filme fixo, pode ocorrer a produção de grandes quantidades de nitrito, resultando em que o passo limitante da nitrificação deixa de ser a oxidação de nitrogênio amoniacal a nitrito. Existirá, portanto, uma grande vantagem quando for aplicada, posteriormente, a desnitrificação, já que o nitrito poderá ser convertido diretamente a N_2 .
- A consideração de uma única taxa de oxidação não constitui uma base confiável para o dimensionamento de FBN. O projeto deve considerar diversos fatores tais como: OD no filtro, o ponto de transição entre a limitação do O_2 e de NH_4^+ , e o impacto da temperatura sobre esses fatores.

3.4.1.1 Remoção combinada de matéria carbonácea e nitrogenada

A competição entre bactérias heterótrofas e bactérias autótrofas, por substrato (oxigênio e nitrogênio amoniacal) e por espaço, é um dos aspectos importantes a ser considerado na operação de reatores com biofilme, sendo, portanto, objetivo de vários estudos

(WARNER e GUJER, 1986; HORN e HEMPEL, 1997; Van BENTHUM, et al., 1997; BISHOP, 1997; NOGUEIRA, et al., 2002).

De acordo com esses estudos, a competição entre as bactérias heterótrofas e as bactérias autótrofas, resulta em um biofilme estratificado, sendo que as bactérias de crescimento mais rápido localizam-se na camada externa, onde a concentração de substrato e a aderência são maiores, enquanto que as bactérias de crescimento mais lento encontram-se na camada interna. Portanto, a camada heterótrofa forma-se acima da camada nitrificante, constituindo-se em uma desvantagem para a nitrificação, pela baixa disponibilidade de oxigênio, devido a seu consumo pelas bactérias heterótrofas, e pela resistência à difusão para a camada interna.

Por outro lado, os longos tempos de residência celular e as altas concentrações de oxigênio presentes em FBNs, criam condições adequadas para o crescimento e acumulação de populações heterótrofas, pelo fato de que elas sempre estarão presentes, principalmente na presença de matéria orgânica (METCALF e EDDY, 2002).

Tanto a remoção de matéria orgânica, quanto a nitrificação, podem ser obtidas em FPs, quando operados a baixas cargas orgânicas (STENQUIST et al., 1974; PARKER e RICHARDS, 1986). Devido à competição entre as bactérias heterótrofas e as bactérias autótrofas, uma nitrificação eficiente em FBN ocorrerá depois que a concentração de matéria orgânica tenha sido significativamente reduzida.

BRUCE et al. (1975²² apud METCALF e EDDY, 2002) demonstraram que a DBO afluente deve ser menor de 30 mg.L⁻¹ para iniciar a nitrificação, e menor de 15 mg.L⁻¹ para obter a nitrificação completa.

PARKER e RICHARDS (1986) concluíram que, devido à competição entre as bactérias heterótrofas e as bactérias autotróficas, a nitrificação ocorreu só na parte inferior dos filtros, onde as concentrações de DBO₅ foram menores que 20 mg.L⁻¹. Os autores consideraram que, ao incrementar a carga orgânica, altas concentrações de DBO solúvel são levadas para o interior do filtro, deixando menos material suporte disponível para as nitrificantes (sugerem-se cargas menores de 2,4 gDBO.m².d⁻¹ para obter eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal maiores que 90%). Além disso, observaram que a

²² BRUCE, A.M *et al.* (1975). Pilot studies on the treatment of domestic sewage by two-stage biological nitrification with special reference to nitrification. *Water pollution control*. v.74, p.80-100.

recirculação favoreceu a penetração de nitrogênio oxidado e DBO solúvel no biofilme, favorecendo a possibilidade de desnitrificação.

OKEY e ALBERTSON (WEF, 2000²³ apud METCALF e EDDY, 2002) encontraram uma relação linear entre a taxa de nitrificação específica ($\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) e a razão DBO/NTK para filtros combinados, na faixa de temperatura de 9 a 20°C, descrita na eq.(15).

$$R_n = 0,82 \left(\frac{DBO}{NTK} \right)^{-0,44} \quad (15)$$

onde: R_n : taxa de nitrificação, $\text{g N.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$

Além disso, os autores concluíram também que a concentração de OD tem efeito maior que a temperatura sobre a nitrificação, devido às limitações de transferência de massa.

3.4.1.2 Cinética da nitrificação

Para estimar o desempenho e o dimensionamento de filtros nitrificantes, diversos autores indicam que devem ser consideradas as mudanças que ocorrem na ordem de reação devido à variação da concentração de nitrogênio amoniacal e oxigênio.

PARKER et al. (1989) sugerem que considerar o desenvolvimento de biofilmes “*patchiness*” (a taxa de nitrificação diminui com a profundidade) é mais importante que assumir taxas de nitrificação constantes na região de cada ordem cinética, porque, na parte mais profunda do FBN, só existem baixas concentrações de nitrogênio amoniacal.

Em sistemas de filme fixo, a “equação de Fick” é usada para descrever como ocorre a difusão do substrato limitante, inicialmente através do meio líquido na interface líquido/biofilme e, em seguida, através do próprio biofilme, sendo que o modelo de Monod é o mais utilizado para descrever a cinética da nitrificação (BOLLER e GUJER, 1986).

A Tabela 3.7 apresenta a cinética do FBN determinada por vários autores em diferentes estudos.

As concentrações de oxigênio e nitrogênio amoniacal, que determinam o substrato limitante, situam-se entre 0,3 e 0,4 mg.L^{-1} . Isto faz do oxigênio o substrato limitante, na maioria dos casos. Portanto, quando se tem uma concentração de oxigênio de 5 mg.L^{-1} na fase

²³ WEF (2000). *Aerobic fixed-growth reactors; a special publication*. Water Environment federation. Alexandria, VA.

líquida do reator, a concentração limitante de nitrogênio amoniacal será menor que 2,5 mg.L⁻¹.

Por ser o oxigênio freqüentemente o fator limitante do processo, a relação entre a concentração da DBO₅ solúvel e oxigênio deve ser menor que 5, para se alcançar a nitrificação. Quando a relação oxigênio/DQO é muito pequena, existe predomínio das bactérias heterótrofas e a nitrificação não ocorre no biofilme (GÖNENÇ e HARREMÖES, 1985 e 1990).

Tabela 3.7 - Cinética do filtro biológico nitrificante

Concentração $mg.L^{-1}$		Ordem de reação	Observações	Referência
N-NH ₄ ⁺	OD	N-NH ₄ ⁺		
> 30	Fator limitante	0	Existem no FB três regiões com cinéticas diferentes	PARKER <i>et al.</i> (1989)
< 30		½		
<< 30		1		
Alta	não existe limitação	0	parte superior do FB	BOLLER e GUJER (1986)
Média		½	metade do FB	
< 4,0		1		
Limitantes		Transição		
	não penetra completamente no biofilme	0	A taxa de oxidação será controlada pela concentração de O ₂ eq.(16) e eq.(17)	GÖNENÇ e HARREMÖES (1985)
		½	Depende da concentração de O ₂ ,	
Alta	2 a 4	0	Existem no FB duas regiões	OKEY e ALBERTSON (1989a e 1989b)
Baixa		1	cinéticas	
		1	Para todo o FB	

$$r_{an} = \frac{1}{v_{an} \cdot k_{0,5a} \cdot S_0^{0,5}} \quad (16)$$

onde: r_{an} : taxa de oxidação de N-NH₄⁺, g.m⁻².d⁻¹

S_0 : concentração de oxigênio, g.m⁻³

N-NH₄⁺: nitrogênio amoniacal

v_{an} : relação estequiométrica entre N-NH₄⁺ e o O₂, 3,9 mgO₂.(mgNH₄⁺)⁻¹

$k_{0,5a}$: constante cinética de ordem média, g^{0,5}.m^{-0,5}.d⁻¹

A melhor equação para descrever o funcionamento do filtro continuará sendo a de ordem zero até que a relação de concentrações entre N-NH₄⁺ e O₂ seja descrita pela eq.(17) (GÖNENÇ e HARREMÖES, 1985):

$$\frac{S_n}{S_o} \leq \frac{D_o}{D_n} * v_{an} \quad (17)$$

onde: S_n : concentração de N-NH₄⁺, g.m⁻³

D_o : difusividade de O₂, m²/s.10⁻¹⁰

D_n : difusividade de N-NH₄⁺, m²/s.10⁻¹⁰

Segundo ZHANG et al. (1995a), quando o oxigênio é o fator limitante, altas cargas orgânicas ou altas cargas de nitrogênio amoniacal podem causar maiores consumos de oxigênio, devido à competição por esse substrato, pelas bactérias heterótrofas e as bactérias nitrificantes. As bactérias heterótrofas podem existir em biofilmes nitrificantes, com suas populações na mesma ordem de magnitude que das bactérias nitrificantes, mas, em biofilmes heterótrofos, as bactérias nitrificantes dificilmente poderão existir. Para concentrações de DQO no afluente maiores que 170 mg.L^{-1} , a população de nitrificantes foi 4 a 5 vezes menor que a de bactérias heterótrofas.

SUSCHKA (1987) sugere a presença de dois tipos de biofilme: um filme superficial, que escoa livremente na parte externa da superfície biológica, e um filme capturado, que se movimenta muito mais lentamente através dos canais na superfície rugosa do biofilme. Isto sugere a existência de dois regimes de difusão e, portanto, o requerimento de concentrações maiores de O_2 em comparação às determinadas quando é considerado um só regime.

Alguns estudos indicam que a resistência à difusão, na parte externa do biofilme, não tem impacto significativo sobre as velocidades de reação. Porém, outros trabalhos indicam que, no limite mais baixo de concentração de nitrogênio amoniacal ($< 4,0 \text{ mg.L}^{-1}$), as reações podem inicialmente ser de primeira ordem, e a difusão no meio líquido controlará a cinética, sendo que a resistência externa do meio líquido pode ser significativa. Segundo alguns pesquisadores (BOLLER e GUJER, 1986; GÖNENÇ e HARREMÖES, 1985), esta resistência é muito provável em sistemas com meios grandes e baixos fluxos, sendo pouco provável em sistemas com meios pequenos e altos fluxos, sendo possível em sistemas intermédios. A nitrificação em filmes fixos, com material suporte plástico de área entre 90 e $150 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$, pode ser enquadrada na última classe mencionada.

Em termos gerais, nota-se a importância de se determinarem taxas de nitrificação ao longo do filtro, assim como controlar as condições de carga, também ao longo do filtro, já que isto permitirá que as taxas de nitrificação sejam maximizadas.

3.4.1.3 Efeito da temperatura na nitrificação

Até finais da década dos oitenta, existia pouca informação que pudesse ser usada para quantificar o impacto da temperatura sobre a taxa de nitrificação em filtros biológicos. Alguns pesquisadores têm usado a *Lei de Arrhenius* para estimar o efeito da temperatura sobre a nitrificação (GUJER e BOLLER, 1986).

Segundo OKEY e ALBERTSON (1989), a aplicação da *Lei de Arrhenius* para corrigir as taxas devido à variação da temperatura é questionável, exceto quando o sistema é operado com altas concentrações de substrato.

Na região chamada de ordem zero, os centros enzimáticos não são ocupados em sua totalidade, o que significa que o biofilme não é completamente penetrado pelo oxigênio. Porém, quando ocorrem quedas na temperatura e aumento da concentração, melhora a penetração, o que gera variações na taxa de nitrificação, mas estas são tão leves que são mascaradas pela variação do oxigênio.

Portanto, a variação das velocidades de reação com a temperatura é possivelmente controlada pela variação da taxa em que o substrato limitante se movimenta para a região de reação, e não pela variação da taxa de utilização de substrato pelas células.

Isto indica que são a difusão, a concentração externa e o efeito resultante sobre a concentração no biofilme os fatores que têm um maior impacto sobre as velocidades de reação, e não as mudanças significativas da temperatura (entre 5 e 10°C).

3.4.1.4 Efeito do pH e a alcalinidade na nitrificação

O valor do pH ótimo para a nitrificação reportado na literatura varia amplamente. Baixos valores de pH afetam negativamente a nitrificação, devido ao favorecimento da predominância da forma não ionizada sobre a ionizada de amônio (NH_3 ou NH_4^+), ou pela toxicidade que apresenta o íon hidrogênio.

PAINTER (1986²⁴ apud BIESTERFELD et al, 2003a) afirma que o substrato utilizado na oxidação do nitrogênio amoniacal é a amônia livre (NH_3) e não o íon amônia (NH_4^+). A atividade nitrificante é reduzida quando o pH diminui como resultado da limitação na disponibilidade da amônia, porque a concentração de NH_3 é menor que a concentração de amônia total (GROENEWEG *et al.*, 1994).

Portanto, as variações no valor do pH ótimo para nitrificação podem ser atribuídas, em parte, às variações na concentração de amônia total usada. Quando altas concentrações de amônia total são usadas, altas concentrações (não limitantes) de NH_3 podem ser mantidas a baixos valores de pH.

²⁴ PAINTER, H.A. (1986). Nitrification in the treatment of sewage and wastewaters. In *Nitrification*. Press: Oxford, UK.

Com relação à toxicidade do íon hidrogênio, SZWERINSKI et al. (1986) e SHAMMAS (1986) reportam que a nitrificação é inibida quando os valores de pH são menores que 5,7.

Embora a alcalinidade tenha sido sugerida como sendo uma variável potencialmente limitante na nitrificação, é o pH a variável mais comumente reportada. Para descrever com maior exatidão a capacidade de tamponamento de um sistema aquoso, são necessários tanto o pH como a alcalinidade (BIESTERFELD, S. et al., 2003a).

A limitação do processo pela alcalinidade tem sido reportada como uma causa para o decaimento da nitrificação nos pontos mais baixos dos FBN (GUJER, 1984; GUJER e BOLLER, 1986; PARKER et al., 1989). Atribui-se isto à diminuição do pH no interior do biofilme, como resultado das limitações na transferência de massa (GUJER e BOLLER, 1986; SZWERINSKI et al., 1986).

SZWERINSKI et al. (1986) encontraram que a diminuição do pH no interior do biofilme inicia-se ao se desenvolver uma alcalinidade entre 2 e 2,5 meq.L⁻¹. Para valores de alcalinidades tão baixos como 0,7 meq.L⁻¹, a redução do pH poderia ser de 0,9 unidades. A diminuição do pH a valores menores de 7 leva a uma diminuição da taxa de oxidação do nitrogênio amoniacal, e a um aumento na taxa de oxidação do NO₂⁻, favorecendo o aumento da concentração de OD na fase líquida.

ZHANG e BISHOP (1995b) estudaram os efeitos do substrato e pH no biofilme nitrificante usando as técnicas de *microeletrode* e *microslicing*. Foram avaliadas quatro condições em que foram alteradas a alcalinidade e o pH. Encontrou-se que, quando a alcalinidade e o pH estiveram em valores adequados, a nitrificação ocorreu ao longo da espessura do biofilme e o substrato limitante foi o O₂. Para a condição de baixa alcalinidade, a nitrificação só ocorreu na parte superficial do biofilme, sendo mais crítico quando o pH foi baixo (< 5,6). Quando o pH esteve perto de 7, ocorreu um decréscimo significativo do pH no interior do biofilme. Reporta-se que, para relações HCO₃⁻/O₂ > 5, o pH diminui entre 0,4 e 0,6 unidades; para HCO₃⁻/O₂ < 3, a diminuição está na faixa de 1,4 a 1,6 unidades, o que resulta na inibição da nitrificação.

Na literatura não existe um consenso sobre os valores a partir dos quais a alcalinidade começa a ser limitante para a nitrificação, porém alguns relatos indicam que pode ser em valores menores de 100 mgCaCO₃.L⁻¹ (GUJER, 1984; SIEGRIST e GUJER, 1987).

Por outro lado, bactérias nitrificantes requerem uma fonte de carbono inorgânico para crescer e para sínteses de moléculas orgânicas (USEPA, 1993). Portanto, a taxa de nitrificação pode depender da concentração de carbono inorgânico (alcalinidade carbonácea), sugerindo que o requerimento mínimo de alcalinidade na nitrificação é função do carbono inorgânico necessário para síntese celular, e não necessariamente do requerimento de neutralização da acidez gerada no processo (STALEY, 1989 apud BIERSTERFELD et al., 2003; BIERSTERFELD et al., 2003).

BIERSTERFELD et al. (2003a) estudaram o efeito da alcalinidade sobre um biofilme nitrificante (FBN em escala real e piloto) encontrando que, para valores de alcalinidade menores de $40 \text{ mgCaCO}_3\text{.L}^{-1}$, as taxas de produção de nitrito e nitrato foram diminuindo, e a taxa de nitrificação foi afetada pelo pH. Para valores acima de $45 \text{ mgCaCO}_3\text{.L}^{-1}$, as taxas não foram afetadas.

3.4.2 Desnitrificação em FB

Segundo GRADY e LIM (1981), o fator mais importante que afeta a desnitrificação no FB é o crescimento da biomassa e sua posterior saída no efluente. Quando é utilizado material suporte plástico corrugado, os espaços vazios são cheios por N_2 gasoso, o que gera um arraste contínuo da biomassa. Para esgoto sanitário, onde a produção de biomassa desnitrificante é baixa, podem ser usados diversos tipos de material suporte. No caso de água residuária com alta concentração de nitratos, a produção de biomassa é significativa, e sedimentação posterior pode ser necessária. Quando o material suporte é submerso, geralmente a velocidade do líquido não é suficientemente alta para arrastar a biomassa. Portanto, a perda de carga tende a aumentar com o tempo, requerendo-se retrolavagens periódicas para evitar entupimentos.

Devido ao grau de espessura que alcança a biomassa dos FBC (filtros biológicos para remoção de material orgânico carbonáceo), a mesma possui zonas aeróbias e anóxicas onde o nitrato e os sulfatos poderão ser usados pelas bactérias para oxidar a matéria orgânica. Desta forma, estações de tratamento de esgotos (ETE) com FB podem alcançar a desnitrificação, caso os seus efluentes nitrificados sejam recirculados até os FBC.

PARKER e RICHARDS (1986) observaram, durante um estudo em Garland-TX, significativa desnitrificação em FB de baixa carga, quando foi utilizada recirculação interna. Esse mesmo fenômeno foi observado por MEHLHART (1994) em várias ETE's com FBN na Europa. Os autores detectaram que a taxa de desnitrificação depende da concentração de

nitrito, da biomassa ativa e da concentração e natureza da fonte de carbono, sendo que a influência da temperatura foi baixa. Foram obtidas nitrificação e desnitrificação simultânea, principalmente quando foram utilizados material suporte plástico e recirculação do lodo sedimentado.

DORIAS e BAUMANN (1994) conduziram avaliações durante um ano, em várias ETE's, para obter desnitrificação seletiva em filtros percoladores com material suporte de pedra vulcânica. Os reatores foram alimentados com esgoto doméstico e não foi adicionada fonte externa de carbono. Reporta-se que foi necessário cobrir os filtros para evitar a transferência de oxigênio, a qual se apresentou como um fator de importância para a obtenção de boas eficiências.

ÇEÇEN e GÖNENÇ (1995) estudaram a desnitrificação em um filtro submerso de fluxo ascendente. Notou-se que, para evitar deficiência de carbono orgânico no processo, a relação $DQO_{\text{afluente}}/NO_x$ deve ser de 5, já que valores maiores não apresentaram melhores eficiências. Com valores menores de 4, o incremento da concentração de nitrogênio afluente começou a afetar negativamente o processo. A produção de alcalinidade encontrada foi de $3,85 \text{ mgCaCO}_3.(\text{mg } NO_x \text{ removido})^{-1}$, sendo que o pH afluente esteve na faixa de 6,2 a 7,4. Durante a desnitrificação, o NTK ou o $N-NH_4^+$ afluente não foram removidos pelas reações assimilativas e dissimilativas, sendo que sua remoção foi dependente do tipo de biomassa desnitrificante presente.

ROŠ e VRTOVŠEK (1998) avaliaram a desnitrificação em um reator com biofilme combinado em escala de bancada, que operava nas etapas anaeróbia, anóxica e aeróbia. A relação $DQO_{\text{rb}}/N-NO_3^-$ esteve entre 5 e 6. Determinou-se que a taxa de desnitrificação seguiu cinética de ordem $1/2$, quando a concentração de nitrato encontrava-se na faixa de 1,5 a 50 mg.L^{-1} e a DQO_{rb} estava em excesso, segundo a eq.(18)

$$r_{dn} = 0,34 * [NO_3^-]^{1/2} + 0,1 \quad (18)$$

onde: r_n : taxa de desnitrificação, $\text{g N.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$

RAJAPAKSE e SCUTT (1999) estudaram a desnitrificação em um FB, usando diferentes meios suportes: i) areia; ii) mistura de areia (80 cm no fundo) e material suporte plástico (70 cm na parte superior) ou carvão ativado granular. Utilizaram culturas de bactérias desnitrificantes (NCIMB-code 11085) e o gás natural (95% metano) foi a fonte de carbono. Foi constatada a viabilidade de se utilizar o gás metano como fonte de carbono, desde que

mantidas tanto condições aeróbias como anaeróbias no reator. Encontrou-se que para material suporte plástico com área de $200 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, obteve-se uma eficiência de 85% com uma vazão de $0,08 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$, OD de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e fluxo de metano de $0,92 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

Segundo diversos estudos, aumentos na concentração de nitrato incrementam as taxas de desnitrificação (BIESTERFELD et al., 2003b). Com o fornecimento de mais nitrato, a biomassa sofre um processo de adaptação, o que resulta em um aumento de sua camada ativa. Taxas até $9,12 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ foram observadas por RUDIGER e SEKOULOV (1992²⁵ apud BIESTERFELD et al., 2003b) quando as concentrações de nitrato foram gradualmente aumentadas até $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

BIESTERFELD et al. (2003b) avaliaram amostras de biomassa de um filtro biológico, em escala de bancada, utilizado para remover matéria orgânica, para determinar as taxas máximas de desnitrificação. Foram determinadas taxas de desnitrificação de 3.09 a $5.55 \text{ g} \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, mantendo concentrações de OD entre 2 e $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Pelos resultados obtidos, sugere-se que a biomassa dos filtros biológicos utilizados para remover matéria orgânica têm capacidade de desnitrificação, mesmo na presença de OD. Os autores concluem que ETE com esses filtros biológicos podem alcançar a desnitrificação, desde que os efluentes nitrificados sejam recirculados até a entrada o filtro.

