

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

BRUNO DE OLIVEIRA FREITAS

**REATOR ANAERÓBIO-AERÓBIO-NITRIFICANTE-ANÓXICO (RAANA) COM
ZONAS BIOLÓGICAS SOBREPOSTAS, SEGUIDO DE DESINFECÇÃO:
TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO PARA REMOÇÃO DE MATÉRIA
ORGÂNICA, NITROGÊNIO, SULFETO E MICRORGANISMOS INDICADORES**

São Carlos

2020

BRUNO DE OLIVEIRA FREITAS

**REATOR ANAERÓBIO-AERÓBIO-NITRIFICANTE-ANÓXICO (RAANA) COM
ZONAS BIOLÓGICAS SOBREPOSTAS, SEGUIDO DE DESINFECÇÃO:
TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO PARA REMOÇÃO DE MATÉRIA
ORGÂNICA, NITROGÊNIO, SULFETO E MICRORGANISMOS INDICADORES**

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

Orientador: Prof^o Dr. Luiz Antonio Daniel

Versão corrigida

São Carlos

2020

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

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

F898r Freitas, Bruno de Oliveira
Reator anaeróbio-aeróbio-nitrificante-anóxico (RAANA) com zonas biológicas sobrepostas, seguido de desinfecção: tratamento de esgoto sanitário para remoção de matéria orgânica, nitrogênio, sulfeto e microrganismos indicadores / Bruno de Oliveira Freitas; orientador Luiz Antonio Daniel. São Carlos, 2020.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2020.

1. Reator piloto. 2. Ação oxidante-desinfetante. 3. Zonas biológicas combinadas. 4. Desnitrificação autotrófica. 5. Separador de fases modificado. 6. Tratamento do biogás. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **BRUNO DE OLIVEIRA FREITAS**.

Título da tese: "Reator anaeróbio-aeróbio-nitrificante-anóxico (RAANA) com zonas biológicas sobrepostas, seguido de desinfecção: tratamento de esgoto sanitário para remoção de matéria orgânica, nitrogênio, sulfeto e microrganismos indicadores".

Data da defesa: 07/08/2020.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Luiz Antonio Daniel**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

APROVADO

Prof. Dr. **Theo Syrto Octavio de Souza**
(Escola Politécnica/EP-USP)

APROVADO

Profa. Dra. **Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

APROVADO

Prof. Dr. **Orlando de Carvalho Júnior**
(Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR)

APROVADO

Prof. Dr. **Gustavo Henrique Ribeiro Silva**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho/UNESP-Bauru)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Dr. **Eduardo Mario Mendiando**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

À Katia Helena, minha esposa, à
Yasmin, minha filha e ao meu filho
Benício

AGRADECIMENTOS

A Deus por minha vida e a oportunidade de ficar em casa escrevendo a minha tese ao mesmo tempo que cuido dos meus dois filhos, principalmente neste período tão conturbado da Pandemia do Corona vírus.

Um agradecimento muito especial para minha esposa Katia Helena que cuidou de tudo em casa para que eu pudesse desenvolver meu trabalho experimental em São Carlos. Também agradeço aos meus filhos Yasmin e Benício, meus “motores” para continuar o trabalho cada vez que eu desanimava, muito obrigado.

Um agradecimento especial ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel por sua orientação, disponibilidade, liberdade para condução do trabalho, confiança para elaboração do projeto FAPESP, ensinamentos, por ser exemplo de professor e pesquisador.

Ao meu amigo Prof. Orlando de Carvalho Junior que me colocou em contato com o Prof. Luiz Daniel.

À Prof^a. Márcia Damianovic e ao Prof. Eugênio Foresti por toda contribuição durante a banca de qualificação.

À Teresa por toda ajuda nas análises laboratoriais.

Ao Alcino, técnico da EESC, por todo serviço prestado como soldador, serralheiro, eletricitista, bombeiro hidráulico e montador, bem como por todas as ideias que facilitaram a montagem do RAANA piloto. Os serviços prestados foram fundamentais para o trabalho de pesquisa desenvolvido.

Aos amigos da turma 2016 por todos os momentos de descontração durante minha permanência em São Carlos: Arlan, Scortegagna, David Rosa, Alana Gandra, Boleti (Danilo Ayabe), Rafael Damiano, Lucas Maroubio, Nicolas Finkler, Ana Cláudia, Hiago Schiano, Hugo Araujo, Murilo Esposto, Murilo Ferreira, Túlio Siqueira, Tatiana Gomes, Elis Watanabe e Raphaella de Abreu.

Aos amigos do Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Água e Efluentes-LATAR: Priscila dos Santos, Hugo Silva, Luan Leite, Paulo Maciel, Kamila Jessie, Ulisses Terin e Wagner Lamon.

Aos moradores da República Zinabre, minha casa em São Carlos, Marcelo Mazocco (Marcelinho), Humberto Mauro (Humba), Alonso, Bruno (Turco) e Hiago (Fissa).

Ao pessoal da secretaria do SHS, Sá, Rose e Priscila.

A todos os pesquisadores que desenvolveram trabalhos semelhantes e que serviram para o desenvolvimento desta nova configuração de reator. Muito obrigado por permitirem que eu me apoiasse nos seus ombros.

À empresa Carbofibras, por executar as peças em fibra de vidro e todo atendimento prestado.

À empresa Enviromex, por intermédio do Engº Leonardo, que fez a doação do meio suporte específico para reatores MBBR (Biomidia PZE500).