PEARCE (2004) utilizou dados obtidos em cinco ETE com FB convencionais (material suporte: pedra; altura: $1,5$ a $1,8 \text{ m}$; carga orgânica: $< 0,15 \text{ kgDBO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) para modelar e avaliar o grau de remoção de nitrogênio. O autor reporta que, nos filtros biológicos, além de sua capacidade de produzir efluentes altamente nitrificados, foram observadas remoções simultâneas de nitrogênio total, reduzindo o requerimento de um passo posterior para desnitrificação. Segundo o modelo de regressão aplicado para a análise dos dados, foi encontrado que o grau de nitrificação e desnitrificação depende principalmente da carga de DBO, da velocidade do distribuidor do afluente e das dimensões do material suporte. Altas cargas de DBO favoreceram a atividade heterótrofa, a qual, junto com a recirculação de nitrato no topo do filtro, promoveu a desnitrificação. Meios suporte finos possuem baixa porosidade efetiva, o que resulta em limitações no fluxo de ar e, conseqüentemente, em baixas eficiências do processo. Altas velocidades de distribuição do afluente permitem boa

²⁵ RUDIGER, A., SEKOULOV, I. (1992). Denitrification in trickling filters. *Proceedings of the European Conference on Nutrient Removal from Wastewater*. University of Leeds, Wake-field, UK

transferência de oxigênio e maior umedecimento do material suporte, diminuindo a formação de zonas secas.

3.4.2.1 Cinética da desnitrificação

Para descrever a cinética da desnitrificação em filtros biológicos desnitrificantes (FBD), GRADY e LIM (1981) consideraram o efeito da difusão no biofilme, assumindo que o biofilme contém um grande número de poros:

- O substrato deverá ser transportado para os poros pela difusão e a etapa limitante da taxa poderá ser a reação ou o transporte: se a reação no interior dos poros segue cinética de primeira ordem com relação à concentração do substrato, pode-se considerar que a reação geral do processo será de primeira ordem com relação à concentração de substrato no filme líquido.
- Quando a reação é de ordem zero, a situação é mais complexa e dependerá das magnitudes da difusão e das constantes de reação. Se a difusão é suficientemente superior à taxa de reação, para permitir a penetração total do substrato no poro, o poro na sua totalidade é efetivo e a reação será de ordem zero em relação à concentração de substrato no meio líquido. Porém, se a difusão é tão pequena para não permitir a penetração, a reação será de ordem $\frac{1}{2}$ com relação à concentração de substrato no biofilme.

Como na desnitrificação as constantes de reação são baixas (K_n e K_s) e o filtro considera-se como um reator de fluxo pistonado, as concentrações de nitrato e matéria carbonácea serão maiores que as constantes, ao longo do reator. Portanto, a taxa de redução de nitrato será aproximadamente de ordem zero. Além disso, é provável que a biomassa aderida tenha um crescimento tal, que a parte interior começa a morrer, fazendo com que os poros sejam parcialmente efetivos. Desta forma, a taxa de redução de nitrato, ao longo do filtro, será na sua maior parte de ordem $\frac{1}{2}$ com relação à concentração de substrato no meio líquido.

Se o filtro é suficientemente comprido, para remover todo o nitrato presente, sua concentração será similar a K_n , resultando na formação de uma região de transição, onde a taxa de remoção será de primeira ordem. A aplicação desses conceitos, para um filtro de comprimento L e área transversal A_c , é representado na eq.(19). Quando a concentração de nitrato é menor de 1 mg.L^{-1} , a reação será de primeira ordem:

$$N^{0.5} = N_o^{0.5} - 0,5k_{0.5}a_v\tau \quad (19)$$

onde: a_v : área de biofilme por unidade de volume do filtro
 τ : tempo de retenção hidráulico sem considerar o material suporte

Segundo ÇEÇEN e GÖNENÇ (1995) a cinética de reação é de ordem $\frac{1}{2}$ até a concentração de NO_x de 60 mg.L^{-1} , desde que o carbono orgânico esteja presente em excesso e $k_{0,5ad}=0,23\text{gNO}_x^{0,5}.\text{m}^{-0,5}.\text{d}^{-1}$. Com concentrações maiores, ocorre reação de ordem zero devido à completa penetração do nitrogênio. Para casos de DQO ilimitada, $k_{0ad}=1,9\text{gNO}_x.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$.

Para efeito de comparação, apresentam-se na Tabela 3.8 diferentes taxas de remoção de nitrogênio, encontradas em diversos estudos de FB em escala real e piloto.

Tabela 3.8 - Comparação de taxas de remoção de nitrogênio em FB

<i>Processo</i>	<i>Material suporte</i>	<i>Taxa máxima g N.m⁻².d⁻¹</i>	<i>Referência</i>
N		0,2 a 1	ÇEÇEN e GONENÇ (1995)
	FV	0,93 a 1,8 (7 a 22°C)	
N	FC	2,1 a 2,6 (11 a 15°C)	PARKER et al. (1989) (FBN com biofilme controlado)
	FC	2,8 a 3,2 (18 a 21,5°C)	
N	FC 138	2,1 a 2,9	
N	FC 138	1,6 a 2,8	
N	FC 138	1,2 a 2,3	METCALF & EDDY (2002)
N	FV 89	1,1 a 1,8	
N	FV 92	1,6	
N	FC 223	1,2	
N	FC 243	1,2	AMAL RAJ e MURTHY (1998)
D*	Escória	3,61	BIERSTERFELD et al. (2003b)
D	Pedra vulcânica	8,2	DORIAS e BAUMANN (1994)
D*	FC	3,09 a 5,55	BIERSTERFELD et al. (2003b)

N: nitrificação; D: desnitrificação; FC: fluxo cruzado; FV: fluxo vertical

* Efluente nitrificado recirculado

Na Tabela 3.8, pode ser observado que as taxas de remoção de nitrogênio variam significativamente de um estudo para outro. Contudo, no caso da nitrificação, o material suporte de fluxo cruzado apresenta-se como o que maiores taxas de nitrificação produz, devido a que garante uma melhor distribuição de fluxo, o que permite maior umidificação do meio, favorecendo o desenvolvimento da biomassa.

3.4.3 Modelos

WANNER e GUJER (1986) desenvolveram um modelo para descrever a competição que ocorre no biofilme nitrificante, entre as bactérias autótrofas e as bactérias heterótrofas. O modelo descreveu a competição entre as diferentes espécies que usam um mesmo componente (oxigênio), assim como, descreveu as taxas de fluxo de substrato e de oxigênio. A integração dessas variáveis com a profundidade do filtro permitiu o cálculo das eficiências de remoção da matéria orgânica e do nitrogênio amoniacal. Os autores usaram valores de parâmetros cinéticos e estequiométricos encontrados na literatura, para a aplicação do modelo, obtendo as seguintes conclusões:

- As bactérias nitrificantes fixam-se no biofilme só onde as condições são tais que as velocidades de crescimento delas e das heterótrofas sejam iguais. Para que isto ocorra, o oxigênio deve penetrar completamente o biofilme;
- As bactérias heterótrofas predominam na parte superior do filtro, já que as altas concentrações de matéria orgânica presente nessa região diminuem a penetração de oxigênio no biofilme. Esta condição limitante e seu crescimento mais lento fazem com que as nitrificantes não se desenvolvam adequadamente. O modelo mostrou que as nitrificantes começam a predominar só na parte inferior do filtro, onde as concentrações de matéria orgânica são tão baixas ($DQO = 27 \text{ mg.L}^{-1}$) que limitam as velocidades de crescimento das heterótrofas;

GUJER e BOLLER (1986) desenvolveram um modelo matemático para filtros biológicos nitrificantes, baseado na estequiometria, na lei de Fick e na cinética de Monod. Os conceitos teóricos apresentados foram resultado da análise de dados obtidos experimentalmente. O modelo foi um dos primeiros a considerar as taxas reais de reação ao longo do filtro. Portanto, foi considerado como uma ferramenta para o dimensionamento preliminar de filtros biológicos nitrificantes. Com a aplicação do modelo, obtiveram-se as seguintes observações:

- Significativa dependência da temperatura na cinética das reações;
- Na parte superior do filtro, a nitrificação é função da concentração de nitrogênio amoniacal no meio líquido e da difusão de nitrogênio amoniacal e O_2 ;
- As taxas de reação diminuem com a profundidade, devido ao desenvolvimento de um biofilme não uniforme (“*patchy*”) como resultado do fornecimento descontínuo de

nitrogênio amoniacal, que inibe o crescimento de biofilme nas zonas mais profundas do filtro;

- No fundo do filtro, o consumo de alcalinidade e liberação de CO_2 afeta o pH, o que pode inibir a nitrificação. Devido aos curtos TRHs no filtro, o requerimento de alcalinidade para a nitrificação deverá ser estimado para as concentrações pico de nitrogênio amoniacal, segundo a eq.(20):

$$\text{Alcalinidade} \geq 1,5 \text{ a } 2,0 \text{ meq/L} + 0,14 \text{ meq/mg N} * [\text{NH}_4^+_{\text{afluente}} - \text{NH}_4^+_{\text{efluente}}] \quad (20)$$

- O modelo não considera a influência do tipo de material suporte, nem o efeito dos predadores.

Um modelo dinâmico que descreve a nitrificação e a nitratação em filtro biológico foi desenvolvido por VAYENAS et al. (1997). O modelo permite estimar os perfis de concentração de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato ao longo do filtro e do biofilme, em função de parâmetros operacionais, tanto em regime de batelada, quanto em regime contínuo. O modelo permite prever o aumento da espessura do biofilme como uma função da profundidade do filtro e do tempo, assim como uma função do crescimento e decaimento bacteriano, segundo cinética de primeira ordem. A versão do modelo em batelada estima que o melhor momento para dar partida ao reator é quando, no efluente, observa-se uma concentração de nitrato máxima e de nitrito mínima. A versão em contínuo prediz que pode ocorrer acumulação de nitrito somente nos casos em que é observada, no efluente, uma concentração significativa de nitrogênio amoniacal. Além disso, estima-se que alterações na alimentação causam mudanças na parte superior do filtro, enquanto que variações na carga volumétrica afetam as zonas mais profundas.

PERSSEON et al. (2002) estudaram e modelaram o biofilme num filtro biológico nitrificante em escala plena e tratando esgoto, utilizando métodos microbiológicos *fluorescence in situ hybridization* (FISH) com provas de 16S rRNA *oligonucleotide* em combinação com *laser scanning microscopy* (CLSM), e um modelo matemático que incluiu o modelo de reator de biofilme multi-espécies. Amostras do biofilme foram tomadas em três profundidades diferentes e em três diferentes condições operacionais. Bactérias oxidantes de amônia (BOA) foram encontradas em todas as profundidades do filtro. As medições e as simulações feitas apresentaram a mesma tendência de que a quantidade de biofilme diminui com a profundidade do filtro, assim como, diminui a proporção de BOA. As medições e simulações do potencial de oxidação do nitrogênio amoniacal também apresentaram uma

atividade decrescente com a profundidade. Porém, não foram observadas diferenças quando a atividade foi normalizada à quantidade de biofilme, apesar das decrescentes proporções de BOA no total das bactérias ao longo do filtro. Isto pode ser explicado pelas limitações de difusão para o biofilme, na parte mais alta do filtro. As boas aproximações entre a simulação e as medições indicam que o modelo utilizado pode qualitativamente descrever a composição e o comportamento médio do biofilme no reator.

3.5 Pós-tratamento de efluentes de reatores UASB em FB

A aplicação de reatores anaeróbios para o tratamento de esgotos sanitários vem ganhando cada vez maior destaque, dadas suas vantagens econômicas e facilidade operacional. Porém, a experiência a diferentes escalas tem mostrado que, dadas suas limitações intrínsecas, a complementação do tratamento com processos aeróbios oferece um sistema de tratamento efetivo.

Neste contexto, tem-se desenvolvido estudos e projetos onde o efluente de reator UASB é tratado em filtros biológicos. RODRÍGUEZ (1993) avaliou a nitrificação de efluente de reator UASB, em escala de bancada, tratando esgoto sanitário sintético em filtro aeróbio da baixa carga ($2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$), atingindo eficiência de remoção de DQO maior de 90% e de nitrogênio amoniacal entre 69 e 83%. O estudo apresentou a viabilidade técnica de se utilizar o filtro biológico como pós-tratamento de efluente de reator UASB.

Pesquisas do PROSAB desenvolvidas por CHERNICHARO e NASCIMENTO (2000) e AISSE et al., (2001) (GONÇALVES, 2001), em filtros biológicos em escala piloto, indicam que o efluente final do sistema geralmente apresenta concentrações de $\text{DBO} < 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, para taxas de aplicação superficial de até $30 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ e cargas orgânicas volumétricas de até $1,0 \text{ kgDBO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Não foi observada remoção de nitrogênio.

Várias ETE com reator UASB seguido de FB foram projetadas e construídas, visando a remoção de matéria orgânica carbonácea (CONIL, 2001). Dentre as ETE construídas têm-se: San Antonio- Guatemala, construída em 1995, foi uma das primeiras em usar a combinação UASB-FB; San Bartolo-Guatemala (1998); Restrepo-Colômbia (1999); Corinto-Salvador (2000). As eficiências de remoção de DQO encontradas estão na faixa de 78 a 90%.

Destaca-se o caso do sistema de esgotos sanitários de Londrina e Cambé, da SANEPAR-Brasil, onde três ETE foram implantadas utilizando reatores UASB e FB, sendo que a ETE Caçadores está operando desde 1998, e as outras duas entraram em operação em 2000. As cargas orgânicas volumétricas estão na faixa de 0,5 a $1,0 \text{ kgDBO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e as taxas

de aplicação superficial entre 20 e 30 m³.m⁻².d⁻¹. Os sistemas apresentam concentração efluente de DBO abaixo de 30 mg.L⁻¹ (GONÇALVES et al., 2001).

3.6 Considerações finais

Até o momento, os avanços obtidos no conhecimento da nitrificação e desnitrificação e na eliminação de nitrogênio das águas residuárias têm sido importantes. Porém, ainda existem aspectos por explicar e problemas por resolver.

No tratamento de águas residuárias em sistemas em grande escala, com frequência não são considerados aspectos básicos dos processos biológicos envolvidos na remoção de nitrogênio, o que pode afetar seu desenvolvimento normal, resultando em tecnologias não sustentáveis. Apesar disso, quando se tem um conhecimento suficiente dos processos biológicos, é provável a aplicação de projetos tecnológicos inovadores (combinação de processos, compactos, mais eficientes, mais simples) que permitam que o reuso de água e o melhoramento ambiental sejam viáveis.

Conforme se pode observar pela revisão da literatura, são muitas as variáveis determinantes a serem consideradas na obtenção da remoção biológica de nitrogênio. Reatores com biofilme apresentam-se como uma alternativa viável e efetiva, embora certas condições ambientais e hidráulicas devam ser mantidas para evitar inibição dos processos bioquímicos.

Através dos trabalhos da revisão é possível observar que sistemas com biofilme têm, entre outras vantagens, a habilidade de sustentar uma grande variedade de populações microbianas, em diferentes locais do biofilme, o que permite a ocorrência simultânea de diferentes processos biológicos. Esta habilidade torna esse tipo de sistema bastante atraente, quando se querem propor alternativas de tratamento compactas e efetivas.

As informações obtidas em diversas pesquisas mostram que, para projetar adequadamente reatores com biofilme de alta capacidade de tratamento, é necessário entender a complexa operação do biofilme. Esse entendimento inclui: a compreensão de sua estrutura, a compreensão de sua cinética, e a compreensão do impacto da estrutura do biofilme na cinética de degradação (BISHOP, 1997). Além disso, é necessária a compreensão dos fenômenos de transferência de massa que ocorrem, já que a velocidade com que o processo de degradação se desenvolve depende da transferência de massa entre as diversas fases. A forma de minimizar as limitações está relacionada com as cargas orgânicas carbonácea e nitrogenada

aplicadas, a porosidade do biofilme, concentração de oxigênio dissolvido para os processos que o requerem, e o tipo de material suporte utilizado, entre outros.

Pela bibliografia consultada é evidente que a utilização do metano e ou H_2S presente no biogás gerado no tratamento anaeróbio, como fonte externa de carbono para a desnitrificação, apresenta-se como uma alternativa bastante promissora, porém, por se tratar de técnica recente, devem ser aprimorados estudos que permitam um maior conhecimento dos processos que ali ocorrem e, portanto, sua adequada aplicação.

Os filtros biológicos são sabidamente sistemas de tratamento de esgotos que podem encontrar uma elevada aplicabilidade, tendo em vista, principalmente, a sua simplicidade e baixo custo operacional. A literatura reporta diversas pesquisas que enfocam a utilização do filtro biológico para a nitrificação e desnitrificação de efluentes secundários, com ótimos resultados. No tocante ao emprego de filtro biológico para o pós-tratamento de efluentes de reatores UASB, se tem notícia de algumas unidades para a remoção de matéria orgânica carbonácea, com desempenho satisfatório. Contudo, são poucas as informações sobre o uso do filtro biológico para a remoção de nitrogênio de efluentes de reatores UASB.

Pelas vantagens que a combinação UASB-FB (remoção de nitrogênio) pode apresentar relativas principalmente à simplicidade operacional e custos adicionadas à utilização do biogás produzido no reator UASB (fonte externa de carbono para a desnitrificação), o estudo de uma nova configuração do filtro biológico que incorpore um compartimento para a nitrificação e outro para a desnitrificação configura-se como uma alternativa bastante interessante, para alcançar a remoção completa de nitrogênio em uma única unidade.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 A Instalação experimental

Para a realização da pesquisa, foi construído um sistema de tratamento de esgotos em escala piloto nas dependências da Estação de Tratamento de Esgoto do *Campus I* da EESC-USP (ver Figura 4.1).

Figura 4.1 - Esquema geral da instalação experimental

O sistema consistiu de duas unidades, sendo a primeira, um reator anaeróbio tipo UASB, onde ocorria a remoção de fração considerável de matéria orgânica. A segunda unidade, alimentada pelo efluente do UASB, foi um filtro biológico aeróbio/anóxico (FBAA).

O FBAA foi constituído por dois compartimentos, sendo que o primeiro teve uma configuração de filtro biológico percolador (material suporte não submerso) para promover a remoção da DQO residual e nitrificação, e o segundo compartimento foi operado com material suporte submerso, como reator anóxico, no qual ocorreu a desnitrificação.

Para suprir a deficiência de doador de elétrons, o filtro recebia o biogás proveniente do reator anaeróbio.

4.1.1 O reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo – UASB

O reator UASB era constituído pelo corpo do reator na forma de tubo sobre o qual foi acoplado o separador de fases gás-sólido-líquido (G-S-L). O corpo do reator, destinado ao desenvolvimento do leito de biomassa possuía, ao longo de seu perfil, dois pontos para coleta de amostras. O efluente era coletado por meio de uma calha perimetral de 0,05 m de altura, localizada na parte superior do reator.

A Figura 4.2 ilustra a configuração do reator, cujas características principais são apresentadas na Tabela 4.1.

Figura 4.2 - Configuração do reator UASB – (a) separador G-S-L; (b) entrada

Tabela 4.1 - Características principais do reator UASB piloto

<i>Características</i>	<i>Separador G-S-L</i>	<i>Corpo do reator</i>
Material	Metal	Polipropileno
TRH (h)	-	4
Volume útil (m ³)	-	0,20
Diâmetro interno (m)	0,30	0,30
Área superficial (m ²)	-	0,07
Altura útil (m)	0,16	2,89

Devido a problemas decorrentes da operação ineficiente do tratamento preliminar, a tubulação de entrada do sistema piloto ficava freqüentemente entupida (Figura 4.3), resultando na interrupção da alimentação até por vários dias. Esse fato após certo tempo de operação levou a utilização do efluente do reator UASB da ETE do *Campus*, como água residuária afluenta do FBAA.

Figura 4.3 - Detalhe de entupimento na canalização de entrada do sistema piloto

As principais características do reator UASB da ETE do *Campus* são apresentadas na Tabela 4.2

Tabela 4.2 - Características principais do reator UASB ETE EESC-USP

<i>Características</i>	<i>Separador G-S-L</i>	<i>Corpo do reator</i>
Material	Aço inox	Concreto
TRH (h)	-	6
Volume útil (m ³)	-	18,8
Dimensões (m)	1,90x0,66	2,0x2,0
Área superficial (m ²)	-	4,0
Altura útil (m)	0,46	4,7

Fonte: PASSIG, 2005

4.1.2 O filtro biológico aeróbio/anóxico - FBAA

O dimensionamento e a configuração do filtro foram definidos após extensa revisão bibliográfica, visando, principalmente, a concepção de sistema composto por unidades simples, que possibilitassem a ocorrência dos processos biológicos de interesse, buscando otimizar tanto os aspectos construtivos, quanto os aspectos operacionais do sistema.