À empresa Bioproj, por meio do Engº Thiago e Dra. Valéria Del Nery, por doar o meio suporte Biobob® que foi utilizado na zona anaeróbia.

Ao frigorífico de aves Ideal na cidade de Pereiras-SP por disponibilizar o lodo anaeróbio granular.

À empresa Guerino-Seiscento que concedeu descontos nas passagens rodoviárias, viabilizando o meu retorno para casa várias vezes durante o doutoramento.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR que me liberou integralmente para realização do curso de doutorado.

Ao CNPQ, órgão que tem me financiado desde a graduação, muito obrigado por mais uma bolsa [Processo 141476/2016-8]. A bolsa foi fundamental para minha permanência em São Carlos.

À FAPESP por ter financiado o projeto de pesquisa [Processo FAPESP: 2017/00088-6]. O recurso foi fundamental para desenvolver a parte experimental da pesquisa.

A todos que de alguma forma contribuíram para realização do trabalho.

“Ninguém aprende a viver pela experiência alheia; a vida seria ainda mais triste se, ao começarmos a viver, já soubéssemos que viveríamos apenas para renovar a dor dos que viveram antes.”

Jacinto Benavente

RESUMO

Freitas, B. O. Reator anaeróbio-aeróbio-nitrificante-anóxico (RAANA) com zonas biológicas sobrepostas, seguido de desinfecção: tratamento de esgoto sanitário para remoção de matéria orgânica, nitrogênio, sulfeto e microrganismos indicadores. 2020. 203p Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

O presente trabalho apresenta o sistema de tratamento de esgoto sanitário composto por Reator Anaeróbio-Aeróbio-Nitrificante-Anóxico (RAANA), com zonas sobrepostas, seguido de desinfecção/oxidação por ácido peracético (APA) e cloro. O principal objetivo foi avaliar o tratamento de esgoto sanitário, para remoção de matéria orgânica, nitrogênio e compostos odoríferos, seguido de desinfecção/oxidação. O estudo foi desenvolvido em RAANA piloto. Para avaliar a desinfecção/oxidação os ensaios foram desenvolvidos em batelada e fluxo contínuo. O RAANA tinha o volume útil de 364 L e foi operado com vazões de 20 e 25 L.h⁻¹, com tempos de detenção hidráulico (TDH) de 18,19 e 14,55 h, respectivamente. O RAANA foi monitorado em 3 fases, (i) Fase 1 com vazão 20 L.h⁻¹ com adição de etanol para desnitrificação sem recirculação do biogás na zona anóxica, (ii) Fase 2 com vazão 25 L.h⁻¹ com adição limitada de etanol para desnitrificação, com recirculação do biogás na zona anóxica e (iii) Fase 3 com vazão 25 L.h⁻¹ sem adição de etanol, com recirculação do biogás na zona anóxica para desenvolver a desnitrificação mixotrófica. Os tratamentos visando a oxidação/desinfecção foram efetuados com doses de 5, 10 e 15mg.L⁻¹ para APA e cloro, os tempos de contato de 5, 10 e 15min, totalizaram 9 testes. A carga orgânica volumétrica removida foi de 0,5±0,1 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (Fase 1), 0,4±0,1 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (Fase 2) e de 0,6±0,1 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (Fase 3). A remoção global de DQO no RAANA foi de 91,6±3,3%, 86,5±4,0% e 89,8±2,6%, para Fase 1, 2 e 3, respectivamente. A carga de nitrogênio removida por área de meio suporte na zona aeróbia foi de 0,7±0,2 gN.m⁻².d⁻¹ (Fase 1), 0,9±0,2 gN.m⁻².d⁻¹ (Fase 2) e 0,9±0,2 gN.m⁻².d⁻¹ (Fase 3). Para zona anóxica a remoção foi de 0,3±0,2 gN.m⁻².d⁻¹ (Fase 1), 0,4±0,1g N.m⁻².d⁻¹ (Fase 2) e 0,05±0,02 gN.m⁻².d⁻¹ (Fase 3). A remoção global de Nitrogênio Total foi de 49,4±14,1%, 52,1±8,1% e 31,4±5,7% para Fase 1, 2 e 3, respectivamente. A oxidação de sulfeto de hidrogênio na zona aeróbia foi de 99,6±0,5% (Fase 1), 99,65±0,1% (Fase 2) e 99,79±0,2% (Fase 3). A remoção de sulfeto de hidrogênio presente no biogás na zona anóxica foi de 88,9±7,2% (Fase 1), 96,6±1,9% (Fase 2) e 96,2±3,0% (Fase 3). Para os ensaios de desinfecção o melhor resultado entre os tratamentos em batelada usando APA foi de 4,3 log para *E. coli* e 3,3 log para coliformes totais. No ensaio de fluxo contínuo foi de 3,0 log para *E. coli* e 3,5 log para coliformes totais. O melhor resultado entre os tratamentos em batelada com cloro foi de 4,7 log para *E. coli* e 4,7 log para coliformes totais. No ensaio de fluxo contínuo foi de 2,5 log para *E. coli* e 2,7 log para coliformes totais. O menor número de microrganismo com APA em batelada foi de 1,0x10¹ e 2,7x10² (UFC/100mL) para *E. coli* e coliformes totais, em fluxo contínuo foi de 1,0x10² e 3,0x10² (UFC/100mL) para *E. coli* e coliformes totais. O menor número em batelada com cloro foi de 4,5x10⁰ e 2,6x10² (UFC/100mL) para *E. coli* e coliformes totais, em fluxo contínuo foi de 6,0x10¹ e 1,0x10³ (UFC/100mL) para *E. coli* e coliformes totais, respectivamente. O melhor resultado para oxidação química do sulfeto foi de 79,4% com APA e 85,9% com o cloro. As concentrações médias no efluente do RAANA foram de 103±59 mgDQOt.L⁻¹, 18,2±9,2 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ e 0,01±0,01 mgS-H₂S.L⁻¹. A partir dos resultados obtidos concluiu-se que o RAANA, seguido da desinfecção é uma alternativa viável para tratamento conjunto do esgoto sanitário e biogás.