Na Tabela 4.3, apresentam-se os valores teóricos dos parâmetros considerados para projetar o filtro, assim como as dimensões obtidas depois dos cálculos.

Tabela 4.3 - Características principais para projetar o FBAA e suas dimensões

Característica	Compartimento	
	Nitrificante	Desnitrificante
DBO _{afluente} (mg.L ⁻¹)	65	-
NTK _{afluente} (mg.L ⁻¹)	30	-
DQO _{afluente} (mg.L ⁻¹)	120	40
N-NO ₃ _{afluente} (mg.L ⁻¹)	-	25
Eficiência remoção nitrogênio (%)	70	80
R _n teórico (gN.m ⁻² .d ⁻¹)	(1)0,82(DBO/NTK) ^{-0,44}	(2)0,34(NO ₃ ⁻) ^{1/2} +0,1
	0,58	1,8
CH teórica (m ³ .m ⁻² .d ⁻¹)	8,3	-
CO teórica (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	0,48	-
CO teórica (kgDBO.m ⁻³ .d ⁻¹)	0,26	-
Material	PVC	PVC
Q teórico (m ³ .d ⁻¹)	0,8	0,8
Área material suporte (m ²)	28,7	8,9
Volume útil (m ³)	0,20	0,07
Altura útil (m)	2,1	0,68
Diâmetro interno (m)	0,35	0,35
Janelas de ventilação:		
Verticais (m)	0,01x2	-
número	4	-
Perimetrais (m)	0,1x0,03	-
número	4	-

R_n: taxa de remoção de nitrogênio; onde m² de área de material suporte

CH: carga hidráulica; CO: carga orgânica; onde m² de área superficial

(1)WEF, 2000 *apud* METCALF e EDDY, 2002

(2)ROŠ e VRTOVŠEK (1998)

O filtro biológico era constituído por dois compartimentos. O primeiro com configuração de filtro biológico nitrificante, com material suporte não submerso, dividido em 5 seções ao longo de sua altura, onde foram instalados cinco pontos de amostragem. O fornecimento de ar atmosférico, utilizado como fonte de O₂ foi otimizado pela construção de janelas verticais e perimetrais. O segundo compartimento apresentava configuração de filtro anóxico desnitrificante, com material suporte submerso.

Foram instaladas duas entradas de biogás na metade do compartimento anóxico. Na parte interna do compartimento, o biogás foi distribuído por meio de uma série de tubulações (diâmetro de 1/2") dispostas em forma de espinha de peixe. Após o material suporte foi submerso, encontrou-se que o biogás injetado na entrada localizada na parte mais baixa do compartimento não conseguia vencer a pressão exercida pela coluna de água, pelo que foi decidido desativar essa entrada.

Os compartimentos foram separados entre si por telas confeccionadas em aço inoxidável, com orifícios de 8 mm de diâmetro. O mesmo tipo de tela foi usado para sustentar o material suporte no compartimento anóxico.

Na Figura 4.4, é apresentada a configuração e fotos do FBAA.

Figura 4.4 - Configuração do filtro biológico aeróbio/anóxico

4.1.2.1 Material suporte

Na busca de novas alternativas de material suporte, capazes de reduzir os altos custos de implantação que geralmente estão associados a sistemas semelhantes ao utilizado no presente estudo, optou-se por avaliar um tipo de material que fosse facilmente encontrado no mercado e, principalmente, que fosse produzido no país. Esse material deveria apresentar características tais como porosidade alta, boa resistência mecânica e resistência à corrosão.

Para o compartimento aeróbio do filtro, foram selecionados anéis plásticos conhecidos comercialmente como “*bobes*”. Acredita-se que esse tipo de meio pode, de fato, reduzir custos e permitir uma boa aderência da biomassa. No compartimento anóxico foram utilizados, além dos *bobes*, anéis de PVC corrugado (conduíte elétrico) (Figura 4.5).

Figura 4.5 - Material suporte (a) *bobe*; (b) PVC corrugado

Na Tabela 4.4, apresentam-se as principais características do material suporte utilizado.

Tabela 4.4 - Características do material suporte

Características	Compartimento FBAA	
	Aeróbio	Anóxico
Tipo	<i>bobe</i>	<i>bobe</i> – anéis corrugados
Material	plástico	plástico – PVC
Diâmetro (cm)	3,3	3,3 – 2,2
Comprimento (cm)	6,4	6,4 – 3,0
Quantidade (Nº)	3700	820 – 1430
Volume (m ³)	0,20	0,046 – 0,024
Espaços vazios (%)	95	95 – 94
Área superficial (m ² /m ³)	143	135

Com o objetivo de se avaliar o comportamento do material suporte selecionado, um acompanhamento ao longo da pesquisa, visou conhecer sua capacidade de aderência dos

microrganismos, o desenvolvimento de biomassa, o desgaste do material e sua compactação dentro do reator.

4.1.3 Água Residuária

A água residuária utilizada nesta pesquisa foi esgoto sanitário (após tratamento preliminar) proveniente da rede coletora que recebe os efluentes gerados no *Campus* da EESC-USP (laboratórios, restaurantes e banheiros) e áreas residencial, industrial e comercial próximas do *Campus*.

As principais características do esgoto sanitário, após tratamento preliminar, o qual era composto de grade e caixa de areia, e de armazenamento em tanque pulmão, são descritas na Tabela 4.5. A elaboração da Tabela 4.5 foi baseada em estudo realizado por PASSIG (2005).

Tabela 4.5 - Caracterização do esgoto sanitário

Parâmetros	unidade	n	Valores			
			méd	DP	mín	máx
pH		78	-	-	6,3	7,5
Alcalinidade total		78	212	75	54	3,47
DQO _{TOTAL}		78	566	216	95	1309
DQO _{FILTRADA}		78	339	156	34	931
DBO ₅		13	307	103	176	497
SST	mg.L ⁻¹	78	121	75	14	401
SSV		78	91	62	7	282
NTK*		-	59	-	-	-
N-amon*		-	32	-	-	-
SO ₄ ^{-2*}		-	22	-	-	-
PO ₄ ^{-3*}		-	28	-	-	-

Fonte: PASSIG (2005); n: número de determinações; méd: valor médio; min: valor mínimo; máx: valor máximo; DP: desvio padrão; *: amostras compostas

4.1.4 Doador de elétrons para desnitrificação

Como fonte de doadores de elétrons para a desnitrificação, foi utilizado o biogás gerado do reator UASB do *Campus*. A composição média do biogás é apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Composição média do biogás

Componente	Concentração (mg.L ⁻¹)
CH ₄	376
CO ₂	112
H ₂ S	0,493

Fonte: comunicação pessoal GARBOSSA (2005)

4.2 Procedimento experimental

4.2.1 Partida do sistema

A partida do sistema foi inicialmente focalizada no reator UASB piloto. Para tanto, o reator foi inoculado com lodo proveniente do reator UASB da ETE do *Campus* da EESC-USP. Foram adicionados 40 L de lodo, correspondendo a 20% do volume do reator piloto.

No início da operação, foram detectados problemas operacionais, decorrentes da dificuldade para o controle da vazão afluyente e do constante entupimento da tubulação de alimentação. Devido a esses problemas, a vazão afluyente apresentou variações significativas, afetando a estabilização do reator e, conseqüentemente, prolongando o período de partida.

Foram tomadas diversas medidas corretivas que permitiram ao reator alcançar um equilíbrio operacional, porém, com certo grau de dificuldade. Contudo, após algum tempo de operação, optou-se pela utilização do efluente do reator UASB da ETE do *Campus*.

Após 40 dias de operação, considerou-se finalizada a partida do reator UASB, dando início à operação da unidade de pós-tratamento.

O compartimento nitrificante do FBAA foi inoculado com 2 L de lodo aeróbio (ETE Flores-Rio Claro), previamente acondicionado, durante 20 dias, em modo batelada, através da substituição do sobrenadante, a cada 3 dias, por efluente fresco de reator anaeróbio. Os exames de microscopia óptica do lodo mostraram grande diversidade de microrganismos em atividade, porém foram encontrados poucos microrganismos com morfologias semelhantes a bactérias nitrificantes.

Para o compartimento desnitrificante foram utilizados, como inóculo, 12 L de lodo de reator UASB, o qual não teve nenhum tipo de acondicionamento.

A partida da unidade de pós-tratamento ocorreu sem que tivesse havido nenhuma dificuldade operacional. Uma vez observado o aumento na produção de nitratos (98 dias) foi iniciada a introdução de biogás proveniente do reator UASB da ETE do *Campus*, no compartimento desnitrificante. Após 204 dias, foi decidido submergir o material suporte (compartimento desnitrificante) para melhorar a desnitrificação.

4.2.2 Fases de operação

O estudo envolveu duas fases de operação, conforme mostrado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Fases de operação do FBAA

	<i>Fases de operação</i>	
	<i>I</i>	<i>II</i>
Duração (dias)	217	56
Carga hidráulica ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	5,6	3,1
Carga orgânica ($\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	1,2-0,22	0,14
Vazão água residuária ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	0,54	0,3
Vazão biogás ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	1,7	0,56

Cada fase de operação caracterizou-se pela aplicação de diferentes cargas hidráulicas e cargas orgânicas, visando avaliar o desempenho do FBAA em duas condições diferentes. A primeira fase foi determinada pela operação do FBAA com a carga hidráulica estabelecida no seu projeto. A segunda fase correspondeu à operação do FBAA, com uma carga hidráulica menor, com o intuito de melhorar seu desempenho.

4.2.3 Monitoramento do sistema

A avaliação do comportamento dos reatores foi realizada com o monitoramento de parâmetros operacionais, feito através de coleta e análise de amostras tomadas ao longo da profundidade do FBAA.

A Tabela 4.8 apresenta a localização dos pontos de coleta de amostras.

Tabela 4.8 - Pontos de coleta de amostras do FBAA

<i>Ponto</i>	<i>Frequência do monitoramento</i>
Semanal Mensal Mensal Mensal Mensal / após atingir nitrificação: Semanal Semanal Mensal / após atingir desnitrificação: Semanal Semanal

E: entrada; S: saída

Os pontos utilizados para a coleta de amostras representavam os efluentes das diferentes etapas de tratamento às quais a água residuária era submetida, durante seu percurso pelo reator.

Rotineiramente, a coleta de amostras era feita em três pontos do FBAA: entrada e saída do compartimento nitrificante, e saída do compartimento desnitrificante. À medida que o reator foi alcançando a estabilização dos processos biológicos, os pontos de amostragem foram sendo aumentados.

Com relação aos parâmetros monitorados, à frequência de amostragem e às análises, os procedimentos adotados foram de acordo com a natureza e utilidade das medidas.

A Tabela 4.9 apresenta os parâmetros monitorados, o método de análise e a frequência da determinação.

Tabela 4.9 - Parâmetros e frequência de análises

<i>Parâmetro</i>	<i>Frequência</i>	<i>Método</i>	<i>Referencia APHA (1998)</i>
Temperatura	S		
pH	S	Potenciométrico	4500_H ⁺ (B)
OD	S	Potenciométrico	4500_O (G)
Alcalinidade total	S	Titulométrico	2320 B
DQO _T , DQO _F	S	Espectrofotométrico	5220 D
NTK	E	Titulométrico	4500_Norg
N-amon	S	Titulométrico	4500_NH ₄ ⁺
N-NO ₂ ⁻ - N-NO ₃ ⁻	S	Colori-espectro	4500_NO ₂ ⁻ B/ NO ₃ ⁻ B
SO ₄ ⁼	S	Espectrofotométrico	4500_SO ₄ ⁼

S: semanal; Q: quinzenal; E: eventual

4.2.4 Estudos microbiológicos

Foram feitos estudos microbiológicos no lodo do FBAA com o objetivo de complementar o entendimento das transformações biológicas ocorridas no sistema.

4.2.4.1 Ensaio de atividade desnitrificante

Para a realização deste ensaio, foram usados, como reatores, frascos de vidro com capacidade volumétrica de 400 mL, os quais estiveram submetidos, durante o ensaio, à temperatura controlada de 30°C.

Foram utilizados dois grupos de reatores, sendo que cada grupo foi alimentado com uma fonte diferente de carbono. Para o primeiro grupo, utilizou-se metano como fonte de carbono, e para o segundo, acetato de potássio.

Após cada um dos reatores receberem 150 mL de lodo desnitrificante (proveniente do compartimento desnitrificante do FBAA), e 150 mL de substrato nitrificado sintético, cujas características são apresentadas na Tabela 4.10, eles foram submetidos a fluxo de nitrogênio por período de 5 minutos, para retirar o oxigênio presente.

Tabela 4.10 - Composição de substrato nitrificado sintético

<i>Composto</i>	<i>Concentração (mg.L⁻¹)</i>
Meio Basal	
K ₂ HPO ₄	5,3
KH ₂ PO ₄	2,65
NH ₄ Cl	1
Extrato de levedura	0,50
Solução traço mineral*	5 mL
CaCl ₂	0,08
MgCl ₂	0,10
KNO ₃	0,72

Fonte: adaptado de GUYNOT et al. (1998);

*TOUZEL e ALBAGNAC (1983)

No primeiro grupo de reatores foi borbulhado metano durante 15 minutos, sendo então devidamente fechado e 10% de sua atmosfera substituída por acetileno.

O acetileno foi usado como bloqueador da redução enzimática de N₂O para N₂, garantindo assim que o processo de desnitrificação chegue até a formação de N₂O.

A produção desse gás foi monitorada, durante todo o ensaio, utilizando-se a cromatografia gasosa para determinar sua presença na fase gasosa (Cromatógrafo COW-Mac; coluna Porapak Q; 2 m de comprimento e diâmetro de 1/4"; 50°C; H₂ como gás de arraste).

O segundo grupo de reatores recebeu acetato de potássio como fonte de carbono na concentração de 1,84 g.L⁻¹ (GUYNOT et al., 1998), e foi submetido ao mesmo fluxo de nitrogênio, assim como teve 10% de sua atmosfera substituída por acetileno.

O ensaio foi realizado em duplicata, sob agitação constante.

4.2.4.2 Ensaio de atividade amonificante

O ensaio de atividade amonificante foi realizado para se verificar se o aumento da concentração de N-amon observada dentro do compartimento desnitrificante do FBAA era devida à redução dissimilativa do N-NO₃⁻ para N-amon.

Para este ensaio, foi utilizado o mesmo tipo de reator usado no ensaio de atividade desnitrificante, assim como a mesma composição de substrato sintético, enriquecido com triptona (50 g.L⁻¹) e glicose (5 g.L⁻¹), de acordo com o recomendado por GUYNOT et al. (1998).

O ensaio foi realizado em duplicata, à temperatura de 30°C, sob agitação constante.

4.2.4.3 Ensaio para determinação NMP de bactérias nitrificantes

Para a determinação de bactérias nitrificantes, utilizou-se a técnica do número mais provável (NMP), modificada por SCHMIDT e BELSER (1982²⁶ apud MARCHETTO, 2001), e adaptada por MARCHETTO (2001) para amostras de esgoto sanitário.

Foram preparados dois meios de cultura: um para as bactérias oxidadoras de N-amon (nitritação), e outro para as bactérias oxidadoras do N-NO₂⁻ (nitratação). A preparação dos meios de cultura e os procedimentos de inoculação e incubação seguiram metodologia descrita em MENDOÇA (2002).

Foram separadas cinco diluições seriadas, cada uma com cinco repetições, conforme apresentado na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Diluições utilizadas para o ensaio de NMP de bactérias nitrificantes

<i>Tipos de bactérias</i>	<i>Diluição</i>				
Oxidadoras de N-amon (nitritantes)	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷
Oxidadoras de N-NO ₂ ⁻ (nitratantes)	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶

Após a inoculação em meio seletivo, as amostras incubadas a 30°C, foram acompanhadas durante por 21 dias para verificação do crescimento bacteriano. O crescimento das bactérias foi acompanhado através da adição ao meio de cultura de duas soluções teste: (1) sulfanilamida e HCl, e (2) N-naftil-etilenodiamina hidrocloreto e HCl, que acusavam a presença ou ausência de N-NO₂⁻.

No caso da oxidação de N-amon, a presença de nitrito (resultado positivo) que pode significar crescimento de bactérias nitritantes, foi identificada pela mudança no meio de cultura da coloração rosa a vermelho. Por outro lado, a presença de bactérias nitratantes foi identificada pela ausência de coloração (resultado positivo) do meio de cultura, o que significa que o nitrito foi consumido. O aparecimento de coloração rosa indica presença de nitrito e, portanto, o resultado é negativo.

O NMP obteve-se a partir do resultado positivo nos tubos de maior diluição, mediante o uso da Tabela de NMP, de acordo com ALEXANDER (1982²⁷ apud MARCHETTO, 2001), sendo o resultado expresso em número de bactérias por grama de sólidos voláteis.

²⁶ SCHMIDT, E.T.; BELSER, L.W. (1984). Nitrifying bacteria, in: "Methods of soil analysis – Chemical and microbiological properties", Number 9, part 2, 2ª ed., p.1027-1042. USA

4.2.4.4 Ensaio para determinação NMP de bactérias desnitrificantes

O número de bactérias desnitrificantes foi determinado através da técnica do NMP modificado por TIEDJE (1982²⁸ apud MARCHETTO, 2001), e adaptada por MARCHETTO (2001) para amostras de esgoto sanitário.

Foi empregado meio nutriente genérico (*nutrient broth*) e NaNO_3 seguindo metodologia descrita por MENDOÇA (2002).

Os procedimentos de inoculação e incubação, assim como o acompanhamento do crescimento bacteriano e a contagem de NMP, foram similares aos utilizados para o ensaio do NMP de bactérias nitrificantes.

A Tabela 4.12 apresenta as diluições utilizadas no ensaio.

Tabela 4.12 - Diluições utilizadas para o ensaio de NMP de bactérias desnitrificantes

<i>Tipos de bactérias</i>	<i>Diluição</i>				
Redutoras de N-NO_3^- (desnitrificantes)	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}

Neste caso, após a adição de solução teste (difenilamina e H_2SO_4 concentrado), a ausência de coloração no meio de cultura indicou consumo de nitrato e possível presença de bactérias desnitrificantes (resultado positivo), sendo que a coloração azul significou presença de nitrato (resultado negativo).

4.2.4.5 Acompanhamento Morfológico

O acompanhamento das diferentes morfologias constituintes da biomassa ao longo do reator foi realizado com a utilização de microscópio Olympus BX60-7 LA.

Com estas observações, pretendeu-se verificar os tipos de microrganismos encontrados e as espécies mais freqüentes, indicativos dos tipos de ambientes encontrados em cada compartimento do FBAA.

²⁷ ALEXANDER, M. (1982). Most probable number methods for microbial populations, in: "Methods of soil analysis – Chemical and microbiological properties", Number 9, part 2, 2ª ed., p.815-829. USA

²⁸ TIEDJE, J.M. (1982). Denitrification ecological niches, competition and survival. *Antonie van Leeuwenhoek J. Microbiology*, p.568-583.

5 . RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Imobilização da biomassa

O procedimento de imobilização da biomassa consistiu em colocar o lodo de inóculo previamente acondicionado, dentro do compartimento nitrificante. Uma vez realizado isto, iniciou-se a alimentação do reator.

Para evitar perda de lodo de inóculo, foi recirculado todo o efluente do filtro. Optou-se por manter uma vazão de alimentação igual à vazão de operação normal, para permitir que a aderência da biomassa fosse estabelecida em condições tais que se evitassem possíveis desprendimentos no início da operação normal, como resultado do aumento da velocidade da água residuária. A recirculação foi mantida durante 48 horas.

5.2 Partida do sistema

Uma vez inoculado o FBAA, iniciou-se a operação do reator.

Para definir o período que o FBAA levou para iniciar a nitrificação e posteriormente a desnitrificação, apresentam-se a Figura 5.1 e Figura 5.2 que descrevem o comportamento do N-amon na entrada e saída do compartimento aeróbio (pontos SU e F1) ao longo do tempo, assim como, o comportamento do N-NO_3^- na entrada e saída do compartimento desnitrificante (pontos F1 e F2).

Nota-se que a nitrificação teve início a partir do dia 98 e a desnitrificação a partir do dia 217.

5.2.1 Nitrificação

5.2.1.1 Comportamento da DQO

A fase de partida destacou-se pela instabilidade operacional do reator UASB piloto, devido aos contínuos entupimentos na tubulação de alimentação, fato este que resultou na alta variabilidade na vazão de alimentação do filtro e nas características da água residuária.

Apesar disto, e tendo em consideração o pouco volume utilizado para a inoculação do compartimento aeróbio (1% do volume útil), observa-se que a nitrificação foi alcançada em um período relativamente curto (aprox. 3 meses).

Figura 5.1- Comportamento do N-amon ao longo do tempo

Figura 5.2 - Comportamento do N-NO₃⁻ ao longo do tempo

Na fase de partida, o filtro comportou-se principalmente como uma unidade de remoção de matéria orgânica (Figura 5.3 e Figura 5.4), mostrando-se eficiente na equalização dos picos de carga orgânica que sofreu constantemente, principalmente na fase final da partida do filtro.

Figura 5.3 - Comportamento da DQO durante a fase de partida da nitrificação

Figura 5.4 - Comportamento estatístico da DQO durante a fase de partida da nitrificação

As variações na DQO_{TOTAL} são resultados do aporte de matéria orgânica proveniente do desprendimento periódico e natural que sofre a biomassa dentro do filtro.