Palavras-chave: Reator piloto, Ação oxidante-desinfetante, Zonas biológicas combinadas, Desnitrificação autotrófica, Separador de fases modificado, Tratamento do biogás

ABSTRACT

Freitas, B. O. Anaerobic-aerobic-nitrification-anoxic (AANAR) reactor with overlaid zones and effluent disinfection: Sewage treatment for organic matter, nitrogen, sulfide and microorganisms removal. 2020. 203p Tese – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

The present research studied the wastewater treatment by an Anaerobic-Aerobic-Nitrification-Anoxic (AANAR) Reactor with overlaid zones, followed by disinfection/oxidation process using chlorine or peracetic acid. This research aimed to assess the removal of organic matter, nitrogen, hydrogen sulfide and indicator bacteria by the proposed treatment process. The AANAR was projected with a volume of 364L and was operated with flow of 20 L.h⁻¹ and 25L.h⁻¹ which resulted in hydraulic retention times (HRT) of 18.19h and 14.55h. The AANAR was operated in three different phases: (i) Wastewater flow of 20 L.h⁻¹ using ethanol supplementation to the denitrification process and no biogas recirculation on the anoxic zone; (ii) Wastewater flow of 25L.h⁻¹ using ethanol supplementation to the denitrification process and biogas recirculation on the anoxic zone and (iii) Wastewater flow of 25L.h⁻¹ with biogas recirculation on the anoxic zone and no ethanol supplementation. The oxidation/disinfection process was carried out in batch tests using different disinfectant doses (5, 10 and, 15mg.L⁻¹) and contact times (5, 10 and, 15 min). The volumetric organic load removal was 0.5±0.1 kgtCOD.m⁻³.d⁻¹ for phase 1, 0.4±0.1 kgtCOD.m⁻³.d⁻¹ for phase 2, and 0.6±0.1 kgtCOD.m⁻³.d⁻¹ for phase 3. The COD removals were 91.6±3.3, 86.5±4.0, and 89.8±2.6% for the phase 1, 2, and 3, respectively. The surface nitrogen load removals in the aerobic zone were 0.7±0.2 gN.m⁻².d⁻¹ for phase 1, 0.9±0.2 gN.m⁻².d⁻¹ for phase 2 and, 0.9±0.2 gN.m⁻².d⁻¹ for phase 3. The nitrogen load removals in the anoxic zone were 0.3±0.2 gN.m⁻².d⁻¹ for phase 1, 0.9±0.2 gN.m⁻².d⁻¹ for phase 2 and, 0.9±0.2 gN.m⁻².d⁻¹ for phase 3. The global nitrogen removals were 49.4±14.1, 52.1 ± 8.1 and, 31.4±5.7 % for the phase 1, 2, and 3, respectively. The hydrogen sulfide removals in the aerobic zone were 99.6±0.5% for phase 1, 99.65±0.1% for phase 2, and 99.79±0.2% for phase 3. The hydrogen sulfide removals in the anoxic zone due to the biogas treatment were 88.9±7.2% for phase 1, 96.6±1.9% for phase 2, and 96.2±3.0% for phase 3. The best results using peracetic acid were 4.3 log for *E. coli* and 3.3 log for total coliform in the batch tests and, 3.3 log for *E. coli* and 3.5 log for total coliform in the continuous flow tests. The best results using chlorine were 4.7 log for *E. coli* and 4.7 log for total coliform in the batch tests and 2.5 log for *E. coli* and 2.7 log for total coliform in the continuous flow tests. The number of microorganisms using peracetic acid were 1.0x10¹ and 2.7x10² (CFU/100mL) for *E. coli* and total coliform in the batch tests and, 1.0x10² and 3.0x10² (CFU/100mL) for *E. coli* and total coliform in the continuous flow tests. The number of microorganisms using chlorine were 4.5x10⁰ and 2.6x10² (CFU/100mL) for *E. coli* and total coliform in the batch tests and, 6.0x10¹ and 1.0x10³ (CFU/100mL) for *E. coli* and total coliform in the continuous flow tests. The best results for sulfide removal were 79.4 and 85.9 % for peracetic acid and chlorine, respectively. The mean effluent quality was 103±59 mgCOD.L⁻¹, 18.2±9.2 mgNH₄⁺-N.L⁻¹ and 0.01±0.01 mgH₂S-S.L⁻¹. These results proved that the AANAR followed by disinfection (APA or chlorine) is an alternative for domestic wastewater and biogas treatment.