Na Figura 5.5, pode ser observada a tendência ao aumento da $DQO_{FILTRADA}$ na saída dos compartimentos nitrificante (F1) e desnitrificante (F2), evidenciando uma possível degradação de biomassa acumulada. Este fato foi favorecido pela configuração do reator,

onde as telas de aço, usadas para sustentar o material suporte, dificultaram a saída da biomassa desprendida.

Figura 5.5 - Média dos perfis espaciais da DQO (■ total; ■ filtrada) durante a fase de partida

5.2.1.2 Comportamento do material suporte

Com relação ao comportamento do material suporte, foi constatada uma rápida colonização de microrganismos nesta fase, principalmente na parte interna do material. A colonização ocorreu de forma não homogênea, sendo os “bobs” não totalmente colonizados (Figura 5.6).

Figura 5.6 - Colonização de biomassa no material suporte

A colonização teve início com o aparecimento de uma substância gelatinosa sobre toda a superfície do material suporte. Presume-se que tal substância é uma espécie de polímero, necessária para a fixação dos microrganismos.

Este fato coincide com o relatado por Van LOOSDRECHT et al. (1990)²⁹ apud SANTOS (2004), os quais afirmam que a colonização de microrganismos se produz em quatro etapas, sendo estas: (1) transporte; (2) aderência inicial; (3) fixação e (4) colonização.

Após o biofilme atingir determinada espessura, a substância gelatinosa praticamente desapareceu.

De acordo com observações de BISHOP (1999), biofilmes aeróbios crescem formando camadas, sendo que as mais externas geralmente são compostas de microrganismos de crescimento mais rápido, e as mais internas por microrganismos de crescimento mais lento.

Portanto, considera-se que, durante a fase de partida, as populações nitrificantes foram localizando-se na camada mais profunda do biofilme, porém ainda com oxigênio, e onde não tinham que competir por espaço com as populações heterótrofas, de crescimento mais rápido.

Presume-se que as populações heterótrofas estavam presentes em números maiores e mais próximas à superfície, como consequência das altas cargas orgânicas que o filtro estava recebendo em decorrência dos problemas operacionais apresentados no reator UASB, que ocasionavam altas concentrações de DQO no seu efluente.

A biomassa aderida no material suporte sofreu estratificação ao longo do filtro, sendo que, nas partes mais próximas da entrada, o biofilme apresentou maior população de heterótrofas e, na medida em que a matéria orgânica foi sendo consumida, as populações nitrificantes foram aumentando.

Supõe-se que o crescimento de bactérias heterótrofas no material suporte favoreceu, de certa forma, o crescimento de bactérias nitrificantes, pois, como foi reportado por RITTMANN et al. (1994), as bactérias heterótrofas produzem polímeros extracelulares que melhoram a aderência dos microrganismos que constituem o biofilme.

Além disso, o rápido crescimento das bactérias heterótrofas na parte externa da camada que conforma o biofilme protege a população de bactérias nitrificantes, que apresentam baixa velocidade de crescimento.

²⁹ Van LOOSDRECHT, M.C. et al. (1990). Influence of interfaces on microbial activity. *Microbiological reviews*. v.54, n.1, p.75-87.

5.2.1.3 Comportamento do OD

Uma das grandes preocupações sobre o comportamento do FBAA era a possibilidade da aeração natural não ser suficiente para prover o mínimo nível de OD necessário para a nitrificação.

Contudo, verificou-se que as janelas de ventilação verticais e perimetrais localizadas no compartimento aeróbio, além do fluxo descendente da água residuária e do tipo de material suporte (alta porcentagem de espaços vazios e não submerso), foram suficientes para garantir um ambiente aeróbio adequado.

A Figura 5.7 apresenta o comportamento médio do OD baseado em vários perfis espaciais feitos ao longo do FBAA.

Figura 5.7 - Comportamento médio do OD durante a fase de partida

Nota-se a presença significativa de OD no compartimento destinado para a desnitrificação, o qual afetou o normal desenvolvimento do processo. Porém, essa ocorrência será discutida posteriormente juntamente com os dados de desnitrificação.

5.2.1.4 Alcalinidade

No referente à alcalinidade disponível para a nitrificação, nota-se, na Figura 5.8, onde é apresentada a relação de alcalinidade com a quantidade de N-amon possível de ser oxidada, que a disponibilidade de alcalinidade foi suficiente para se alcançar a nitrificação.

5.2.1.5 Organismos predadores

Um aspecto interessante observado, durante a partida do FBAA, foi a presença exagerada de insetos, predadores de biomassa, do gênero *psychodidae*. Como nessa fase a

quantidade de biomassa nitrificante ainda era baixa, o aumento do número desses insetos afetou significativamente o desenvolvimento da nitrificação.

Figura 5.8 - Relação AT/N-amon na fase de partida – (a) ■ faixa ótima recomendada por vários autores; (b) comportamento estatístico

5.2.1.6 Organismos predadores

Um aspecto interessante observado, durante a partida do FBAA, foi a presença exagerada de insetos, predadores de biomassa, do gênero *psychodidae*. Como nessa fase a quantidade de biomassa nitrificante ainda era baixa, o aumento do número desses insetos afetou significativamente o desenvolvimento da nitrificação.

À medida que o material suporte foi sendo colonizado, foi observado aumento na quantidade de insetos dentro do filtro.

Na parte superior, onde existia maior desenvolvimento da biomassa, encontravam-se as larvas, enquanto que os insetos adultos situavam-se nas partes intermédia e inferior. É possível que este fenômeno tenha sido favorecido pelas chuvas que ocorreram na época, pois, uma vez que as chuvas cessaram, a quantidade de *psychodidae spp* diminuiu significativamente, fato este que coincidiu com o aparecimento de vespas nas janelas verticais (Figura 5.9).

Presume-se que as vespas consumiram uma boa parte das larvas presentes, o que afetou consideravelmente a quantidade de *psychodidae spp*, estabelecendo algo parecido a uma sucessão ecológica, permitindo o desenvolvimento da nitrificação. Assim, a presença de vespas pode ter sido fundamental para a manutenção da nitrificação no FBAA.

Figura 5.9 - Vespa presente no FBAA

5.2.2 Desnitrificação

Após ter-se atingido a nitrificação, deu-se início à introdução de biogás no compartimento desnitrificante do FBAA (120 dias de operação), com o objetivo de alcançar a desnitrificação.

Cabe ressaltar que a inoculação e o início de operação dos compartimentos aeróbio e desnitrificante foram feitos no mesmo período. Este fato favoreceu o crescimento de biomassa, permitindo no começo da introdução de biogás, a presença de biomassa no compartimento, que apesar de não ser completamente desnitrificante, devido às limitações ambientais presentes (presença de oxigênio, pouca disponibilidade de matéria orgânica), poderia ser precursora de microrganismos desnitrificantes.

Desde o início de sua operação, o compartimento destinado para desnitrificação se caracterizou pela presença contínua de concentrações significativas de OD (Figura 5.10) e, possivelmente, de biomassa nitrificante proveniente do compartimento aeróbio, como resultado do desprendimento natural que periodicamente sofria a biomassa aderida, favorecendo a nitrificação dentro desse compartimento.

O tipo de escoamento no FBAA, em forma descendente, e as altas concentrações de OD da água residuária efluente do compartimento aeróbio, contribuíram para que no compartimento desnitrificante se mantivessem valores relativamente altos de OD. Devido à presença de OD e de biomassa nitrificante, a introdução de biogás (usado como doador de elétrons para a desnitrificação), inicialmente, não favoreceu a desnitrificação.

Com o intuito de melhorar as condições ambientais, no que se refere a fornecer ambiente anóxico, optou-se por submergir o material suporte (204 dias de operação). As

medidas adotadas permitiram, após certo tempo, o início da desnitrificação (217 dias de operação).

Figura 5.10 - Comportamento do OD na fase de partida da desnitrificação- (a) A: início introdução de biogás, B: início desnitrificação; (b) comportamento estatístico

5.3 FASE I de operação

Esta fase aborda o período compreendido entre o início da nitrificação (98 dias) e o dia 315 de operação.

5.3.1 Remoção de DQO

Para a análise do comportamento da DQO na nitrificação é importante ressaltar que a FASE I de operação foi dividida em duas etapas distintas, referentes à aplicação de diferentes cargas orgânicas em termos de DQO.

A *Etapa 1* se caracterizou pela aplicação de cargas orgânicas maiores, como resultado do uso do reator UASB piloto que, como citado anteriormente, foi marcado pela instabilidade operacional, com baixo TRH (3 a 4 h) e baixa eficiência de remoção de DQO total (< 50%).

A *Etapa 2* correspondeu ao uso do efluente do reator UASB da ETE do *Campus*, cuja operação foi estável e com melhor eficiência de remoção se comparado com o reator UASB piloto. Nessa etapa, a carga orgânica aplicada foi menor que na *Etapa 1*.

De acordo com a Figura 5.11, Figura 5.12 e Figura 5.13, a *Etapa 1* foi um período durante o qual o FBAA recebeu cargas orgânicas que abrangeram ampla faixa de variação. Apesar desse fato, a qualidade do efluente, embora também oscilante, apresentou menor

amplitude de variação, com tendência à estabilidade no último mês de operação e com valores de DQO bastante baixos ($DQO_{FILTRADA} < 20 \text{ mg.L}^{-1}$).

Esse resultado confirma o comportamento apresentado desde a partida do sistema, com relação à capacidade do FBAA para absorver picos de carga orgânica, assim como, sua alta eficiência de remoção (90%).

A relativa estabilidade da DQO efluente apresentada no período B da *Etapa 1*, apesar da variação da DQO afluente, indica que o filtro poderia assimilar cargas orgânicas maiores.

Figura 5.13 - Comportamento estatístico da $DQO_{FILTRADA}$ durante a Fase I de operação

Sugere-se que a biomassa que estava sendo desenvolvida no FBAA sofreu um processo de seleção, durante o qual a população heterótrofa responsável pela remoção de matéria orgânica foi se estabelecendo, principalmente até o ponto 3F1 (Figura 5.14), uma vez que as maiores remoções de DQO se apresentam principalmente neste ponto.

Figura 5.14 - Comportamento da $DQO_{FILTRADA}$ ao longo do FBAA, na Fase I de operação

É interessante relatar que o estabelecimento da população heterótrofa gerou um crescimento excessivo de biomassa no material suporte, o que pode ter favorecido a ocorrência de remoção de matéria orgânica através de processo físico de retenção.

A *Etapa 2* caracterizou-se por um comportamento mais estável, tanto da DQO afluente, quanto da DQO efluente (Figura 5.11, Figura 5.12 e Figura 5.13). Apesar dos baixos

valores de DQO afluente, a DQO efluente manteve-se bastante próxima dos valores atingidos no final da etapa anterior. Este fato indica que o reator atingiu sua capacidade máxima de remoção, uma vez que sua eficiência de remoção não melhorou com a diminuição da carga aplicada.

Os aumentos da DQO_{TOTAL} apresentados em F1 são atribuídos ao acúmulo e degradação de biomassa no fundo do compartimento aeróbio, como resultado de seu desprendimento periódico que faz parte de seu ciclo natural de crescimento. Este fato apresenta-se principalmente na *Etapa 2*, devido à presença de maior quantidade de biomassa como resultado de seu processo de desenvolvimento.

Em alguns momentos, foi observado o aumento da DQO no ponto F2 com relação ao ponto F1. Estas ocorrências foram atribuídas à acumulação e posterior decomposição de biomassa que, devido à configuração do FBAA, permanecia retida na unidade, não sendo arrastada com o efluente, como ocorre com a maioria dos biofiltros.

A Tabela 5.1 apresenta um resumo do comportamento da DQO durante a Fase I de operação.

Tabela 5.1 - Comportamento da DQO na Fase I de operação

Ponto	ETAPA 1							
	Período A (16 amostras)							
	DQO _T				DQO _F			
	Mín	Máx	Méd	DP	Mín	Máx	Méd	DP
SU	123	328	237	60	105	244	168	45
F1	10	162	80	45	10	58	38	15
F2	10	93	54	23	10	52	30	14
Ponto	ETAPA 1							
	Período B (4 amostras)							
	DQO _T				DQO _F			
	Mín	Máx	Méd	DP	Mín	Máx	Méd	DP
SU	254	454	364	90	122	272	195	61
F1	11	28	21	8	8	20	14	5
F2	7	23	18	8	7	16	12	5
Ponto	ETAPA 2 (7 amostras)							
	DQO _T				DQO _F			
	Mín	Máx	Méd	DP	Mín	Máx	Méd	DP
SU	82	130	99	19	31	86	54	18
F1	26	276	105	94	1	31	18	11
F2	12	41	21	11	11	37	18	11

Em termos gerais, o desempenho do FBAA quanto à remoção de matéria orgânica foi bom, sendo que a maior parte da remoção de DQO ocorreu na primeira metade do compartimento nitrificante (ponto 3F1), fato este que garantiu condições favoráveis para o desenvolvimento da nitrificação a partir do ponto 3F1.

5.3.2 Nitrificação

No tratamento anaeróbio há assimilação de pequena concentração de nitrogênio amoniacal para a produção de lodo e amonificação de grande parte do nitrogênio orgânico. Portanto, o nitrogênio presente no efluente de reator anaeróbio é constituído principalmente de nitrogênio amoniacal, como pode ser observado na Figura 5.15.

Figura 5.15 Variação das concentrações de NTK (■) e N-amon (■) no início da Fase I

Desta forma, a avaliação do comportamento do nitrogênio foi focalizada nos comportamentos do nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato, por se considerar que o NTK estava representado no nitrogênio amoniacal.

De maneira semelhante ao realizado na avaliação do comportamento da DQO, a análise da nitrificação na Fase I de operação foi dividida em etapas, uma vez que cada etapa apresentou comportamento diferente no que se refere à concentração de N-amon

Inicialmente, a nitrificação foi avaliada em termos do comportamento do N-amon no compartimento aeróbio do FBAA e, posteriormente, foram considerados outros parâmetros que podem ter influenciado direta ou indiretamente no processo.

5.3.2.1 Comportamento do nitrogênio na nitrificação

A *Etapa 1* distingue-se porque a diminuição mais significativa do N-amon deu-se na saída do compartimento nitrificante (ponto F1).

Na *Etapa 2*, a maior redução da concentração de N-amon aconteceu alternadamente entre os pontos 4F1 e F1.

A *Etapa 3* foi caracterizada por coincidir com o período de chuvas fortes, as quais ocorreram a partir do dia 280 de operação, e que afetaram significativamente o desempenho

do reator. Embora o FBAA tivesse sido instalado sob uma cobertura de plástico, essa cobertura não foi suficiente para evitar a entrada da água de chuva. Por esse motivo, esta etapa foi desconsiderada nesta análise.

Na Figura 5.16 pode ser observado o comportamento do N-amon durante a nitrificação.

Figura 5.16 - Etapas de avaliação do comportamento do N-amon durante a nitrificação, na Fase I de operação (♦ SU; ● 4F1; ▲ F1)

Na *Etapa 1* de avaliação (Figura 5.17), observa-se que o decaimento da concentração de N-amon foi dependente do comportamento do N-amon afluente, sendo menor quando a concentração de N-amon foi maior. No período final da *Etapa 1*, essa dependência foi menor e ocasionada, provavelmente, pelo crescimento da biomassa nitrificante, o que permitiu que o processo se desenvolvesse com maior eficiência.

Por outro lado, observa-se quantitativamente que o grau de conversão de N-amon não é correspondente ao grau de produção de N-NO_3^- como era de se esperar, já que não existiu acumulação de N-NO_2^- , indicando que, além da nitrificação, outros processos foram responsáveis pela conversão de N-amon, assim como poderia ter existido conversão do N-NO_3^- produzido.

Na *Etapa 2* (Figura 5.18 e Figura 5.19), nota-se um maior grau de correspondência entre a diminuição do N-amon e a produção de N-NO_3^- , podendo-se afirmar que, nessa etapa, a nitrificação apresentava-se melhor estabelecida. Isto pode ocorrer como resultado do

crescimento de uma biomassa nitrificante mais consolidada e melhor adaptada às condições presentes no compartimento aeróbio do FBAA (Figura 5.20).

Figura 5.17 - Comportamento do Nitrogênio em F1 durante a *Etapa 1* de avaliação da nitrificação, na Fase I de operação

Figura 5.18 - Comportamento do Nitrogênio em F1 durante a *Etapa 2* de avaliação da nitrificação, na Fase I de operação

Figura 5.19- Comportamento do Nitrogênio em 4F1 durante a *Etapa 2* de avaliação da nitrificação, na Fase I de operação

Figura 5.20- Eficiência de conversão de N-amon (a) Etapa 1; (b) Etapa 2, na Fase I de operação

Ao serem comparadas as concentrações de N-amon nos pontos 4F1 e F1 (Figura 5.21a), observa-se que, em algumas coletas realizadas, a concentração em F1 foi maior que a apresentada em 4F1, quando o esperado era sua diminuição (4F1 é um ponto de amostragem anterior a F1). Isto é atribuído, entre outros possíveis fatores, à lise celular da biomassa que se acumulava no ponto F1 que em razão da configuração do reator (existência de uma tela perfurada para sustentar o material suporte), permanecia retida nessa região da unidade.

Figura 5.21 - Comparação do comportamento do (a)N-amon e (b)N-NO₃⁻ entre os pontos 4F1 e F1 durante a *Etapa 2* de avaliação da nitrificação, na Fase I de operação

De acordo com PERSSON et al. (2002), a biomassa desenvolvida em um filtro percolador é formada por dois tipos de biofilme: um biofilme externo, de pouca consistência e baixa aderência, e um biofilme interno de maior consistência e firmemente aderido ao material suporte. Cada vez que o biofilme de menor consistência se desprende (o que ocorre freqüentemente), é arrastado para o fundo do reator, gerando uma distribuição irregular de biomassa ao longo do filtro (GUJER e BOLLER, 1986). Segundo PERSSON et al. (2002), o biofilme de menor consistência é formado por populações heterótrofas e organismos predadores, além de bactérias nitrificantes.

Portanto, acredita-se que, devido às condições de pouca disponibilidade de substrato, apresentadas no fundo do compartimento aeróbio (ponto F1), os organismos presentes no biofilme arrastado e acumulado entraram em decomposição e lise celular, liberando, entre outros compostos, N-amon, o que causou o aumento de sua concentração no efluente.

Fenômeno similar de aumento da concentração de N-amon na saída do reator foi reportado por Del POZO e DIEZ (2005), que atribuíram a liberação de N-amon à lise celular da biomassa acumulada no fundo do reator.

Além disso, verificou-se que não houve aumento da concentração de N-amon em F1, quando a coleta de amostra foi realizada dois ou três dias após a ocorrência de chuva intensa na área, o que possivelmente gerou diluição e posterior lavagem da biomassa acumulada.

Por outro lado, a diminuição de N-NO_3^- apresentada no ponto F1 (Figura 5.21b), nos períodos de aumento da concentração de N-amon, pode ser consequência de desnitrificação, como resultado da existência de ambientes anóxicos favorecidos pelo acúmulo de biomassa, que permitiu o estabelecimento de populações desnitrificantes.

Dessa forma, pode-se inferir que a biomassa desenvolvida no compartimento aeróbio do FBAA, principalmente na parte mais baixa (ponto F1), contava com diversas camadas compostas por populações diferentes (heterótrofas, autótrofas), o que permitiu a simultaneidade dos processos biológicos, como a nitrificação e desnitrificação.

Considerando-se que, além da nitrificação, outros processos, tais como *stripping* para altos valores de pH, liberação de formas gasosas de nitrogênio (N_2O , NO) e assimilação (nitrogênio incorporado na biomassa para crescimento), podem ter contribuído para a conversão do N-amon, a quantidade de N-NO_3^- produzido não pode ser relacionada completamente ao grau de conversão, tendo em vista que não houve acúmulo de N-NO_2^- .

De forma geral, apresenta-se na Tabela 5.2 o comportamento médio da nitrificação na Fase I de operação.

As discrepâncias apresentadas no balanço de nitrogênio podem ser explicadas através de três hipóteses levantadas por SIEGRIST et al. (1998)³⁰ apud TAWFIK et al. (2005): (1) uma parte do N-NO_2^- produzido é difundido no interior das camadas mais profundas da biomassa, onde é reduzido junto com N-amon em um processo parecido a ANNAMOX; (2) o N-NO_2^- produzido é reduzido pela NADH_2^+ gerada durante a oxidação da hidroxilamina; e (3) devido ao decaimento do OD no interior das camadas da biomassa, existe uma camada anóxica onde ocorre desnitrificação.

Face ao exposto, sugere-se que, com o aumento da quantidade de biomassa heterótrofa ocorrido no início da *Etapa 1*, como consequência das altas cargas orgânicas aplicadas ($\text{DQO} > 150 \text{ mg.L}^{-1}$), a biomassa aderida ao material suporte aumentou sua espessura de tal maneira que as camadas mais profundas passaram a sofrer limitação na disponibilidade de OD.

Dessa forma, gerou-se um ambiente adequado para a redução de compostos nitrogenados oxidados resultando nas baixas concentrações de N-NO_3^- .

³⁰ SIEGRIST, H. et al. (1999). Nitrogen loss in a nitrifying rotating contactor treating ammonium-rich wastewater without organic carbon. *Water Science and technology*. v. 38, n.8, p.241-248

Tabela 5.2 - Comportamento médio do nitrogênio na nitrificação durante a Fase I de operação

Ponto	Parâmetros							
	N-amon (mg.L ⁻¹)							
	ETAPA 1 (13 amostras)				ETAPA 2 (9 amostras)			
	Mín	Máx	Méd	DP	Mín	Máx	Méd	DP
SU	24	40	32	5	24	38	30	5
3F1	12	24	18	4	9	26	16	5
4F1	-	-	-	-	3	20	10	5
F1	6	24	15	6	4	18	13	5
4F1/F1*	-	-	-	-	3	11	8	3
%4F1**	-	-	-	-	38	86	66	14
% F1**	34	78	54	16	39	84	59	13
%4F1/F1**	-	-	-	-	62	86	74	9
	N-NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)							
	ETAPA 1 (13 amostras)				ETAPA 2 (9 amostras)			
	Mín	Máx	Méd	DP	Mín	Máx	Méd	DP
	Mín	Máx	Méd	DP	Mín	Máx	Méd	DP
3F1	0,2	4	0,5	1	0,2	1,3	0,7	0,4
4F1	-	-	-	-	0,1	1,6	0,8	0,5
F1	0,2	0,8	0,5	0,2	0,4	1,1	0,7	0,2
4F1/F1*	-	-	-	-	0,1	1,1	0,7	0,3
	N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)							
	ETAPA 1 (13 amostras)				ETAPA 2 (9 amostras)			
	Mín	Máx	Méd	DP	Mín	Máx	Méd	DP
	Mín	Máx	Méd	DP	Mín	Máx	Méd	DP
3F1	3	10	7	2	2	17	12	5
4F1	-	-	-	-	10	26	18	5
F1	6	14	9	3	11	23	17	4
4F1/F1*	-	-	-	-	18	26	21	3

* valores obtidos tendo em consideração os resultados de maior conversão de N-amon em 4F1 e F1

** conversão de N-amon

Na medida em que se estabelecia a população heterótrofa na camada externa da biomassa, principalmente na parte superior do filtro, a remoção de DQO tornou-se mais eficiente. Além disso, ocorreu a diminuição das cargas aplicadas ($DQO < 50 \text{ mg.L}^{-1}$).

Por esses motivos, a disponibilidade de matéria orgânica, nos pontos mais baixos do reator, foi cada vez menor. Como consequência, a camada heterótrofa da biomassa foi diminuindo ao longo do filtro, permitindo maior difusão de OD, favorecendo o crescimento da camada nitrificante e, portanto, otimizando a nitrificação (final *Etapa 1* e *Etapa 2*).

A Figura 5.21 e Figura 5.22 apresentam o comportamento médio da conversão de N-amon e do $N\text{-NO}_3^-$ ao longo do filtro.

Pode ser observado, na Figura 5.23, o aumento da concentração de N-amon no fundo do compartimento nitrificante (ponto F1), como consequência do acúmulo e degradação da biomassa desprendida.

Figura 5.22 - Comportamento médio do N-amon (■) e N-NO₃⁻ (■) durante a *Etapa 1* - Fase I

Figura 5.23 - Comportamento médio do N-amon (■) e N-NO₃⁻ (■) durante a *Etapa 2* - Fase I

Considerando-se que o maior grau de conversão de N-amon ocorreu no ponto 3F1, pode-se afirmar que a maior quantidade de biomassa nitrificante concentrou-se nesse ponto, diminuindo ao longo do filtro, à medida em que a disponibilidade de substrato foi sendo menor.

5.3.2.2 Comportamento da Alcalinidade e pH

O efeito da nitrificação sobre a alcalinidade pode ser deduzido por simples relações estequiométricas, usando-se as equações de reação do processo. Observa-se que, na nitrificação, 7,14 mgCaCO₃ são consumidos para cada mg de N-amon oxidado. Verifica-se, portanto, que, na Fase I, a disponibilidade de alcalinidade foi suficiente para se obter a nitrificação, sendo esses valores teóricos de 11 e 12 mgCaCO₃/mg N-amon oxidado, para as *Etapas 1* e *2* respectivamente.

Observa-se, na Figura 5.24, que existiu, em média, maior consumo de alcalinidade na *Etapa 2*. Os menores valores obtidos na *Etapa 1* podem ser atribuídos a: (1)baixa quantidade de população nitrificante ativa para oxidar o N-amon; (2)a existência de uma camada externa heterótrofa, que limitou a difusão da alcalinidade na camada interna nitrificante, sendo que o nível de limitação dependeu da espessura da camada; e (3)não existiu alcalinidade suficiente para ser difundida no interior da camada nitrificante.

Figura 5.24 - Comportamento da AT consumida na *Etapa 1* (■) e *Etapa 2* (■) durante a nitrificação, na Fase I de operação

SZWERINSKI et al. (1986) sugerem que a alcalinidade começa a ser limitante na conversão de N-amon, pela diminuição na transferência de massa, quando a relação entre as massas de alcalinidade (CaCO_3) e de N-amon for menor que 12,1. No presente estudo, a relação mantida na *Etapa 1* foi de 11 e na *Etapa 2* de 12, o que poderia indicar a existência de limitações na difusão da alcalinidade no interior da biomassa, principalmente na *Etapa 1*.

Contudo, a existência de estruturas especiais, tais como espaços vazios intersticiais e canais abertos na biomassa (DeBEER et al., 1996), possivelmente facilitou a difusão da alcalinidade.

Para a *Etapa 2*, a diminuição apresentada da camada heterótrofa facilitou ainda mais a difusão. O aumento no consumo de alcalinidade nesta *Etapa* pode ser o resultado do melhoramento na eficiência da nitrificação, porém, a relação AT consumida/N-amon oxidado (15) atingiu valor muito acima do especificado pela estequiometria, indicando a existência de outros processos além da nitrificação que consumiram alcalinidade.

Como o afluente ao FBAA era um efluente de tratamento anaeróbico, a diminuição da alcalinidade pode ser também atribuída à remoção do residual de ácidos graxos voláteis (Van HAANDEL e LETTINGA, 1994).

Conseqüentemente, as limitações na conversão de N-amon apresentadas neste estudo são atribuídas a outras variáveis diferentes da alcalinidade.

A Figura 5.25 mostra como o maior consumo de alcalinidade aconteceu nos pontos 3F1 e 4F1, confirmando que a maior atividade nitrificante ocorreu nesses pontos.

Figura 5.25 - Comportamento médio da alcalinidade total (AT) ao longo do filtro, durante a *Etapa 1* (■) e a *Etapa 2* (■) na Fase I de operação

Na *Etapa 2*, ao ser comparada a variação da alcalinidade entre os pontos F1 e 4F1, nota-se o aumento da alcalinidade no ponto F1, possivelmente devido à decomposição da biomassa desprendida e acumulada nesse ponto, bem como à ocorrência da desnitrificação.

Por outro lado, o comportamento relativamente estável do pH, no interior do compartimento nitrificante (Figura 5.26), sugere que as variações apresentadas tiveram pouca significância, uma vez que não foi possível determinar seu efeito no desenvolvimento do processo.

Segundo Van HAANDEL e LETTINGA (1994), no processo de digestão anaeróbia as reações na fase líquida têm repercussões sobre as interações com as fases gasosa e sólida, podendo ocorrer a dessorção de CO₂ (líquido-gás). O efluente anaeróbico em equilíbrio com o biogás tem um valor elevado de CO₂ dissolvido e forma uma solução supersaturada quando exposto ao ar livre.

Figura 5.26 - Comportamento estatístico do pH durante (a) Etapa 1 e (b) Etapa 2 de avaliação da nitrificação na Fase I de operação

Portanto, quando o efluente anaeróbio foi alimentado ao FBAA, ele entrou em contato com o ar livre, o que resultou no desprendimento do CO_2 do efluente, tornando o pH do efluente mais elevado.

Este fato pode ser comprovado ao observar a Figura 5.27, onde se mostra como o pH afluente (ponto SU) sempre sofreu um aumento ao entrar no FBAA (ponto 1F1).

Figura 5.27 - Comportamento do pH ao longo do filtro, durante a *Partida* (Δ , $\blacktriangle$); *Etapa 1* ($\bullet$, $\circ$); *Etapa 2* ($\blacksquare$, $*$, $+$) e *Etapa 3* ($\diamond$, $\blacklozenge$) na Fase I de operação

Em termos gerais, a variação do pH no interior do FBAA acompanhou a variação da AT, tornando-se mais estável na medida em que o processo de nitrificação se intensificava (pontos $*$, $\blacksquare$, correspondentes à fase intermédia e final da *Etapa 2*).

A Tabela 5.3 apresenta o comportamento médio da alcalinidade e pH.

Tabela 5.3 - Comportamento média da alcalinidade e o pH na nitrificação durante a Fase I

Ponto	Parâmetros							
	pH (unidades)							
	ETAPA 1 (13 amostras)				ETAPA 2 (9 amostras)			
	Mín	Máx	Méd	DP	Mín	Máx	Méd	DP
SU	6,6	7,0			6,6	7,1		
3F1	7,1	7,8			7,2	7,7		
4F1	-	-			6,2	7,6		
F1	6,8	7,5			7,0	7,5		
Alcalinidade Total ($\text{mgCaCO}_3\text{.L}^{-1}$)								
	ETAPA 1 (13 amostras)				ETAPA 2 (9 amostras)			
SU	180	402	316	62	285	535	368	75
3F1	53	287	184	65	72	272	176	69
4F1	-	-	-	-	18	211	103	57
F1	57	217	134	53	204	396	103	38
$\text{AT}_{\text{CONSUMIDA}}/\text{N-amonOXIDADO}$ ($\text{mgCaCO}_3\text{.L}^{-1}/\text{mgN-amon}$)								
	ETAPA 1 (13 amostras)				ETAPA 2 (9 amostras)			
F1	1,3	24	11,4	5	10,7	20,4	15,4	3

AT: alcalinidade total

5.3.2.3 Comportamento do OD e a temperatura

Na Figura 5.28, é possível notar que o afluente do FBAA (ponto SU) apresentou concentrações significativas de OD, quando o esperado, por ser efluente de reator anaeróbio, eram de valores próximos a zero. O efluente do reator UASB era armazenado e bombeado ao filtro, fatores que, possivelmente, contribuíram para uma aeração do resíduo.

Figura 5.28 - Comportamento médio do OD ao longo do filtro, durante a *Etapa 1* (■) e a *Etapa 2* (■) na Fase I de operação

De acordo com as concentrações de OD ao longo do filtro, verifica-se que a ventilação natural foi suficiente para manter o nível mínimo de OD necessário para o desenvolvimento da nitrificação, principalmente nos pontos 3F1 e 4F1.

Durante a operação do filtro, não foi constatada, em nenhum dos pontos de amostragem, diminuição significativa de OD, o que indica que este não foi o limitante do processo no que se refere à disponibilidade de oxigênio no filme líquido.

Ressalta-se que o tipo de material suporte utilizado (grande porcentagem de espaços vazios) favoreceu a circulação de ar dentro do compartimento nitrificante, permitindo maior disponibilidade de OD para o desenvolvimento do processo.

A aeração do filtro foi conseguida, em parte, pela diferença de temperatura entre o ambiente externo (ar atmosférico) e o ambiente interno do FBAA, esta última causada pela temperatura da água residuária.

Em conseqüência, quando a temperatura da água residuária era menor que a do ar, o compartimento nitrificante tornava-se mais frio, fazendo com que a aeração fosse descendente. Quando a temperatura do ar foi menor que a da água residuária, a aeração era ascendente.

Na Figura 5.29, nota-se como os valores de OD foram maiores na medida em que a temperatura do ar foi maior que a temperatura da água residuária, sendo que os valores de OD tenderam a diminuir quando a diferença entre as temperaturas tornava-se menor.

Figura 5.29 - Comportamento do OD e da diferença de temperatura entre o ar atmosférico e a água residuária (♦SU; ●3F1; ▲F1)

Considerando a configuração do reator, em que ocorria a remoção de DQO na parte superior (pontos 1F1 e 2F1) e a nitrificação na parte intermediária e inferior, a aeração descendente seria a mais adequada para o desenvolvimento dos processos. No entanto, foi possível observar pelas diferenças de temperatura entre o ar atmosférico e a água residuária, que tanto a aeração ascendente, quanto a descendente, foram adequadas para garantir quantidade suficiente de OD nos pontos de maior conversão de N-amon (3F1 e 4F1).

Durante a operação do reator, existiram variações significativas na temperatura ambiente e do resíduo no decorrer das 24 horas do dia e de um dia para outro. Houve dias em que a diferença entre a temperatura ambiente mínima e máxima durante o dia chegou a 10°C e a 13°C de um dia para outro.

Devido ao fato de as bactérias nitrificantes serem sensíveis à temperatura (BARNES e BLISS, 1983), esperava-se algum tipo de efeito negativo sobre o desenvolvimento do processo. Porém, observou-se pouca variação no grau de conversão do N-amon quando ocorreram essas diferenças de temperatura. Supõe-se que existiu um mecanismo, na biomassa aderida, que a protegeu dos efeitos adversos da temperatura.

WIJFFELS et al. (1995) e ROUSTRON et al. (2001) reportam que a biomassa imobilizada cria uma série de microambientes, que minimizam os efeitos adversos da temperatura, sendo que, nesse caso, a nitrificação é limitada principalmente pela transferência de massa, e não pela cinética microbiana.

Na Tabela 5.4 apresenta-se o comportamento do OD e da temperatura.

Tabela 5.4 - Comportamento da temperatura e do OD na nitrificação, durante a Fase I

Ponto	ETAPA 1 (11 amostras)							
	OD (mg.L ⁻¹)				Temperatura (°C)			
	Mín	Máx	Méd	DP	Mín	Máx	Méd	DP
Ar	-	-	-	-	15	27	20	4
SU	1,2	2,6	2,0	0,4	16	26	21	3
3F1	4,4	6,6	5,2	0,7	14	25	20	3
F1	4,2	6,0	5,0	0,5	18	22	19	1
	ETAPA 2 (9 amostras)							
Ar	-	-	-	-	18	29	22	4
SU	1,1	3,0	1,7	0,6	19	27	23	3
3F1	3,8	6,6	4,8	1,0	18	26	22	3
4F1	4,0	6,6	5,1	0,7	18	26	22	3
F1	3,1	5,5	4,0	0,8	18	25	22	3

5.3.3 Desnitrificação

A análise da desnitrificação no FBAA concentrou-se nos resultados obtidos na saída do compartimento aeróbio (ponto F1) e na saída do compartimento desnitrificante (ponto F2).

5.3.3.1 Comportamento do nitrogênio

Para avaliar o desempenho da desnitrificação, foi feita uma análise do comportamento do nitrogênio a partir do início da introdução de biogás (dia 120). Os dados obtidos a partir do dia 281 foram desconsiderados nesta análise por coincidir com as chuvas fortes, as quais afetaram significativamente o desempenho do reator.

Na Figura 5.30, observa-se como o compartimento destinado para desnitrificação comportou-se, inicialmente, como um reator nitrificante, apresentando conversão de N-amon a nitrato. Esse comportamento é atribuído à presença de biomassa nitrificante proveniente do compartimento aeróbio que, juntamente com a presença de quantidades significativas de OD ($\pm 4,0 \text{ mg.L}^{-1}$), favoreceram a conversão de N-amon.

Figura 5.30 - Comportamento do N-amon durante a desnitrificação na Fase I de operação
A: início material suporte submerso; B: início desnitrificação; (▲ F1; ■ F2)

É provável que a introdução de biogás, por si só, não tenha sido suficiente para garantir o desenvolvimento da desnitrificação. A existência de uma alta porcentagem de espaços vazios dentro do compartimento, favorecido pelas características do material suporte, permitiu, além da presença de OD, que a circulação do biogás, através do material suporte,

fosse de uma forma tal que não permitiu um adequado contato entre o biogás e a biomassa, além de não ter sido possível uma dissolução adequada do biogás na água residuária.

Estes acontecimentos limitaram significativamente a disponibilidade do doador de elétrons (biogás) para a desnitrificação e o crescimento da biomassa desnitrificante

Pelo fato de ser necessário garantir, dentro do compartimento, uma adequada interação entre o biogás e a biomassa, e uma baixa concentração de OD, optou-se por submergir o material suporte. A intenção foi de que, após ser introduzido na fase líquida, o biogás encontrasse resistência ao escoamento ascendente, permanecendo tempo maior dentro do compartimento, possibilitando sua melhor dissolução no meio e maior contato com a biomassa.

O compartimento desnitrificante havia sido projetado para que a introdução de biogás fosse feita na altura média do reator, para que a presença dos dois tipos de fluxo, escoamento descendente da água residuária e fluxo ascendente do biogás, fosse suficiente para promover um contato adequado que permitisse a dissolução do biogás na água, tornando mais fácil sua assimilação pela biomassa. Da mesma forma, esperava-se que o encontro dos dois tipos de fluxo permitisse maior contato biogás-biomassa. Contudo, a carga hidráulica aplicada ao filtro, aparentemente, foi insuficiente para gerar a resistência ao escoamento ascendente esperada, uma vez que a alta porcentagem de espaços vazios do material suporte permitiu a livre circulação do biogás para fora do reator.

Portanto, considera-se que a utilização de material suporte mais denso, com menor porcentagem de espaços vazios, como poderia ser o caso de pedra brita, permita um maior contato água-biogás-biomassa, bem como seja favorável para a depleção de OD, não sendo necessário submergir o material suporte.

Quando o material suporte foi submerso (dia 204), melhorou o contato água-biogás-biomassa, que, associado à diminuição de OD, permitiram o crescimento da população desnitrificante e o início da redução de N-NO_3^- a partir do dia 217 de operação (Figura 5.31). Na Figura 5.32 pode ser observado o comportamento da conversão de N-NO_3^- .

Depois de atingida a desnitrificação, foi observado aumento da concentração de N-amon no ponto F2 em relação ao ponto F1 (Figura 5.30 e Figura 5.30a).

Para dar resposta a esse comportamento, foram levantadas duas hipóteses: (1) existência de redução dissimilativa de N-NO_3^- a N-amon; e (2) liberação de N-amon por lise celular da biomassa acumulada na parte inferior do compartimento desnitrificante.

Figura 5.31 - Comportamento do N-NO_3^- durante a desnitrificação na Fase I de operação
A: início material suporte submerso; B: início desnitrificação (▲ F1; ■ F2)

Figura 5.32- Comportamento estatístico da conversão de N-NO_3^- durante a desnitrificação

Figura 5.33- Comportamento estatístico do Nitrogênio (a) N-amon e (b) N-NO_3^-

Para constatar a hipótese (1), foi realizado um ensaio de atividade amonificante com a biomassa do compartimento desnitrificante, seguindo-se metodologia proposta por GUYNOT et al. (1998). No final do ensaio, não foi observada produção de N-amon, indicando a ausência de bactérias amonificantes.

Portanto, optou-se por retirar, uma vez por semana, lodo acumulado no fundo do compartimento (± 1 L), para evitar a liberação de N-amon por lise celular, comprovando-se tempo depois, a efetividade dessa medida (Figura 5.30 período final).

A Figura 5.34 mostra como o N-amon vai sendo convertido e o N-NO_3^- produzido ao longo do compartimento aeróbio, como resultado da nitrificação. Nota-se o aumento significativo na concentração de N-amon no ponto F1 como resultado da acumulação de biomassa, assim como sua não conversão a partir desse ponto, porém, apresenta-se a redução de N-NO_3^- pela desnitrificação.

Figura 5.34 - Comportamento do N-amon (■) e do N-NO_3^- (■) ao longo do filtro, durante a desnitrificação, na Fase I de operação

Este comportamento sugere que os processos biológicos ocorrem dentro do FBAA de uma forma seqüencial, sendo que em alguns pontos do reator podem-se apresentar de uma forma simultânea.

A Tabela 5.5 apresenta o comportamento do nitrogênio na desnitrificação.

5.3.3.2 Efeito do OD e do uso de biogás

Na Figura 5.35, é possível observar que a desnitrificação foi atingida quando a concentração de OD no compartimento desnitrificante diminuiu. Isto mostra que, até certos

valores de OD ($\pm 4,0 \text{ mg.L}^{-1}$), a desnitrificação estava sendo inibida, e no momento em que esses valores foram reduzidos, teve início o processo.

Tabela 5.5 - Comportamento do nitrogênio na desnitrificação, durante a Fase I de operação

Ponto	Parâmetros			
	N-amon (mg.L^{-1}) (11 amostras)			
	Mín	Máx	Méd	DP
F1	4	18	12	4
6F2	9	18	14	4
F2	10	17	14	3
N- NO_2^- (mg.L^{-1}) (11 amostras)				
F1	0,4	1,1	0,7	0,2
6F2	0,2	0,7	0,5	0,2
F2	0,1	1,3	0,4	0,3
N- NO_3^- (mg.L^{-1}) (11 amostras)				
F1	10	23	17	4
6F2	7	15	12	3
F2	2	9	8	2
Conversão N- NO_3^- (%) em F2	41	77	52	10

Figura 5.35 - Comportamento do OD e N-NO_3^- durante a desnitrificação, na Fase I A: material suporte submerso; B: início desnitrificação ($\blacktriangle$ F1; $\blacksquare$ F2)

No entanto, embora a concentração de OD tivesse diminuído, manteve-se em valores significativos ($\pm 0,90 \text{ mg.L}^{-1}$). Há, portanto, a possibilidade de que as condições dentro do compartimento não tenham sido as mais adequadas para se obterem altas eficiências na desnitrificação.

Este comportamento pode estar associado ao tipo de doador de elétrons usado no processo. O uso de biogás na desnitrificação disponibiliza dois tipos de doadores de elétrons: CH_4 e H_2S , os quais, dependendo das condições ambientais, como a presença ou ausência de OD, podem permitir sua efetiva utilização no processo.