Keywords: Pilot-scale reactor. Oxidizing-disinfection action. Combined biological zones. Autotrophic denitrification. Modified phase separator. Biogas treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Proposta para tratamento das emissões gasosas com sulfeto de hidrogênio no processo de lodo ativado, (a) Soprador de ar e sulfeto, (b) Difusores de ar no fundo do reator biológico, (c) Flocos de lodo ativado e (d) Bolhas de ar tratado.	43
Figura 2 – Vias biológicas para conversão do nitrogênio.	44
Figura 3 – Perspectiva e corte transversal do reator aeróbio de bancada (dimensões em metro).	54
Figura 4 – Instalação experimental do sistema MBBR em escala de bancada: (1) Reatores MBBR montados em paralelo, (2) Sopradores, (3) Rotômetros e (4) Bombas dosadoras de diafragma.	54
Figura 5 – Meios suporte avaliados nos reatores MBBR em escala de bancada, da esquerda para direita, K1 Anox Kaldnes, tubo corrugado e flocos de PEAD.	55
Figura 6 – Meios suporte plásticos para MBBR.	56
Figura 7 – Representação do material utilizado para confecção dos flocos de PEAD.	57
Figura 8 – (a) Célula respirométrica com microsensor e flocos de PEAD, (b) Esquema: 1– Microsensor de OD, 2- Mangueira de silicone para encaixe do microsensor, 3- Placas de vidro, 4- Anéis de borracha e 5- Extravasador de esgoto.	59
Figura 9 – Esquema do RAANA piloto.	62
Figura 10 - Partes do RAANA piloto confeccionadas em plástico reforçado com fibra de vidro: 1- Zona anaeróbia, 2- Zona aeróbia, 3- Zona nitrificante e 4- Zona anóxica.	64
Figura 11 – Separador de fases modificado 2: 1- Tubo sonda da zona aeróbia e nitrificante, 2- Separador de fases modificado, 3- Luva de correr para o tubo sonda da zona anaeróbia, 4- Defletor de gás e 5- Orifícios com diâmetro de 10 mm para passagem do esgoto da zona nitrificante para zona anóxica.	65
Figura 12 – Montagem do RAANA piloto: 1- Sistema de coleta de efluente tratado, 2-Vista superior da zona anóxica sem tampa e sem meios suporte, 3- Montagem do tubo sonda no separador de fases modificado e 4- Início da montagem do mezanino.	65
Figura 13 – Instalação de bombeamento e medição do biogás do RAANA piloto: 1- Quadro de comando elétrico, 2- Bomba dosadora, 3- Medidor de vazão de biogás Ritter e 4- Inversor de frequência da bomba dosadora.	66
Figura 14 – Inspeção em acrílico instalada na lateral do RAANA piloto para verificar a produção de biogás.	66

Figura 15 – Parte do sistema de aeração: 1- Rotâmetros para controle da vazão de ar e 2- Removedores de umidade.....	67
Figura 16 - Difusores: 1- Difusor de ar da zona aeróbia, 2- Difusor de ar da zona nitrificante e 3– Difusor do biogás recirculado na zona anóxica.....	67
Figura 17 – Meios suporte utilizados no RAANA piloto: 1- Meios suporte PZE500 e 2- Meios suporte Biobob®.....	68
Figura 18 – Sistema de recirculação do biogás na zona anóxica: (a) Vasilhame de plástico hermeticamente fechado, (b) Rotâmetro para aferição da vazão de recirculação e (c) Compressor instalado dentro do vasilhame.....	69
Figura 19 – Montagem do RAANA piloto: (a) Início da montagem: 1– Zona anaeróbia, 2– Zona aeróbia, 3– Zona nitrificante e 4- Zona anóxica; (b) Reator montado no mezanino; (c) Destaque para o meio suporte Biobob® na zona anaeróbia e (d) Reator pintado na cor preta para evitar crescimento de algas.....	70
Figura 20 – (1) Distribuidor da água residuária bruta, (2) Amostradores de lodo do reator UASB do frigorífico Ideal, (3) Coleta de lodo anaeróbio, (4) Ponto de lançamento de lodo no RAANA piloto e (5) Lodo na zona anaeróbia do RAANA piloto.	71
Figura 21 - Posição dos tubos sonda nas zonas biológicas para medição da concentração de oxigênio dissolvido e valor do pH: (a) sonda da zona anaeróbia, (c) sonda da zona aeróbia-nitrificante e (c) sonda da zona anóxica.	72
Figura 22 - (a) Vista superior do reator: 1- Tampa do RAANA piloto, 2- Tubo sonda anaeróbio, 3– Tubo sonda aeróbio, 4– Tubo sonda anóxico, 5– Sucção para recirculação do biogás na zona anóxica, 6– Saída do biogás tratado e 7– Ponto de coleta do biogás tratado; (b) 1- Tubo sonda aeróbio fixado no separador de fases modificado e 2- Luva de correr para instalação do tubo sonda da zona anaeróbia.	73
Figura 23 – Sequência dos procedimentos para coleta e análise do biogás.	74
Figura 24 - Medidor de vazão do biogás coletado na zona anaeróbia do RAANA piloto.	76
Figura 25 - Jartest preparado para um ciclo de testes em escala de bancada: 1- Amostras, 2- Branco e 3- Água para equilibrar o equipamento.....	79
Figura 26 - Sistema para ensaios de desinfecção e oxidação por fluxo contínuo em escala piloto.	80
Figura 27 - Variação da alcalinidade, pH e CID no afluente e efluente dos reatores.....	89
Figura 28 – (a) Variação temporal da DQO afluente e efluente e (b) desempenhos dos reatores R1, R2 e R3.	90
Figura 29 – Respirograma: (a) ensaio em branco, (b) ensaio dos diferentes meios suporte.	92