O uso de biogás como doador de elétrons para desnitrificação pode gerar condições mixotróficas (ambiente combinado heterótrofo-autótrofo) para o desenvolvimento do processo.

A combinação da desnitrificação heterótrofa e a desnitrificação autótrofa reduz o requerimento de matéria orgânica na desnitrificação heterótrofa e, também, diminui a quantidade de sulfato produzido na desnitrificação autótrofa. Essa combinação tem sido sugerida como uma alternativa econômica e eficiente para o tratamento de águas residuárias com relações carbono/nitrogênio baixas (OH et al., 2003³¹ apud KIM et al., 2004).

Por outro lado, bactérias facultativas autótrofas desnitrificantes, além de serem capazes de crescer autotroficamente usando compostos reduzidos de enxofre como fonte de energia são capazes de crescer heterotroficamente, pela sua capacidade de adaptação a diferentes ambientes (MATIN, 1978³² apud OH et al., 2001), o que pode tornar ainda mais viável a ocorrência da desnitrificação em condições mixotróficas.

Para o presente estudo, a introdução de biogás no sistema tornou-se a real fonte de elétrons para a desnitrificação, uma vez que a concentração de matéria orgânica na água residuária disponível como fonte de carbono para as bactérias desnitrificantes era muito baixa ($\text{DQO} < 20 \text{ mg.L}^{-1}$).

Além disso, foi observado (Figura 5.14) que a concentração de DQO praticamente não variou entre a entrada (ponto F1) e a saída do compartimento desnitrificante (ponto F2), mostrando que não ocorreu sua utilização no processo.

³¹ OH, S. et al. (2003). Nitrate removal by simultaneous sulfur utilizing autotrophic and heterotrophic denitrification under different organics and alkalinity conditions: batch experiments. *Water science and technology*. v.47, n.1, p.237-244

³² MATIN, A. (1978). Organic nutrition of chemolithotrophic bacteria. *Annu. Rev. microbial*. v.32, p.433-468

Diversas pesquisas (THALASSO et al., 1997; HOUBRON et al., 1999; COSTA et al., 2000) têm demonstrado a existência de consórcios microbianos que podem usar CH_4 para produzir doador de elétrons para desnitrificação.

Segundo THALASSO et al. (1997), CH_4 pode ser usado como única fonte de carbono para a desnitrificação, quando se desenvolve dentro do reator um consórcio entre as bactérias metanotróficas e desnitrificantes. Na presença de oxigênio, as metanotróficas convertem CH_4 a compostos intermediários (metanol), os quais serão usados pelas bactérias desnitrificantes como doadores de elétrons para a redução do N-NO_3^- a nitrogênio gasoso (equação 6).

Portanto, acredita-se que a presença de OD no compartimento desnitrificante, de certa forma favoreceu a oxidação de CH_4 presente no biogás. Porém, um excesso de OD pode ter levado à oxidação completa do CH_4 até CO_2 , inibindo a produção de produtos intermediários usados pelas bactérias desnitrificantes.

Dessa maneira, observa-se que a diminuição de OD (Figura 5.35), além de ter permitido o melhor contato biogás-biomassa, obtido quando o material suporte foi submerso, possivelmente permitiu que a oxidação do CH_4 fosse direcionada para a desnitrificação.

Deste modo, e em concordância com o proposto por RAJAPAKSE e SCUTT (1999), sugere-se que a presença de OD, mas em concentrações tão baixas que possam coexistir ambientes aeróbio e anóxico, permite a utilização do CH_4 como fonte indireta de elétrons para a desnitrificação.

Uma forma de manter esses dois ambientes dentro do compartimento desnitrificante é através do crescimento da biomassa aderida no material suporte. Um crescimento excessivo permitirá que a biomassa seja formada por duas camadas bem diferenciadas, sendo uma aeróbia (externa) e outra anaeróbia ou anóxica (interna). A espessura da camada aeróbia limitará a difusão do OD na camada interna, permitindo que os processos anóxicos sejam bem sucedidos.

O que foi observado com o material suporte submerso é que a biomassa ficou aderida na forma de camadas muito finas e pouco resistentes, afetando o estabelecimento do ambiente anóxico, limitando, nos momentos de presença significativa de OD, o uso de CH_4 para a desnitrificação.

Sugere-se que, com material suporte mais denso e poroso, como pode ser o caso de pedra brita, e não submerso, é possível obter-se com maior facilidade e estabilidade, biomassa mais espessa, permitindo otimizar o desenvolvimento da desnitrificação.

Contudo, considera-se que a desnitrificação, através da oxidação anóxica do CH₄ (equação 4), seja uma forma de garantir uma maior eficiência da desnitrificação, uma vez que a presença não controlada de OD ou flutuações significativas na sua concentração, como é o caso do presente estudo, podem levar à completa oxidação do CH₄ a CO₂.

O fato de que a presença não controlada de OD, ou flutuações na sua concentração afetaram o desenvolvimento do processo, pode ser comprovado através de dois aspectos: (1) o maior grau de conversão de N-NO₃⁻ aconteceu quando se apresentaram os menores níveis de OD, e (2) em ensaios de atividade desnitrificante realizados com a biomassa do compartimento desnitrificante do FBAA, utilizando acetato e CH₄, como doadores de elétrons, em condições totalmente anóxicas, os resultados obtidos indicaram que a desnitrificação com CH₄ (R_n: 0,15 gN.g⁻¹STV.d⁻¹) pode ser tão eficiente quanto a desnitrificação com acetato (R_n: 0,18 gN.g⁻¹STV.d⁻¹), mostrando que a capacidade desnitrificante da biomassa, dentro do reator, estava sendo limitada, possivelmente pela presença de OD.

Por outro lado, a efetividade do uso de compostos reduzidos de enxofre, como doador de elétrons para desnitrificação autótrofa tem sido comprovada em diferentes pesquisas (BATCHELOR e LAWRENCE, 1978; OH et al., 2001; KOENIG e LIU, 2001; KLEEREBEZEM e MENDEZ, 2002).

Ambientes com baixas concentrações de matéria orgânica e presença de H₂S favorecem o crescimento de bactérias conhecidas como “*colourless sulfur bacteria*”-CSB (p.e. gênero *Beggiatoa*; *Thiobacillus*). Muitas das CSB usam oxigênio molecular como receptor terminal de elétrons, porém, várias espécies, como é o caso da *Beggiatoa sp.*, armazenam nitrato em vacúolos (até 0,5M), podendo realizar a desnitrificação sob condições anaeróbias (OTTE et al., 1999).

Na presença de oxigênio, a oxidação do enxofre está relacionada, principalmente, com a redução de oxigênio. Geralmente, as bactérias CSB oxidam o H₂S completamente a sulfato ($\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$).

SUBLETTE et al. (1998) reportam que a desnitrificação usando H₂S como doador de elétrons só ocorrerá para concentrações de OD menores de 1,0 mg.L⁻¹.

Portanto, o sulfato produzido no sistema pode ser resultado tanto da oxidação do H₂S, quanto da utilização do H₂S para a desnitrificação autótrofa, o que depende das condições ambientais e da concentração de H₂S disponível.

Na Figura 5.36, observa-se como a concentração de sulfato apresenta seus maiores valores nos pontos mais próximos da introdução do biogás, com um aumento no ponto F2 e tendência a diminuir à medida que o biogás ascende pelo FBAA.

Figura 5.36 - Comportamento médio do SO_4^{2-} ao longo do filtro, durante a desnitrificação, na Fase I de operação

Os maiores valores de sulfato medidos em F2, podem ser o resultado, em parte, do sulfato produzido nos pontos superiores que, pelo escoamento descendente da água residuária, levaram ao aumento de sua concentração em pontos situados abaixo, como o ponto F2.

Os menores valores de concentração de sulfato são atribuídos à diminuição na disponibilidade biogás, uma vez que o H_2S foi sendo em parte, oxidado em seu percurso ascendente, devido às elevadas concentrações de OD presentes entre os pontos F1 e 1F1 e, em parte, liberado para parte externa do FBAA, através das janelas de ventilação.

A Figura 5.37 mostra como a concentração de sulfato tendeu a aumentar no compartimento desnitrificante, à medida que as concentrações de OD diminuía. Isto pode ser uma indicação de que existiu uma possível utilização do H_2S na desnitrificação, ou como uma resposta à menor liberação de biogás para a parte externa do filtro, já que este aumento coincidiu com o fechamento das janelas perimetrais de ventilação.

Contudo, acredita-se que as baixas concentrações de H_2S presentes no biogás puderam ser uma limitante adicional à não utilização ou baixa utilização do H_2S na desnitrificação.

A Tabela 5.6 apresenta o comportamento do OD e os sulfatos na desnitrificação

Figura 5.37 - Comportamento do OD e SO_4^{2-} durante a desnitrificação, na Fase I de operação (◆ OD e ▲ SO_4^{2-} em F2)

Tabela 5.6 - Comportamento médio do OD e os sulfatos na desnitrificação, durante a Fase I

Ponto	Parâmetros (mg.L ⁻¹) (11 amostras)							
	OD				Sulfatos			
	Mín	Máx	Méd	DP	Mín	Máx	Méd	DP
SU	1,1	3,0	1,7	0,6	0,1	18	5	6
3F1	3,8	6,6	4,9	0,9	10	34	20	8
4F1	4,0	6,6	5,1	0,7	11	29	19	5
F1	3,1	5,5	4,2	0,9	12	33	21	6
6F2	1,0	1,9	1,3	0,4	17	31	26	5
F2	0,8	2,6	1,5	0,7	18	33	26	4

De outro lado, o biogás produzido em um reator anaeróbio tratando água residuária doméstica, geralmente se compõe de 70 a 80% de CH_4 , sendo que o restante é uma mistura de dióxido de carbono, nitrogênio, vapor de água e uma pequena fração de H_2S e traços de outros gases, como amônia, hidrogênio e monóxido de carbono (Van HAANDEL e LETTINGA, 1994).

Quando o biogás era injetado dentro do FBAA, uma parte dele se dissolvia na água, e a outra se desprendia devido à transferência deste gás da superfície da água para a atmosfera.

Conforme a Lei de Henry, a solubilidade do CH_4 e do H_2S depende da temperatura e da pressão parcial desses gases na fase gasosa, ou seja, no biogás. A uma temperatura de 25°C e pressão parcial atmosférica a solubilidade do CH_4 é em torno de 26 mg.L^{-1} e a solubilidade do H_2S é 3980 mg.L^{-1} ³³. Portanto, considerando-se as condições presentes no estudo, as concentrações de CH_4 e de H_2S disponíveis para desnitrificação são as apresentadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Disponibilidade CH_4 e H_2S para desnitrificação, durante a Fase I de operação

<i>Características</i>	<i>CH_4</i>	<i>H_2S</i>
Q biogás ($\text{m}^3.\text{d}^{-1}$)	2,4	2,4
Concentração em biogás (g.m^{-3})	376	0,493
Quantidade aplicada (g.d^{-1})	920,4	1,2
Q água residuária ($\text{m}^3.\text{d}^{-1}$)	0,54	0,54
Quantidade possível para ser dissolvida (g.d^{-1})	14,04	2149,2
Quantidade desprendida à atmosfera (g.d^{-1})	906,4	0,0

De acordo com a estequiometria, o requerimento de CH_4 quando é utilizado como doador de elétrons para a desnitrificação (eq. 6) (RAJAPAKSE e SCUTT, 1999) é de 5 moles de CH_4 por cada 6 moles de NO_3^- convertido. Contudo, THALASSO et al. (1997) afirmam que na presença de excesso de oxigênio, até 90% do metano pode ser oxidado a CO_2 . Para o H_2S , o requerimento estequiométrico (eq.10) é de 5 moles de H_2S por cada 8 moles de NO_3^- convertido.

Considerando-se a estequiometria e a relação C/N recomendado na literatura, o requerimento de doador de elétrons para desnitrificação no presente estudo, poderia ser o apresentado na Tabela 5.8.

A Tabela 5.7 e a Tabela 5.8 mostram que a quantidade de biogás injetada foi suficiente para cobrir o requerimento teórico de CH_4 para obter 80% de eficiência no processo. Nota-se que uma quantidade importante de CH_4 foi liberada à atmosfera.

Contudo, a eficiência média atingida no FBAA não superou 60%, indicando que foram outros os fatores que limitaram o desenvolvimento eficiente do processo.

³³ AIR LIQUIDE Group 31 de julho de 2002. Ficha de dados de segurança MSDS n. AL_073. Disponível em: www.airliquide.com/safety/msds/pt/073A_AL. Acesso em: junho de 2006

Tabela 5.8 - Requerimento de doador de elétrons para desnitrificação durante a Fase I de operação

<i>Características</i>	<i>Valor médio</i>
DQO afluente (g.m^{-3})	21
N- NO_3^- afluente (g.m^{-3})	17
Q água residuária ($\text{m}^3.\text{d}^{-1}$)	0,54
Eficiência esperada (%)	80
N- NO_3^- a ser removido (g.d^{-1})	7,3
C/N recomendado na literatura	4
DQO requerida para desnitrificação (g.d^{-1})	29,4
CH_4 requerido usando a relação C/N (g.d^{-1}) ^{***}	4,5
CH_4 requerido por estequiometria (g.d^{-1}) [*]	1,6
H_2S requerido por estequiometria (g.d^{-1}) ^{**}	2,5

*eq. 6; **eq.10; ***0,25g CH_4 /gDQO

No caso do H_2S , ao contrário do que aconteceu com o CH_4 , observa-se que a quantidade de biogás injetada não garantiu a quantidade mínima requerida de H_2S para ser utilizado como único doador de elétrons na desnitrificação. Porém, esse fato não descarta a possibilidade de que alguma parte do H_2S presente pode ter sido usada na desnitrificação.

Ainda que não tenha sido possível demonstrar que o H_2S injetado no FBAA foi usado na sua totalidade para a desnitrificação, é certo que o H_2S presente no biogás sofreu um processo de transformação que resultou em sua remoção do biogás, mostrando a capacidade adicional do FBAA, neste caso, como reator para o tratamento de biogás.

5.3.3.3 Comportamento da alcalinidade e pH

A desnitrificação, como outros processos biológicos, é uma função do pH. O pH ótimo sugerido para a desnitrificação heterótrofa encontra-se na faixa de 7-8. Para as bactérias CSB (“*colorless sulfur bacteria*”), tem-se reportado um pH ótimo entre 6 e 9 (HOLT et al., 1994³⁴ apud OH et al., 2002).

Como a desnitrificação autótrofa consome alcalinidade, é necessário garantir valores ótimos de pH. Por outro lado, a desnitrificação heterótrofa produz alcalinidade durante o processo.

Conseqüentemente, a alternativa de combinar ambientes autótrofos e heterótrofos para desnitrificação pode significar uma vantagem no que se refere ao consumo de alcalinidade (OH et al., 2002), sendo que o aumento da alcalinidade gerado pela desnitrificação heterótrofa

³⁴ HOLT, J.G. et al. (1994). Bergey's manual of determinative bacteriology. Williams & Wilkins, Baltimore, U.SA

pode, em certa medida, diminuir os efeitos sobre a alcalinidade que a desnitrificação autótrofa produz.

Por esse motivo, acredita-se que, no caso da ocorrência simultânea da desnitrificação heterótrofa e desnitrificação autótrofa no FBAA, onde uma alcalinidade é produzida e outra é consumida, a avaliação do comportamento do pH e da alcalinidade na desnitrificação torna-se muito complexa.

Não obstante, a constatação da baixa presença de CSB na biomassa presente no compartimento desnitrificante, feita através do estudo microbiológico do lodo, sugere que os valores de concentração de alcalinidade apresentados foram devidos principalmente à desnitrificação heterótrofa.

Na Figura 5.38 e Figura 5.39, nota-se que o pH efluente (ponto F2) manteve-se em valores que foram menores do que os do pH afluente (ponto F1), possivelmente como resultado da oxidação do H_2S a SO_4^{-2} .

Figura 5.38 - Comportamento do pH e Alcalinidade total durante a desnitrificação, na Fase I de operação (▲ F1; ● 6F2; ■ F2; A: início desnitrificação)

Figura 5.39 - Comportamento estatístico do pH e Alcalinidade total durante a desnitrificação

Como a presença de OD pode resultar na oxidação do CH_4 a outros compostos intermediários, além do metanol (COSTA et al., 2000), não foi possível estabelecer a relação real entre o CH_4 adicionado e a alcalinidade produzida, porque o verdadeiro doador de elétrons no processo não foi conhecido.

Contudo, foi comprovada a produção de alcalinidade, porém a relação entre a alcalinidade produzida e o nitrato reduzido não poderá ser determinado devido à alta variabilidade de seus valores.

A Tabela 5.9 apresenta o comportamento médio do pH e alcalinidade total na desnitrificação.

Tabela 5.9 - Comportamento médio do pH e alcalinidade total na desnitrificação, durante a Fase I de operação

Ponto	Parâmetros (11 amostras)							
	Alcalinidade Total (mg.L ⁻¹)				pH (unidades)			
	Mín	Máx	Méd	DP	Mín	Máx	Méd	DP
F1	55	176	102	39	6,8	7,5		
6F2	90	166	127	31	6,2	7,9		
F2	83	211	142	38	6,0	6,8		

5.4 FASE II de operação

Esta fase foi compreendida entre os dias 349 e 416 de operação. O objetivo desta fase de operação consistiu inicialmente, na aplicação de uma carga hidráulica menor para melhorar

o desempenho do FBAA. No entanto, eventos não programados como foi uma sobrecarga hidráulica que resultou na lavagem de biomassa, permitiram avaliar a capacidade de recuperação do reator.

5.4.1 Comportamento do nitrogênio

Para avaliar o desempenho do FBAA na Fase II de operação, apresenta-se a Figura 5.40, Figura 5.41 e Figura 5.42 onde é possível observar o comportamento do nitrogênio em diferentes etapas de operação.

O período A corresponde a *Etapa 2* da Fase I de operação, o qual caracterizou-se pelo seu bom desempenho na nitrificação e desnitrificação.

O período B corresponde a *Etapa 3* da Fase I, que coincidiu com o período de chuvas, o que resultou num deterioro do desempenho do reator.

Uma vez superados os inconvenientes ocasionados pelas chuvas, por meio do melhoramento da cobertura instalada na parte superior do FBAA, e de iniciar a aplicação de uma carga hidráulica menor, tem-se o período C, onde foi possível recuperar o desenvolvimento da nitrificação e desnitrificação. Apesar disso, as eficiências atingidas não foram similares às alcançadas na Fase I de operação.

Figura 5.40 - Comportamento do N-amon durante a operação do FBAA. A: *Etapa 2*-Fase I; B: *Etapa 3*-Fase I; C: *Etapa 1*-Fase II; D: *Etapa 2*-Fase II e E: *Etapa 3*-Fase II

Figura 5.41 - Comportamento do N- NO_3^- durante a operação do FBAA. A: *Etapa 2-Fase I*; B: *Etapa 3-Fase I*; C: *Etapa 1-Fase II*; D: *Etapa 2-Fase II* e E: *Etapa 3-Fase II*

Figura 5.42 – Comportamento estatístico do nitrogênio na Fase I e Fase II

O período D foi uma etapa crítica no funcionamento do reator, como resultado de uma sobrecarga hidráulica ocasionada quando o FBAA recebeu, de forma acidental, um volume significativo de água residuária proveniente de outro reator. Este incidente causou uma lavagem de uma alta porcentagem da biomassa presente no compartimento nitrificante e do compartimento desnitrificante.

Como estratégia para recuperar o FBAA, optou-se por recircular o líquido e a biomassa que ficou no compartimento desnitrificante, pois se considerou que algo da biomassa nitrificante tinha ficado nesse compartimento. Desta forma, durante três dias o FBAA foi alimentado com o efluente do reator UASB e o efluente e biomassa do compartimento desnitrificante.

O período E mostra uma significativa recuperação no que se refere ao desenvolvimento dos processos de nitrificação e desnitrificação. O tempo que o reator tomou para se recuperar foi de aproximadamente, 15 dias, período que se considera pequeno, dada a gravidade do incidente.

A Tabela 5.10 apresenta um resumo do comportamento médio do nitrogênio na Fase II de operação.

Tabela 5.10 - Comportamento médio do nitrogênio durante os períodos C e E na Fase II de operação

Ponto	Parâmetros							
	N-amon (mg.L ⁻¹)							
	PERIODO C (7 amostras)				PERIODO E (4 amostras)			
	Mín	Máx	Méd	DP	Mín	Máx	Méd	DP
SU	22	30	26	4	34	35	35	0,4
4F1	6	16	10	3	9	11	10	1
F1	7	13	10	2	9	12	10	1
F2	6	14	11	3	9	10	9	0,5
% F1*	48	68	61	7	67	73	71	3
	N-NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)							
	PERIODO C (7 amostras)				PERIODO E (4 amostras)			
4F1	1	1,1	1	0,06	-	-	-	-
F1	0,5	2	1	0,4	-	-	-	-
F2	0,4	1	0,7	0,2	-	-	-	-
	N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)							
	PERIODO C (7 amostras)				PERIODO E (4 amostras)			
4F1	9	18	13	4	19	20	20	0,8
F1	11	14	12	1	18	20	19	0,8
F2	8	9	8	0,6	8	8	8	0,1
% F2**	26	42	32	7	55	59	57	2

* Conversão de N-amon

** Conversão de N-NO₃⁻

Desconsiderando-se as eventualidades acontecidas na operação do reator na Fase II, que de certa forma afetaram seu desempenho, conclui-se que a diminuição da carga hidráulica não representou um melhoramento significativo na eficiência da nitrificação e desnitrificação.