Figura 30 – Desempenho global do RAANA piloto e eficiência de remoção de matéria orgânica expressa como DQO.	95
Figura 31 – Variação da vazão de biogás.	96
Figura 32 – Variação da DQO total e remoção da matéria orgânica (na forma de DQOt) nas diferentes fases de monitoramento.....	103
Figura 33 - Variação da DQO filtrada e remoção da matéria orgânica (na forma de DQOf) nas diferentes fases do monitoramento.	104
Figura 34 – Variação da DQO no afluente, efluente e remoção global da matéria orgânica no RAANA piloto nas diferentes fases de monitoramento.....	105
Figura 35 –Variação da concentração de Sólidos Totais nos diferentes pontos de monitoramento do RAANA piloto, (a) Fase 1, (b) Fase 2 e (c) Fase 3.....	106
Figura 36 – Variação da concentração de Sólidos em Suspensão Totais nos diferentes pontos de monitoramento do RAANA piloto: (a) Fase 1, (b) Fase 2 e (c) Fase 3.	109
Figura 37 – Concentrações e remoções de carbono orgânico dissolvido nos pontos de monitoramento do RAANA piloto nas três etapas do estudo.	112
Figura 38 – (a) Variação da concentração de nitrogênio amoniacal e (b) taxa de oxidação no RAANA piloto nas diferentes fases do monitoramento.....	121
Figura 39 – Disponibilidade de alcalinidade a bicarbonato no efluente da zona anaeróbia e demanda teórica para oxidação completa do nitrogênio amoniacal.	123
Figura 40 – Variação da concentração de nitrogênio na forma de nitrito.....	131
Figura 41 – Variação da concentração de nitrogênio na forma de nitrato.....	133
Figura 42 – Concentração média de enxofre (enxofre medido como sulfeto + sulfato) nas zonas biológicas, nas diferentes fases do experimento: (a) Fase 1, (b) Fase 2 e (c) Fase 3.....	138
Figura 43 – Concentrações de sulfeto dissolvido nos diferentes pontos do RAANA piloto durante as fases de monitoramento.	141
Figura 44 – Concentrações de sulfato nos diferentes pontos do RAANA piloto durante as diferentes fases de monitoramento.....	142
Figura 45 – Distribuição das concentrações de enxofre (sulfato + sulfeto) nos diferentes pontos do RAANA piloto durante as fases de monitoramento: (a) Fase 1, (b) Fase 2 e (c) Fase 3. .	143
Figura 46 – Variação da alcalinidade nos diferentes pontos do RAANA piloto:	145
Figura 47 – Variação do pH no esgoto bruto e nas diferentes zonas biológicas do RAANA piloto:	146
Figura 48 – Vazão de biogás no RAANA piloto durante o período experimental.	150
Figura 49 – Variação da temperatura do biogás da zona anaeróbia.....	150

Figura 50 – Volume acumulado de biogás.	151
Figura 51 – Variação da alcalinidade na zona anóxica do RAANA piloto: (a) Fase 1, (b) Fase 2 e (c) Fase 3.....	153
Figura 52 – Registro do nível/pressão do esgoto nos diferentes pontos de monitoramento do RAANA piloto.....	155
Figura 53 – Perfil da concentração de oxigênio dissolvido e valores de pH em diferentes alturas do RAANA piloto (dia 6).	157
Figura 54 – Perfil da concentração de oxigênio dissolvido e valores de pH em diferentes alturas do RAANA piloto – Fase 1: (a) dia 104 e (b) dia 154.....	159
Figura 55 – Perfil da concentração de oxigênio dissolvido e valores de pH em diferentes alturas do RAANA piloto – Fase 2: (a) dia 251 e (b) dia 300.....	160
Figura 56 – Perfil da concentração de oxigênio dissolvido e valores de pH em diferentes alturas do RAANA piloto – Fase 3: (a) dia 328 e (b) dia 349.....	161
Figura 57 – Ensaios de desinfecção em batelada e fluxo contínuo com APA no efluente do RAANA piloto: (a) log de remoção para 5 min, (b) log de remoção para 10 min e (c) log de remoção para 15 min.	166
Figura 58 – Ensaios de desinfecção em batelada e fluxo contínuo com cloro no efluente do RAANA piloto: (a) log de remoção para 5 min, (b) log de remoção para 10 min e (c) log de remoção para 15 min.	167
Figura 59 – Residual de cloro na forma livre e combinado nos ensaios de desinfecção no efluente do RAANA piloto: (a) Ensaios em batelada e (b) Ensaios em fluxo contínuo.	171
Figura 60 – Avaliação da persistência dos oxidantes: (a) Concentrações de APA e (b) Concentrações de cloro.....	172
Figura 61 - Efeito dos desinfetantes (APA e cloro), dose e tempo de contato na remoção de sulfeto: (a) Ensaios em batelada com efluente do RAANA piloto, (b) Ensaios em fluxo contínuo com efluente do RAANA piloto, (c) Ensaios em batelada com efluente do UASB e (d) Ensaios em fluxo contínuo com efluente do UASB.	174
Figura 62 – Matéria orgânica analisada como carbono orgânico dissolvido: (a) Tratamentos em batelada e (b) Tratamentos em fluxo contínuo.	179
Figura 63 – Desmontagem da sucção para limpeza, 1 – Tubo de sucção de esgoto bruto e 2 – Emaranhado de materiais fibrosos que impediam o fluxo de esgoto.	201
Figura 64 – Separador de fases modificado 2 (entre a zona aeróbia e zona anóxica): (a) Antes do reparo e (b) Depois do reparo com defletor maior, tubo de 100 mm prolongado e diminuição de duas sequências de orifícios.....	202

Figura 65 – Imagem interna da parede da zona anóxica do reator impregnada com microalgas.
..... 203

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Compostos odoríferos associados com o gerenciamento de efluentes, limiar e odor característico.	41
Tabela 2 – Resultados de pesquisas usando ácido peracético na desinfecção de efluentes.	52
Tabela 3 – Índice de vazios para os meios suporte utilizados nos reatores MBBR em escala de bancada.	58
Tabela 4 – Informações gerais das zonas biológicas do RAANA piloto.	61
Tabela 5 – Características gerais dos meios suportes Biobob [®] e PZE500.	61
Tabela 6 - Características e informações gerais do RAANA piloto.	63
Tabela 7 – Variáveis monitoradas, frequência de análise, métodos e referências.	81
Tabela 8 – Resumo estatístico da caracterização geral do esgoto sanitário bruto.	87
Tabela 9 – Comparação da remoção de matéria orgânica em reatores MBBR com diferentes TDH, enchimento do meio suporte, DQO afluente, volume de reator, área do meio suporte e material de fabricação.	91
Tabela 10 – Concentrações de DQO total nas diferentes zonas biológicas do RAANA piloto.	94
Tabela 11 - Dados de DQO filtrada nas diferentes zonas biológicas do RAANA piloto.	94
Tabela 12 - Monitoramento do sulfeto de hidrogênio na zona anóxica do RAANA piloto. ...	96
Tabela 13 – Concentrações de nitrogênio amoniacal nas diferentes zonas biológicas.	97
Tabela 14 – Concentração média e desvio padrão para nitrogênio amoniacal, nitrato, pH e alcalinidade nas zonas aeróbia e nitrificante do RAANA piloto.	98
Tabela 15 – Concentração média e desvio padrão para Nitrogênio Total nas diferentes zonas do RAANA piloto.	99
Tabela 16 – Resumo das diferentes fases de monitoramento do RAANA piloto.	99
Tabela 17 – Resumo estatístico para DQO total e DQO filtrada nos diferentes pontos de monitoramento.	100
Tabela 18 – Resumo estatístico da eficiência global para remoção de DQO no RAANA piloto nas diferentes fases operacionais.	101
Tabela 19 – Resumo estatístico do desempenho do RAANA piloto em termos de remoção de Sólidos Totais nas diferentes fases operacionais.	108
Tabela 20 - Resumo estatístico do desempenho do RAANA piloto em termos de remoção de Sólidos em Suspensão Totais nas diferentes fases operacionais.	110

Tabela 21 – Resumo da estatística descritiva para concentração do carbono orgânico dissolvido nas diferentes fases da operação do RAANA piloto.	111
Tabela 22 – Resumo estatístico da COV aplicada e COV removida em cada zona biológica e diferentes fases do monitoramento.	114
Tabela 23 – Resumo estatístico da COS aplicada e COS removida em cada zona biológica nas diferentes fases do monitoramento.	115
Tabela 24 – Estatística descritiva para NTK e N-amoniacal nos diferentes pontos de monitoramento nas três fases de operação do RAANA piloto.	118
Tabela 25 - Estatística descritiva para nitrito e nitrato nos diferentes pontos de monitoramento nas três fases de operação do RAANA piloto.	119
Tabela 26 – Estatística descritiva para nitrogênio total nas três fases de operação do RAANA piloto.	119
Tabela 27 – Resumo estatístico para remoção de nitrogênio no RAANA piloto.	120
Tabela 28 – Resumo estatístico para as cargas de nitrogênio aplicada e removida nas zonas aeróbia, nitrificante e anóxica nas diferentes fases do experimento.	125
Tabela 29 – Avaliação da nitrificação e desnitrificação simultâneas na zona aeróbia.	128
Tabela 30 – Resumo estatístico das concentrações de sulfeto, sulfato e enxofre total nos diferentes pontos de monitoramento do RAANA piloto.	136
Tabela 31 – Estimativa da remoção de matéria orgânica via metanogênese-sulfetogênese na zona anaeróbia do RAANA piloto.	137
Tabela 32 – Concentrações de sulfeto no biogás bruto e tratado nas três fases de monitoramento e estatística descritiva.	152
Tabela 33 – Comparação entre diferentes estudos com reatores com zonas biológicas combinadas	163
Tabela 34 – Características do esgoto bruto, efluente do RAANA piloto e do reator UASB	164
Tabela 35 – Residual de microrganismos nos ensaios de desinfecção com APA.	168
Tabela 36 – Residual de microrganismos nos ensaios de desinfecção com cloro.	169
Tabela 37 – Concentrações residuais e demandas exercidas de ácido peracético (APA) para as diferentes doses e tempos de contato nos ensaios em batelada e fluxo contínuo.	170
Tabela 38 – Concentrações residuais e demandas exercidas de cloro total para as diferentes doses e diferentes tempos de contato nos os ensaios em batelada e fluxo contínuo com efluente do RAANA piloto.	170
Tabela 39 – Ensaios para remoção de sulfeto no efluente do RAANA piloto.	175
Tabela 40 – Ensaios para remoção de sulfeto no efluente do reator UASB.	176