A carga hidráulica aplicada foi tão baixa que não permitiu uma adequada umectação do material suporte, limitando a disponibilidade do substrato, neste caso o nitrogênio, necessário para o desenvolvimento dos processos biológicos.

Nesta fase de operação, ficou evidente a capacidade do FBAA para absorver cargas choques, podendo ser observada sua habilidade para se recuperar rapidamente.

5.4.2 Comportamento do pH, alcalinidade total, OD e sulfatos

Com relação ao comportamento do pH e alcalinidade total, nota-se na Figura 5.43 que no período C o pH e a alcalinidade seguiram o mesmo padrão apresentado na Fase I de operação, onde existiu consumo de alcalinidade (F1) como resultado do desenvolvimento da nitrificação, e apresentou-se uma leve produção de alcalinidade (F2) pela desnitrificação.

Figura 5.43 - Comportamento do pH e alcalinidade total durante a operação do FBAA (♦ SU, ▲ F1, ■ F2). A: *Etapa 2-Fase I*; B: *Etapa 3-Fase I*; C: *Etapa 1-Fase II*

Da mesma forma como sucedeu com o pH e a alcalinidade total, o comportamento do OD e sulfatos na Fase II de operação, foram similares ao apresentado na Fase I.

Considerando-se que o afluente ao FBAA apresentava baixa concentração de sulfatos, e ao passar pelos compartimentos do filtro os valores aumentaram, na medida em que acontecia o fornecimento de biogás, confirma-se a utilização do H_2S presente no biogás.

A Tabela 5.11 apresenta um resumo do comportamento médio dos principais parâmetros monitorados na Fase II de operação

Tabela 5.11 - Comportamento do pH, AT, sulfatos e OD na Fase II de operação

Ponto	Parâmetros							
	pH (unidades)							
	PERIODO C (7 amostras)				PERIODO E (4 amostras)			
	Mín	Máx	Méd	DP	Mín	Máx	Méd	DP
SU	6,5	7,0	-	-	6,6	6,7	-	-
F1	6,9	7,7	-	-	7,0	7,2	-	-
F2	6,5	7,3	-	-	6,5	6,9	-	-
	Alcalinidade Total ($mg.L^{-1}$)							
	PERIODO C (7 amostras)				PERIODO E (4 amostras)			
SU	298	389	344	31	393	398	395	2
F1	62	141	95	32	53	99	68	21
F2	72	130	110	22	71	91	78	9
	Sulfatos ($mg.L^{-1}$)							
	PERIODO C (7 amostras)				PERIODO E (4 amostras)			
SU	0,01	2	0,7	0,7	-	-	-	-
F1	10	39	22	10	-	-	-	-
F2	10	37	25	11	-	-	-	-
	OD ($mg.L^{-1}$)							
	PERIODO C (7 amostras)				PERIODO E (4 amostras)			
SU	0,7	1,5	1,0	0,3	0,9	1,1	1,0	0,1
F1	3,1	3,5	3,3	0,2	3,2	3,6	3,5	0,2
F2	0,8	1,0	0,9	0,1	1,0	-	-	-

5.5 Taxas de remoção de nitrogênio

O comportamento das taxas de remoção de nitrogênio é apresentado na Figura 5.44 e na Figura 5.45, onde é possível observar como as taxas de nitrificação e desnitrificação vão aumentando na medida em que os processos biológicos vão se estabelecendo dentro do reator, até atingir uma variação menor em seus valores (período A), como resultado do crescimento e desenvolvimento da população nitrificante e desnitrificante.

Figura 5.44 - Comportamento da taxa de nitrificação na operação do FBAA (●4F1, ▲F1)

Figura 5.45 - Comportamento da taxa de desnitrificação durante a operação do FBAA (■F2).
A e B: Fase I; C, D e E: Fase II

Durante a Fase I de operação (período A) notam-se alguns valores máximos de taxa de nitrificação e desnitrificação, sendo isto atribuído a incrementos na concentração da água residuária afluente, que contribuíram no aumento da concentração de N-amon afluente, permitindo, até determinado ponto, que fossem removidas maiores quantidades de nitrogênio.

Os menores valores de taxa de remoção obtidos são o resultado da deterioração dos processos biológicos, como consequência da ocorrência de chuvas intensas. Estas chuvas que se apresentaram também no período B, além de gerar lavagem da biomassa, causaram a

diluição da água residuária afluyente, deixando menores quantidades de nitrogênio para remover.

Durante o período C, os valores da taxa de remoção sofreram leves aumentos, em resposta das reformas que foram feitas no FBAA para evitar a incidência das chuvas. Contudo, esses valores foram menores que os atingidos na Fase I de operação. Esses menores valores são atribuídos principalmente ao fato do FBAA encontrar-se em um período de recuperação.

Uma vez recuperado o reator das eventualidades que afetaram negativamente seu desempenho (período E), nota-se que os valores da taxa de remoção ainda mantiveram-se abaixo dos apresentados na Fase I, quando o esperado era de que esses valores fossem maiores, por estar o reator na Fase II de operação, a qual se caracterizou pela aplicação de uma carga hidráulica menor. Nessa fase, o tempo de contato entre a biomassa e a água residuária era maior, tendo, portanto, os processos biológicos a oportunidade de serem mais eficientes.

Considerando-se que tanto a espessura do biofilme como as taxas de remoção decresceram ao longo do reator, devido à diminuição na concentração de substrato (BOLLER e GUJER, 1986; BOLLER et al., 1994; NIJHOF, 1995), e que ao reduzir a carga hidráulica diminuíram as quantidades de nitrogênio disponíveis para nitrificação e desnitrificação, a maior parte dos processos biológicos aconteceu na parte superior dos compartimentos do reator, fazendo com que o volume do filtro resultasse excessivo (super-dimensionado) para o desenvolvimento dos processos biológicos, resultando em menores taxas de remoção.

A Tabela 5.12 mostra que embora nos períodos C e E as taxas de remoção tenham sido menores, as eficiências foram um pouco maiores.

Tabela 5.12 - Comportamento taxas de remoção de nitrogênio durante a operação do FBAA

	<i>Taxa de nitrificação</i>				<i>Taxa de desnitrificação</i>	
	3F1	4F1	F1		F2	
<i>FASE I</i>	<i>g.m⁻³.d⁻¹</i>			<i>g.m⁻².d⁻¹</i>	<i>g.m⁻³.d⁻¹</i>	<i>g.m⁻².d⁻¹</i>
<i>Etapa 1</i>	38±18	-	49±21	0,35±0,15	67±21	0,52±0,16
<i>Conversão (%)</i>			54±16			
<i>Etapa 2</i>	37±14	53±12	47±11	0,34±0,08		
<i>Conversão (%)</i>		66±14	59±13		52±10	
<i>FASE II</i>						
<i>Período C</i>		22±5	21±4	0,15±0,03	17±5	0,14±0,04
<i>Conversão (%)</i>			61±7		32±7	
<i>Período E</i>		33±1	32±1	0,23±0,01	48±3	0,37±0,03
<i>Conversão (%)</i>			71±3		57±2	

Comportamento similar foi observado por AMAL e MURTHY (1998). Eles demonstraram que aumentando-se a carga hidráulica ou a concentração de substrato afluente, incrementa-se a remoção por unidade de área e tempo, porém, a eficiência de remoção é diminuída. Porquanto que, ao aumentar a concentração de substrato na fase líquida, o gradiente de concentração entre o líquido e o biofilme será maior, incrementando o transporte de massa do substrato ao biofilme. Contudo, a taxa de remoção aumentará com a taxa de carga superficial até certo valor, para depois começar a diminuir devido a limitações na oxidação biológica (SARNER, 1986³⁵ apud AMAL e MURTHY, 998).

5.6 Estudo microbiológico

5.6.1 NMP de bactérias nitrificantes e de bactérias desnitrificantes

O crescimento das bactérias nitrificantes e desnitrificantes foi acompanhado por meio da determinação do NMP.

A Tabela 5.13 apresenta os resultados obtidos no ensaio.

Tabela 5.13 - NMP de bactérias nitrificantes e desnitrificantes durante a operação do FBAA

	<i>NMP. gSTV⁻¹</i>		
	Nitritantes	Nitratantes	Desnitrificantes
<i>FASE I</i>	$2,5 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^5$	$5,2 \cdot 10^9$
<i>FASE II</i>	$2,2 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^9$

Os ensaios do NMP de bactérias nitrificantes confirmam a maior presença de populações responsáveis pela oxidação de N-amon que de bactérias responsáveis pela oxidação de N-NO₂⁻.

Devido à produção de energia na oxidação do nitrito (65-90kJ) ser menor que a produzida na oxidação do N-amon (240-350kJ), a produção celular das bactérias nitratantes é menor que a das bactérias nitritantes. Portanto, os resultados obtidos neste estudo são consistentes com a hipótese admitida como verdadeira.

O NMP de bactérias desnitrificantes revelou quantidade expressiva desses microrganismos, obtendo-se valores muito maiores que os apresentados para as bactérias nitrificantes.

³⁵ SARNER, E. (1986). Removal of particulate and dissolved organics in aerobic fixed-film biological process. *Water pollution control federation*. v.58, p.165-172.

5.6.2 Ensaio de atividade desnitrificante

A Tabela 5.14 apresenta os resultados dos ensaios de atividade desnitrificante realizados com amostras de lodo tomadas durante a Fase I e Fase II de operação.

Tabela 5.14 - Atividade desnitrificante durante a operação do FBAA

	<i>Tipo de substrato</i>	
	Acetato	Metano
FASE I	$\text{gN.}(\text{gSVT.d})^{-1}$	
<i>Etapa 2</i>	0,18	0,15
FASE II		
<i>Período E</i>	0,16	0,15

Nota-se que os valores de atividade desnitrificante para os dois tipos de substrato foram muito próximos. Sendo o acetato um dos doadores de elétrons mais efetivos para o bom desempenho do processo, considera-se que a população desnitrificante presente na biomassa do FBAA era constituída, principalmente, por desnitrificantes heterótrofas. Nessas condições, o principal doador de elétrons na desnitrificação foi o metano presente no biogás, e não outros doadores de elétrons (sulfeto de hidrogênio, por exemplo).

5.6.3 Acompanhamento das morfologias presentes no reator

O acompanhamento das morfologias presentes no reator permitiu constatar a presença de microrganismos semelhantes a microrganismos filamentosos, bactérias desnitrificantes, bactérias nitrificantes, fungos e protozoários.

As amostras retiradas de pontos aleatórios do compartimento nitrificante se revelaram bastantes representativas de um ambiente aeróbio, apresentando diversidade de bactérias, protozoários, rotíferos, algas e nematóides.

O pH no compartimento aeróbio manteve-se em valores próximos ao neutro, fato este que não favoreceu a proliferação de fungos, cujo pH ótimo para desenvolvimento é 5,6. Por isso, os fungos apareceram de maneira discreta, sendo observados alguns esporos e hifas.

Devido à presença das janelas de ventilação, o compartimento nitrificante recebia um pouco de luz. Esse fato explica a presença de algas clorofíceas e diatomáceas nas amostras.

Constatou-se, também, a presença de protozoários e metazoários, sendo que sua diversidade foi restrita. Rotíferos e nematóides sempre estiveram presentes, o que é característico deste tipo de reator.

Embora os microrganismos aeróbios estivessem presentes no compartimento desnitrificante, a diversidade foi significativamente menor. Verificou-se a presença de diversas formas de bacilos e cocos com morfologia semelhante a microrganismos desnitrificantes. Em menor quantidade, também foram encontrados víbrios semelhantes às bactérias redutoras de sulfato.

A diversidade de microrganismos filamentosos identificados foi pequena no compartimento aeróbio e maior no compartimento desnitrificante, sendo que os principais gêneros observados foram semelhantes à *Beggiatoa* e *Thiothrix*. Devido à injeção do biogás, compostos reduzidos de enxofre estavam presentes na água residuária do FBAA, resultando no acúmulo de grânulos intracelulares de enxofre detectados nos microrganismos filamentosos.

A Figura 5.46, Figura 5.47 e Figura 5.48 apresentam algumas fotomicrografias obtidas de amostras do lodo no compartimento nitrificante e desnitrificante conforme observadas sob microscopia óptica.

Figura 5.46 - Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo aeróbio

Figura 5.47 - Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo do compartimento nitrificante do FBAA.

Figura 5.48 - Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo do compartimento desnitrificante do FBAA

6 . CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1 Conclusões

Após 416 dias de operação do FBAA piloto, tratando o esgoto sanitário efluente de reator UASB, cujo objetivo era de obter nitrificação e desnitrificação, através do uso de um material inédito como material suporte, e de biogás como doador de elétrons, conclui-se que:

De forma geral, a configuração do FBAA proposta para a ocorrência combinada da nitrificação e desnitrificação mostrou-se adequada para a obtenção dos processos biológicos, além de ter promovido a remoção da porção de matéria carbonácea presente no afluente. Porém, são necessárias certas mudanças na configuração da saída do compartimento nitrificante e do compartimento desnitrificante, para evitar a acumulação de biomassa que é desprendida periodicamente.

A colocação das janelas verticais para incrementar a ventilação natural do leito percolador permitiu que fossem atingidos os níveis de OD necessários para a obtenção da nitrificação e remoção da matéria orgânica residual.

O material suporte utilizado no compartimento nitrificante ofereceu condições adequadas para a aderência e colonização de biomassa tendo apresentado boas características quanto à durabilidade e porcentagem de espaços vazios, podendo, portanto, ser recomendado para este tipo de configuração de reator. Porém, para o compartimento desnitrificante, nas condições de material suporte submerso, este tipo de material não foi o mais adequado, já que a biomassa desenvolvida não apresentou boas características de aderência e de crescimento. É possível que outro tipo de material mais poroso e com menor porcentagem de espaços vazios permita o desenvolvimento de uma biomassa mais consistente e favoreça condições anóxicas sem necessidade da submersão do leito.

A utilização de biogás como doador de elétrons para desnitrificação mostrou-se viável e eficiente. Nas condições presentes no FBAA, em que foi constatada a presença de OD no compartimento desnitrificante, o CH_4 foi o principal constituinte do biogás que é utilizado

como doador de elétrons na desnitrificação. A baixa concentração de H_2S no biogás provavelmente não permitiu sua utilização no processo. Contudo, foi possível constatar a oxidação do H_2S a sulfato. Demonstrou-se a capacidade adicional do FBAA, como reator para o tratamento de biogás, uma vez que o H_2S presente sofreu um processo de transformação que resultou em sua remoção do biogás.

O desenvolvimento dos diversos processos biológicos, no FBAA, ocorreu principalmente de uma forma seqüencial, tendo ocorrido, primeiramente, a remoção da DQO residual, seguida da nitrificação e posteriormente da desnitrificação. Porém, foi possível constatar, em determinados pontos do FBAA, a ocorrência simultânea dos processos, mas em menor escala.

O sistema mostrou-se eficiente na absorção de concentrações de matéria orgânicas consideradas altas para efluentes de reatores anaeróbios ($\text{DQO} > 300 \text{ mg.L}^{-1}$), sem que isto tenha afetado os processos subseqüentes.

Para a taxa de carregamento hidráulica média aplicada de $5,6 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ e taxa de carregamento orgânica média aplicada de $0,26 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, a nitrificação atingida, no compartimento aeróbio do FBAA, ocorreu de forma eficiente, com valores entre 60 e 74% de conversão de N-amon, sendo que o efluente final apresentou, em média, concentração abaixo de 10 mg.L^{-1} .

Não foi necessária a adição de alcalinidade ao sistema para a obtenção da nitrificação, apesar do alto consumo apresentado, em torno de 250 mg.L^{-1} . A relação AT consumida/N-amon oxidado (15) atingiu valor muito acima do especificado pela estequiometria, indicando a existência de outros processos além da nitrificação, que consumiram alcalinidade.

A desnitrificação ocorreu de forma bastante satisfatória, mesmo na presença de OD. Obtiveram-se concentrações de nitrato menores de 10 mg.L^{-1} . Contudo, o favorecimento da ocorrência de condições anóxicas no compartimento desnitrificante, poderá permitir que maiores eficiências sejam atingidas.

A diminuição da taxa de carregamento hidráulica aplicada não resultou em melhora significativa da eficiência da nitrificação e desnitrificação. É possível que o abaixamento da taxa de carregamento hidráulica tenha provocado a redução da umidade do leito, limitando a disponibilidade do substrato necessário para o desenvolvimento dos processos biológicos.

Foi evidente a capacidade do FBAA para absorver sobrecargas orgânicas, tendo-se verificado a recuperação rápida do reator após esse tipo de ocorrência.

6.2 Recomendações

Com o objetivo de se avaliar melhor o sistema proposto, recomenda-se o aprofundamento no estudo da hidrodinâmica do reator, para verificar o efeito das suas características hidrodinâmicas na eficiência dos processos biológicos. Da mesma forma, recomenda-se o monitoramento da dinâmica do crescimento da biomassa presente no FBAA para permitir o estabelecimento das possíveis correlações entre as características da biomassa e o desempenho das unidades de tratamento.

Tendo em vista os resultados satisfatórios obtidos no FBAA quanto à remoção de DQO e de nitrogênio para um determinado valor de taxa de carregamento hidráulica aplicada e sua melhora pouco significativa quando essa taxa foi diminuída, recomenda-se a avaliação de taxas hidráulicas maiores visando maior eficiência dos processos.

Considerando que a utilização de biogás forneceu resultados promissores para sua utilização como doador de elétrons para a desnitrificação, sugere-se enfoque na avaliação de ajustes na injeção e distribuição do biogás no FBAA.

Para verificar a viabilidade de utilização do sistema proposto em ETEs em escala real, recomenda-se a avaliação dos custos associados à sua implantação e manutenção.

7 . REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEMAN, J.E.; IRVINE, R.L. (1984). Elevated nitrite occurrence in biological wastewater treatment systems. *Water science and technology*. v.17, n.2/3, p.409-419.

ASPEGREN, H. et al. (1998). Post denitrification in a moving load biofilm reactor process. *Water science and technology*. v.38, n.1, p.31-38.

ATKINSON, B.; MAVITUNA, F. (1991). *Biochemical engineering and biotechnology handbook*. Macmillan publishers Ltda. 2^{ed}. NY.

AMAL RAJ, S.; MURTHY, D.V. (1998). Nitrification of synthetic wastewater in a cross flow medium trickling filter. *Bioprocess Engineering*. v.19, p.149-154.

AWWA/APHA/WEF (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20 edition, Washington.

BANDPI, A.M.; ELLIOT, D.J. (1998). Groundwater denitrification with alternative carbon source. *Water science and technology*. v.38, n.6, p.237-243.

BARBER, W.P.; STUCKEY, D.C. (2000). Nitrogen removal in a modified anaerobic baffled reactor (abr): 1, denitrification. *Water research*. v.34, n.9, p.2413-2422.

BARNES, D. e BLISS, P. *Biological control of nitrogen in wastewater treatment*. E.&F.N.Spon, London. 1983.

BATCHELOR, B.; LAWRENCE, A.W. (1978). Autotrophic denitrification using elemental sulfur. *Journal of water pollution control federation*. v.50, n.9, p.259-271.

BAUMANN, B. et al. (1997). Development of stable denitrifying cultures during repeated aerobic-anaerobic transient periods. *Water research*. v.31, p.1947-1954.

BIESTERFELD, S. et al. (2003a). Effect of alkalinity type and concentration on nitrifying biofilm activity. *Water environment research*. v.75, n.3, p.196-204.

BIESTERFELD, S. et al. (2003b). Quantification of denitrification potential in carbonaceous trickling filters. *Water research*. v.37, p.4011-4017.

BISHOP, P.L. (1997). Biofilm structure and kinetics. *Water science and technology*. v.36, n.1, p.287-294.

BOLLER, M.; GUJER, W. (1986). Nitrification in tertiary trickling filters followed by deep bed filters. *Water research*. v.20, n.11, p.1363-1373.

- BOLLER, M.; GUJER, W.; TSCHUI, M. (1994). Parameters affecting nitrifying biofilm reactors. *Water science and technology*. v.29, n.1, p.1-11.
- BOSSANDER, J.; WESTLUND, A. (2000). Operation of full-scale fluidized bed for denitrification. *Water science and technology*. v.41, n.9, p.115-121.
- BOTHE, H. et al. (2000). Molecular analysis of ammonia oxidation and denitrification in natural environments. *FEMS Microbiology Reviews*. v.24, p.673-690.
- BRYERS, J.D.; CHARACKLIS, W.G. (1990). *Biofilms*. John Wiley & Sons, Inc. USA.
- CALLADO, N.H. (2001). *Reatores sequenciais em batelada em sistemas anaeróbio/aeróbio tratando esgoto sanitário sintético*. 221p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos. 2001.
- CAMPOS, J.R. (1989). *Remoção de DQO e de nitrogênio em um sistema de três reatores biológicos de filme fixo*. xxp. Tese (Livre-Docência) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos. 1989.
- CARRERA, J. et al., (2004). Effect of influent COD/N ratio on biological nitrogen removal (BNR) from high-strength ammonium industrial wastewater. *Process biochemistry*. V.39, n12, p.2035-2041.
- ÇEÇEN, F.; GÖNENÇ, I. (1995). Criteria for nitrification and denitrification of high-strength wastes in two up flow submerged filters. *Water environment research*. v.67, n.2, p.132-142.
- CERVANTES, F. J. et al., (2001). Nitrogen removal from wastewaters at low C/N ratios with ammonium and acetate as electron donors. *Bioresource technology*. n.79, v.2, p.165-170.
- CHIU, Y.C.; CHUNG, M.S. (2003). Determination of optimal DQO/nitrate ratio for biological denitrification. *International biodeterioration and biodegradation*. v.51, p.43-49.
- CONIL, P. (2001). La tecnología anaerobia UASB en el tratamiento de las aguas residuales domésticas: 10 años de desarrollo y maduración en América Latina. www.bio-tec.net. Acesso em: 15 de março de 2004.
- COSTA, C. et al. (2000). Denitrification with methane as electron donor in oxygen-limited bioreactors. *Applied microbiology and biotechnology*. v.53, p.754-762.
- CZEPIEL, P.; CRILL, P.; HARRIS, R. (1995). Nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment. *Environmental science and technology*. v.29, p.2352-2356.
- De VASCONCELOS, R. (1990) *Otimização econômica para projetos de filtros biológicos aeróbios*. 211p. Dissertação (Mestrado) – Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1990.
- DAVIES, T. (1973). Isolation of bacteria capable of utilizing methane as a hydrogen donor in the process of denitrification. *Water research*. v.7, p.575-579.
- DeBEER, D.; STOODLEY, P.; LEWANDOWSKI, Z. (1996). Liquid flow and mass transport in heterogeneous biofilms. *Water research*. v.30 n.11, p.2761-2765.