Tabela 41 – Concentração de carbono orgânico dissolvido nos diferentes tratamentos com APA e cloro nos ensaios em batelada e fluxo contínuo.....	178
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	-	Análise de variância
APA	-	Ácido peracético
BOA	-	Bactérias oxidadoras de amônia
BON	-	Bactérias oxidadoras de nitrito
CAPEX	-	Capital expenditure
CNS	-	Carga Nitrogenada Superficial
CNTP	-	Condições normais de temperatura e pressão
CONAMA	-	Conselho nacional do meio ambiente
COS	-	Carga orgânica superficial
COV	-	Carga orgânica volumétrica
CSB	-	<i>Colourless sulfur bacteria</i>
DQO	-	Demanda química de oxigênio
EPA	-	Environmental protection agency
ER (%)	-	Eficiência de remoção
ETE	-	Estação de tratamento de esgoto
FBAS	-	Filtro biológico aerado submerso
FBAS	-	Filtro biológico aerado submerso
MBBR	-	Moving bed biofilm reactor
mca	-	Metro de coluna água
NDS	-	Nitrificação e desnitrificação simultâneas
OD	-	Oxigênio dissolvido
OPEX	-	Operational Expendure
PEAD	-	Polietileno de alta densidade
POA	-	Processo oxidativo avançado
PRFV	-	Plástico reforçado com fibra de vidro
PVC	-	Cloreto de polivinila
RAANA	-	Reator anaeróbio, aeróbio, nitrificante, anóxico
TDH	-	Tempo de detenção hidráulico
UASB	-	Upflow anaerobis sludge blanket

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	31
2. OBJETIVO.....	35
2.1. Objetivo Geral.....	35
2.2. Objetivos Específicos	35
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
3.1. Visão geral do tratamento de esgoto por processo biológico e controle de odor 37	
3.2. Compostos odoríferos e controle de odor	40
3.2.1. Tipos de odores	40
3.2.2. Controle de odor.....	41
3.3. Remoção do nitrogênio via processo biológico	44
3.3.1. Utilização de metano para desnitrificação	46
3.3.2. Utilização compostos reduzidos de enxofre para desnitrificação	47
3.4. Desinfecção de esgoto sanitário.....	49
3.4.1. Inativação de microrganismos presentes no esgoto sanitário	49
3.4.2. Ácido peracético como desinfetante de esgoto sanitário	50
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	53
4.1. Estrutura do experimento	53
4.2. Avaliação de diferentes meios suporte para MBBR em escala de bancada	53
4.2.1. Características do reator MBBR aeróbio de bancada	53
4.2.2. Confeção do material suporte para os MBBRs em escala de bancada.....	56
4.2.3. Estimativa do índice de vazios dos meios suporte	57
4.2.4. Avaliação respirométrica do biofilme com microsensor de OD.	58
4.2.5. Cálculos e definições	59
4.3. Instalação e monitoramento do RAANA piloto	60
4.3.1. Reator biológico RAANA piloto: aspectos gerais	60

4.3.2.	Procedimentos para montagem do RAANA piloto	64
4.3.3.	Inóculo para zona anaeróbia.....	70
4.3.4.	Monitoramento do pH e das concentrações de OD no perfil do RAANA piloto. 71	
4.3.5.	Monitoramento da vazão e das características do biogás.....	74
4.3.6.	Monitoramento da perda de carga no RAANA piloto.....	76
4.3.7.	Avaliação da desnitrificação com etanol e com o biogás gerado na zona anaeróbia. 76	
4.4.	Avaliação da dupla ação dos oxidantes ácido peracético e cloro: oxidação de matéria orgânica, compostos reduzidos de enxofre e inativação de microrganismos indicadores	78
4.4.1.	Avaliação dos oxidantes por meio de ensaios em batelada.....	78
4.4.2.	Avaliação dos oxidantes em sistema de fluxo contínuo.....	79
4.5.	Procedimento experimental e definições	81
4.5.1.	Monitoramento do RAANA piloto, desinfecção e oxidação.....	81
4.5.2.	Cálculos e definições	82
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.1.	Caracterização físico-química do esgoto sanitário	87
5.2.	Avaliação dos meios suporte para MBBR em escala de bancada.....	88
5.2.1.	Remoção da matéria orgânica e nitrificação.....	88
5.2.2.	Avaliação da atividade do biofilme via célula respirométrica	92
5.3.	Operação do RAANA piloto: Partida e adaptação	93
5.3.1.	Remoção de matéria orgânica nas diferentes zonas biológicas do RAANA piloto 94	
5.3.2.	Geração e tratamento do biogás.....	95
5.3.3.	Conversão biológica do nitrogênio no RAANA piloto	97
5.4.	Desempenho do RAANA piloto: Remoção de matéria orgânica.....	99
5.4.1.	Desempenho do RAANA piloto na remoção da matéria orgânica.....	100

5.5. Desempenho do RAANA piloto: Remoção de nitrogênio.....	117
5.5.1. Variação das concentrações das diferentes formas de nitrogênio.....	117
5.5.2. Remoção de nitrogênio	119
5.5.3. Avaliação das cargas superficiais de nitrogênio	124
5.5.4. Avaliação do processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas na zona aeróbia	126
5.5.5. Concentrações de nitrito e nitrato	131
5.6. Desempenho do RAANA piloto: Remoção do sulfeto de hidrogênio	135
5.6.1. Remoção do sulfeto de hidrogênio.....	135
5.6.2. Variação temporal do sulfeto e sulfato	140
5.6.3. Integração dos ciclos do nitrogênio e enxofre e os efeitos na alcalinidade e pH	143
5.6.4. Geração e tratamento do biogás	149
5.7. Monitoramento da perda de carga no RAANA piloto.....	155
5.8. Perfil da concentração de oxigênio dissolvido e pH nas diferentes zonas biológicas do RAANA piloto.	156
5.8.1. Perfil da concentração de oxigênio dissolvido e pH na etapa de adaptação. ...	156
5.8.2. Perfil da concentração de oxigênio dissolvido e pH: Fase 1.....	158
5.8.3. Perfis da concentração de oxigênio dissolvido e pH: Fase 2	160
5.8.4. Perfil da concentração de oxigênio dissolvido e pH: Fase 3.....	161
5.9. Análise geral do RAANA piloto.....	162
5.10. Desempenho do sistema de desinfecção e oxidação.....	164
5.10.1. Desinfecção com aplicação de ácido peracético e cloro	164
5.10.2. Avaliação da persistência do ácido peracético e cloro e no esgoto sanitário desinfetado	172
5.10.3. Remoção de compostos odoríferos.....	173
5.10.4. Variação da matéria orgânica no efluente por aplicação de ácido peracético e cloro	177