- Del POZO, R.; DIEZ, V. (2005). Integrated anaerobic-aerobic fixed-film reator for slaughterhouse wastewater treatment. *Water research*. Article in press.
- DORIAS, B. e BAUMANN, P. (1994). Denitrification in trickling filter. *Water science and technology*. v.30, n.6, p.181-184.
- ELEFSINIOTIS, P. *et al.* (2004). Use of volatile fatty acids from an acid-phase digester for denitrification. *Journal of Biotechnology*. n.114, v.3, p.289-297.
- EISENTRAEGER, A. *et al.* (2001). Denitrification of groundwater with methane as sole hydrogen donor. *Water research*. v.35, n.9, p.2261-2267.
- ETCHEBEHERE, C. *et al.* (2000). Characterization of the microflora of a denitrifying reactor by standard culture depend techniques and new molecular culture-independent tools. In: VI OFICINA E SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA. *Anais*, Recife. p.143-149.
- Environmental Protection Agency (EPA) (1975). *Process design for nitrogen control*. USA.
- EPA (2000). Trickling filter – 832-F-00-15. www.epa.gov/owm/trickling_filter. Acesso em 11 de outubro de 2004.
- EVANS, E.A. *et al.* (2004). Trickling filter nitrification performance characteristics and potential of a full-scale municipal wastewater treatment facility. *Journal of environmental engineering* - ASCE, v.130, n.18, p.1280-1288.
- FAZOLO, A. (2003). *Determinação de parâmetros cinéticos e de transferência de massa em reator radial aeróbio-anóxico alimentado com esgoto sanitário tratado em reator anaeróbio*. 185p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos. 2003.
- FIGUEROA, L.A.; SILVERSTEIN, J. (1992). The effect of particulate organic matter on biofilm nitrification. *Water environment research*. v.64, n.5, p.728-733.
- FLERE, J.M.; ZHANG, T. (1997). Sulfur-based autotrophic denitrification pond systems for in-situ remediation of nitrate-contaminated surface water. *Water science and technology*. v.38, n.1, p.15-22.
- GARBOSSA, L.H.P. *et al.* (2005). A novel two-module integrated aerobic-anaerobic bioreactor for denitrification using H₂S from biogas. *In press*.
- GARRIDO, J.M. *et al.* (1997). Nitrous oxide production by nitrifying biofilms in a biofilm airlift suspension reactor. *Water science and technology*. v.36, n.1, p.157-163.
- GAVAZZA, S. (2003). *Utilização de metanol, etanol e metano como doadores de electrons para a desnitrificação*. 130p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos. 2003.
- GEE, Ch.; SUIDAN, M. e PFEFFER, J. (1990). Nitrossomonas and Nitrobacter interactions in biological nitrification. *Journal of Environmental Engineering* - ASCE, v.1, n.116, p.4-17.

- GONÇALVES, R.F. et al. (2001). Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por reatores com biofilme. In: CHERNICHARO, C.A. (coord.). *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbio*. Projeto PROSAB. Belo Horizonte. p.171-199.
- GÖNENÇ, I.E.; HARREMÖES, P. (1985). Nitrification in rotating disc systems – I: Criteria for transition from oxygen to ammonia rate limitation. *Water research*. v.19, n.1, p.119-127.
- GÖNENC, I.E.; HARREMÖES, P. (1990). Nitrification in rotating disc systems – II: Criteria for simultaneous mineralization and nitrification. *Water research*. v.24, n.4, p. 499-505.
- GÓRSKA, J.S.; CICHON, A.; MIKSCH, K. (1997). Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification. *Water science and technology*. v.36, n.10, p.73-78.
- GRADY, L. & LIM, H. (1981). *Biological wastewater treatment*. Marcel Dekker, Inc. USA, 963 p.
- GROENEWEG, J.; SELLNER, B.; TAPPE, W. (1994). Ammonia oxidation in nitrosomonas at NH_3 concentrations near K_m : effects of pH and temperature. *Water research*. v.28, n.12, p. 2561-2566.
- GUJER, W. (1984). Operation experience with plastic media tertiary trickling filters for nitrifications. *Water science and technology*. v.16, p.201-208.
- GUJER, W.; BOLLER, M. (1986). Design of a nitrifying tertiary trickling filter based on theoretical concepts. *Water research*. v.20, n.11, p.1353-1362.
- GULLICKS, H.A.; CLEASBY, J. (1986). Design of trickling filter nitrification towers. *Journal of water pollution control federation*. v.58, n.1, p.60-67.
- GUYNOT, M. E.; TORIBIO, A.; QUEVEDO, M. e MUXÍ, L. (1998). Microflora of dissimilative nitrate reduction in a denitrifying reactor. *Applied microbiology and biotechnology*. v.50, p. 396-400.
- GYLSBERG, B. et al. (1998). Dynamics of N_2O production from activated sludge. *Water research*. v.32, n.7, p.2113-2121.
- HANAKI, K.; WANTAWIN, C.; OHGAKI, S. (1990). Nitrification at low level of DO with and without organic loading in asuspended growth reactor. *Water research*. v.24, n.3, p.297–302.
- HELLINGA, C. et al. (1997). The SHARON process; an innovative method for nitrogen removal from ammonium rich wastewater. *Water science and technology*. v.37, n.9, p.135-142.
- HENZE, M. et al. (1997). *Wastewater treatment biological and chemical processes*. 2^a ed. Springer, 384p.
- HER, J.; HUANG, J. (1995). Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. *Bioresource technology*. v.54, p.45-51.

- HIORNS, W.D. et al. (1995). Amplification of 16 S ribosomal RNA genes of autotrophic ammonia-oxidising bacteria demonstrates that the ubiquity of nitrospiras in the environment. *Microbiology*, n.141, p.2793-2800.
- HORN, H.; HEMPEL, D.C. (1997). Growth and decay in an auto/heterotrophic biofilm. *Water research*. v.31, n.9, p.2243-2252.
- HOUBRON, E.; TORRIJOS, M.; CAPDEVILLE, B. (1999). An alternative use of biogas applied in water denitrification. *Water science and technology*. v.40, n.8, p.115-122.
- HUANG, J.Y.C. et al. (1989). Nitrification of activated sludge effluent in a cross-flow medium trickling filter system. *Journal of water pollution control federation*. v.61, n.4, p.461-468.
- ISLAS-LIMA, S.; THALASSO, F.; GOMEZ-HERNANDEZ, J. (2004). Evidence of anoxic methane oxidation coupled to denitrification. *Water research*. v.38, p.13-16.
- JANSSEN, A.J.H., LETTINGA, G.; de KEIZER, A. (1999). Removal of hydrogen sulfide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulfur colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulfur particles. *Colloids and Surfaces*. v.151, p.389-397.
- JIANPING, W. et al. (2003). The denitrification of nitrate contained wastewater in a gas-liquid-solid three-phase flow airlift loop bioreactor. *Bioquimichal engineering journal*. v.15, p.153-157.
- JOBÁGY, A.; SIMON, J.; PLÓSZ, B. (2000). The impact of oxygen penetration on the estimation of denitrification rates in anoxic processes. *Water research*. v.34, n.9, p.2606-2609.
- KATO, M. et al. (1999). Configurações de reatores anaeróbio. In: CAMPOS, J.R. (coord.). *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro. p.53-99.
- KESSERÜ, P. et al. (2002). Investigation of the denitrification activity of immobilized *Pseudomonas butanovora* cells in the presence of different organic substrates. *Water research*. v.36, n.9, p.1565-1571.
- KLEEREBEZEM, R.; MENDEZ, R. (2002). Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulfide removal from biogás and post-denitrification. *Water science and technology*. v.45, n.10, p.349-356.
- KIM, I. et al. (2002). Monitoring the denitrification of wastewater containing high concentrations of nitrate with methanol in a sulfur-packed reactor. *Appl Microbiol Biotechnol*. n.59, v.1, p.91-96.
- KIM, I. et al. (2004). Treatment of high nitrate-containing wastewaters by sequential heterotrophic and autotrophic denitrification. *Journal of environmental engineering - ASCE*, v.12, p.1475-1480.
- KOENIG, A.; LIU, H. (2001). Kinetic model of autotrophic denitrification in sulphur packed-bed reactors. *Water research*. v.35, n.8, p.1969-1978.

- KOS, P. (1998). Short SRT (solids retention time) nitrification process/flow sheet. *Water science and technology*. v.38, n.1, p.23–29.
- KUAI, L.; VERSTRAETE, W. (1998). Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification system. *Appl. environ. microbial*. v.64, p.4500-4508
- LAMPE, D.G.; ZHANG, T.C. (1996). Evaluation of sulfur-based autotrophic denitrification. *Proceedings of the HSRC/WERC Joint Conference on the Environment*.
- LEKANG, O.; KLEPPE, H. (2000). Efficiency of nitrification in trickling filters using different filter media. *Aquacultural engineering*. v.21, p.181–199.
- LEMMER, H. et al. (1997a). Denitrification in a methanol-fed fixed-bed reactor.1. Physico-chemical and biological characterization. *Water research*. n.31, v.8, p.1897-1902.
- LEMMER, H. et al. (1997b). Denitrification in a methanol-fed fixed-bed reactor.2. Composition and ecology of the bacterial community in the biofilms. *Water research*. n.31, v.8, p.1903-1908.
- MACKERETH, F.J.H.; HERON, J.; TALLING, J.F. (1978). *Water analysis: some revised methods for limnologist*. Scientific publication n°36. Freshwater Biological Association.
- MARCHETTO, M. (2001). *Remoção de nutrientes do efluente de reator anaeróbio utilizando reatores microaeróbio e com aeração intermitente seguidos de flotação por ar dissolvido*. 238p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos. 2001.
- MASON, I. (1977). Methane as a carbon source in biological denitrification. *Journal of water pollution control federation*. v.49, p.855-857.
- MEHLHART, G.F. (1994). Upgrading of existing trickling filter plants for denitrification. *Water science and technology*. v.30, n.6, p.173–179.
- MENDOÇA, L.C. (2002). *Microbiologia de sistema de lodos ativados compôs-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido*. 219p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos. 2002.
- METCALF & EDDY (2002). *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4th edition, McGraw-Hill, Inc. New York, 1334p.
- MULDER, A.; van de GRAAF, A.; ROBERTSON, L.; KUENEN, J. (1995). Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS microbiology ecology*. n.16, p.177-184.
- NIJHOF, M. (1995). Bacterial stratification and hydraulic loading effects in a plug-flow model for nitrifying trickling filters applied in recirculating fish culture systems. *Aquacultural engineering*. v.134, p.49–64.
- NOGUEIRA, R. et al. (2002). Nitrifying and heterotrophic population dynamics in biofilm reactor: effects on hydraulic retention time and the presence of organic carbon. *Water research*. v.36, p.469-481.

- OH, S.E. *et al.* (2001). Effects of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions. *Journal of biotechnology*. n.4, p.1-8.
- OKEY, W.; ALBERTSON, O.E. (1989a). Diffusion's role in regulating rate and masking temperature effects in fixed film nitrification. *Journal of water pollution control federation*. v.61, n.4, p.500-509.
- OKEY, W.; ALBERTSON, O.E. (1989b). Evidence for oxygen-limiting conditions during tertiary fixed-film nitrification. *Journal of water pollution control federation*. v.61, n.4, p.510-519.
- OLESKIEWICZ, J. (1980). Biofiltration design based on volumetric loading. *Journal of water pollution control federation*. v.52, n.12, p.2906-2911.
- OTTE, S. *et al.* (1996). Nitrous oxide production by *Alcaligenes faecalis* under transient and dynamic aerobic and anaerobic conditions. *Appl. env. microbiology*, v.62, p.2421-2426.
- OTTE, S. *et al.* (1999). Nitrogen, carbon and sulfur metabolism in natural *Thioploca* samples. *Appl. env. microbiology*, v.65, p.3148-3157.
- PARKER, D.; RICHARDS, T. (1986). Nitrification in trickling filters. *Journal of water pollution control federation*. v.58, n.9, p.896-902.
- PARKER, D. *et al.* (1989). Enhancing reaction rates in nitrifying trickling filters through biofilm control. *Journal of water pollution control federation*. v.58, n.9, p.618-630.
- PASSIG, F.H. (2005). *Reator anaeróbio híbrido para tratamento de esgoto sanitário*. 151p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos. 2005.
- PATUREAU, D. *et al.* (1994). Denitrification under various aeration conditions in *Comamonas* sp. strain SGLY2. *FEMS Microbiology ecology*. v.14, p.71-78.
- PEARCE, P. (1994). Trickling filter for upgrading low technology wastewater plants for nitrogen removal. *Water science and technology*. v.49, n.11-12, p.47-53.
- PERSSON, F. *et al.* (2001). Distribution and activity of ammonia oxidizing bacteria in a large full-scale trickling filter. *Water research*. v.36, p.1439-1448.
- PESSOA, C.; VILLELA, C. (1992). *Filtros biológicos aeróbios*. ABES, Rio de Janeiro.
- PICIOREANU, C.; van LOOSDRECHT, M.; HEIJNEIN, J. (1997). Modelling of the effect of oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. *Water science and technology*. v.36, n.6, p.147-156.
- PLÓSZ, G.B.; JOBBÁGY, A.; GRADY, C.P. (2003). Factors influencing deterioration of denitrification by oxygen entering an anoxic reactor through the surface. *Water research*. v.37, p.853-863.
- POCHANA, K.; KELLER, J. (1999). Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND). *Water science and technology*. v.39, n.6, p.61-68.

- RAJAPAKSE, J.P.; SCUTT, J.E. (1999). Denitrification with natural gas and various new growth media. *Water research*. v.33, n.18, p.3723–3734.
- RANDALL, C.W.; BUTH, D. (1984). Nitrite build-up in activated sludge resulting from temperature effects. *Journal of water pollution control federation*. v.56, p.1039-1044.
- RHEE, G.Y.; FUHS, W. (1978). Wasterwater denitrification with one-carbon compounds as energy source. *Journal of water pollution control federation*. v.9, p.2111-2119.
- RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal water pollution control federation*. v.58, p.406-411.
- RITTMANN, B.E. et al. (1994). Nitrification as a source of soluble organic substrate in biological treatment. *Water science and technology*. v.30, n.6, p.1–8.
- RODRÍGUEZ, J.A. (1993). *Nitrificação de efluente de reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) em filtro aeróbio*. 118p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos. 1993.
- ROŠ, M.; VRTOVŠEK, J. (1998). Wastewater treatment and nutrient removal in the combined reactor. *Water science and technology*. v.38, n.1, p.87–95.
- ROUSTRON, W.M.; STUCKEY, D.C.; YOUNG, A.A. (2001). Nitrification of high strength ammonia wastewater: comparative study of immobilization media. *Water research*. v.35, n.5, p.1167-1178.
- SANTOS, P.I. (2004). *Remoção de DQO e de nitrogênio, e estudo dos consórcios microbianos em sistema com três reatores sobrepostos, em serie, alimentado com esgoto sanitário*. 369p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos.2005.
- SANTOS, S. et al. (2004). Comparison of methanol, ethanol, and methane as electron donors for denitrification. *Environmental engineering science*. n.21, v.3, p.313-320.
- SHAMMAS, N.K. (1986). Interactions of temperature, pH, and biomass on the nitrification process. *Journal water pollution control federation*. v.9, p.52-62.
- SEN, P.; DENTEL, S.K. (1998). Simultaneous nitrification-denitrification in a fluidized bed reactor. *Water science and technology*. v.38, n.1, p.247–254.
- SIEGRIST, H.; GUJER, W. (1987). Demonstration of mass transfer and pH effects in a nitrifying biofilm. *Water research*. v.21, n.12, p.1481-1487.
- SOARES, M.I.M. (2002). Denitrification of groundwater with elemental sulfur. *Water research*. v.36, n.8 ,p.1392–1395.
- STENQUIST, R.J. et al. (1974). Carbon oxidation-nitrification in synthetic media filters. *Journal of water pollution control federation*. v.46, n.10, p.2327-2339.

- STROUS, M. et al. (1997). Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) process in different reactor configurations. *Water research*. v.31, n.8, p.1955-1962.
- SUBLETTE, K.L.; KOLHATKAR, R.; RATERMAN, K. (1998). Technological aspects of the microbial treatment of sulfide-rich wastewater: A case study. *Biodegradation*. v.9, n.259-271.
- SURAMPALLI, R. et al. (1997). Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. *Bioresource technology*. v.61, p.151-157.
- SUSCHKA, J. (1987). Hydraulic performance of percolating biological filters and consideration of oxygen transfer. *Water research*. v.21, n.8, p.865-873.
- SZWERINSKI, H.; ARVIN, E.; HARREMÖES, P. (1986). pH-decrease in nitrifying biofilms. *Water research*. v.20, n.8, p.971-976.
- TAWFIK, A. et al. (2005). Potential of using a rotating biological contactor (RBC) for post-treatment of anaerobically pre-treated domestic wastewater. *Biochemical engineering journal*. v.25, p.89-98.
- THAN, K.; AJIT, P. (2004). Novel microbial nitrogen removal process. *Biotechnology advances*. v.22, p.519-532.
- THALASSO, F. et al. (1997). The use of methane as a sole carbon source for wastewater denitrification. *Water research*. v.31, n.1, p.55-60.
- TOUZEL, J.P. e ALBAGNAC, G. (1983) Isolation and characterization of *Methanococcus mazei* strain MC3. *FEMS Microbiology Letters*. v.16, p.241-245.
- TSENG, C. et al. (1998). Effect of influent chemical oxygen demand to nitrogen ratio on a partial nitrification complete denitrification process. *Water research*. n.32, v.1, p.165-173.
- USEPA-Office of Research and Development, Office of Water (1993). *Nitrogen Control Manual EPA/625/R-93/010*. Washington DC, USA: United States Environmental Protection Agency.
- Van BENTHUM, W.A. et al. (1997). Control of heterotrophic layer formation on nitrifying biofilms in a biofilm airlift suspension reactor. *Biotechnology and bioengineering*. v.53, n.4, p.397-405.
- Van HAANDEL, A.; MARAIS, G. (1999). *O comportamento do sistema de lodo ativado*. Campina Grande – PB. 472p.
- Van HAANDEL, A.; LETTINGA, G. (1994). *Tratamento anaeróbio de esgotos-um manual para regiões de clima quente*. Campina Grande – PB.
- Van LOOSDRECHT, M.C.M.; JETTEN, M.S. (1998). Microbiological conversions in nitrogen removal. *Water science and technology*. v.38, n.1, p.1-7.

- VAYENAS, D.V.; PAVLOU, S.; LYBERATOS, G. (1997). Development of a dynamic model describing nitrification and nitrification in trickling filters. *Water research*. v.31, n.5, p.1135-1147.
- Von SPERLING, M. (1997). *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias-Lodos ativados*. DESA-UFMG. Belo Horizonte (MG), 234p.
- WANNER, O.; GUJER, W. (1986). Multispecies biofilm model. *Biotechnology and bioengineering*. v.28, p.314-328.
- WEF (1998). *Design of municipal wastewater treatment plants – Manual of practice* 8. Vol 2, 4^a edition.
- WETZEL, R.G. (1975). *Limnology*. WB saunders Company, p.186-214.
- WIJFFELS, R.H. *et al.* (1995). Effects of diffusion limitation on immobilized nitrifying micro-organisms low temperatures. *Biotechnology and bioengineering*. n.45, p.500-509.
- WIMPENNY, J.; MANZ, W.; SZEWEYK, U. (2000). Heterogeneity in biofilms. *FEMS Microbiology reviews*. n.24, p.661-671.
- YANTARASRI, T.; GARCIA III, A. e BRUNE, D. (1992). Thermodynamic model of nitrification kinetics. *Journal of environmental engineering* - ASCE, v.4, n.118, p.568-583.
- ZAIAT, M. (1996). *Desenvolvimento de reator anaeróbio horizontal de leito fixo para tratamento de águas residuárias*. XXp. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos. 1996.
- ZHANG, T.C.; FU, Y.; BISHOP, P. (1995a). Competition for substrate and space in biofilms. *Water environment research*. v.67, n.6, p. XX-XX
- ZHANG, T.C.; BISHOP, P. (1995b). Evaluation of substrate and pH in a nitrifying biofilms. *Water environment research*. v.68, n.7, p.1107-1115.
- ZHAO, H.W. *et al.* (1999). Controlling factors for simultaneous nitrification and denitrification in a two-stage intermittent aeration process treating domestic sewage. *Water research*. v.33, n.4, p.961-970.