6. CONCLUSÕES.....	181
7. RECOMENDAÇÕES.....	183
REFERÊNCIAS	185
APÊNDICE A – DIFICULDADES E OCORRÊNCIAS GERAIS.....	201
Registros durante o desenvolvimento do trabalho.	201

1. INTRODUÇÃO

De acordo com o último diagnóstico dos serviços de água e esgoto, publicado em 2018, pelo Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento (SNIS, 2018), o índice de coleta de esgoto do Brasil é 53,2 %, com 74,5 % dessa parcela tratados. No entanto, a estimativa é que menos da metade do total de esgoto gerado tem algum tipo de tratamento, índice de 46,3 %.

O Brasil é um país em desenvolvimento, o que demanda pesquisas científicas para tratamento de esgoto sanitário que visem a aplicação de tecnologias sustentáveis em termos sociais, técnico-ambiental e de baixo custo, para melhorar os índices de tratamento de esgoto.

De acordo com Chernicharo et al. (2018), o Brasil detém o maior número de reatores anaeróbios do tipo UASB no mundo, considerando a aplicação da tecnologia para tratamento de esgoto sanitário. A disseminação ocorreu com a intenção de promover o tratamento de esgoto sanitário com tecnologias de baixo custo de implantação (CAPEX) e de operação (OPEX), que segundo os autores pode variar entre 20 e 50 %, e pode superar os 50 %, respectivamente.

Embora o tratamento anaeróbio de esgoto sanitário em reator UASB seja disseminado no Brasil, por causa da temperatura favorável, bem como das vantagens econômicas e técnicas, tais como elevada concentração de biomassa ativa, 40 g.L⁻¹ (LEW et al., 2004), idade do lodo superior a 30 dias, descarte de lodo estabilizado, menor consumo de energia (CHERNICHARO et al., 2018), entre outras vantagens, é consenso que o processo possui limitações, por exemplo, o reator dificilmente atende o parâmetro vigente no Brasil para lançamento de matéria orgânica no corpo receptor (120 mgDBO.L⁻¹) (Conama 430, 2011), não pode ser o único processo biológico quando é necessário remover o nitrogênio amoniacal e o sulfeto de hidrogênio gerado está associado aos problemas de corrosão e mau odor (KRAYZELOVA et al., 2014). Além disso, segundo Silva et al. (2015), o tratamento de esgoto por processo anaeróbio gera efluente que deve passar por desinfecção para obter efluente final com boa qualidade e sustentável para descarga no ambiente.

O tratamento biológico adequado do esgoto sanitário pode ser realizado com associação de processos biológicos em sequência. O reator UASB seguido por lodo ativado é um arranjo representante deste tipo de solução (CHERNICHARO et al., 2018). Na literatura encontra-se outras combinações interessantes, que podem ser formadas por zonas biológicas com arranjos sequenciais ou sobrepostas. Essas combinações visam o desenvolvimento de tecnologias capazes de efetuar o pós-tratamento do efluente anaeróbio ou o tratamento a nível

mais avançado em único reator com diferentes zonas biológicas, que podem promover a remoção de matéria orgânica, nitrificação e desnitrificação simultâneas, desnitrificação autotrófica, desnitrificação mixotrófica, utilização de biogás para desnitrificação, entre outros.

Os biorreatores para integração desses processos geralmente possuem biomassa aderida a meio suporte, que possibilita a permanência de grande quantidade de microrganismos dentro dos reatores, inclusive os de crescimento lento (SOUZA e FORESTI, 2013; PANTOJA FILHO et al., 2014; GOGINA e GULSHIN, 2016; SOUZA et al., 2018; CHRISTIANSON et al., 2015; NETTO e ZAIAT, 2012; GUERRERO e ZAIAT, 2018; FREITAS et al., 2017; LEYVA-DÍAZ et al., 2016; CHAN et al., 2009). A combinação de processos biológicos também pode ser aplicada visando tratar subprodutos gasosos das estações de tratamento de esgoto, como o sulfeto de hidrogênio e metano (CHINALIA et al., 2012; ZHANG et al., 2005).

Os reatores com biomassa aderida e zonas biológicas sobrepostas também podem apresentar problemas, neste caso, geralmente são decorrentes da separação ineficiente das zonas biológicas, o que pode favorecer a difusão excessiva do oxigênio dissolvido para zonas anaeróbia e anóxica (DEL POZO e DIEZ, 2005).

Mendonça (2004) avaliou um reator em escala plena de leito expandido com zonas anaeróbia e aeróbia sobrepostas e verificou que ocorreu mistura entre as zonas biológicas, que dificultou o estabelecimento de zonas separadas. Rezaee et al. (2005) operaram um reator com zona anaeróbia e aeróbia sobrepostas e verificaram bom desempenho do reator em termos de remoção de matéria orgânica. Porém, o estabelecimento do processo anaeróbio foi prejudicado por difusão de oxigênio dissolvido, que foi medido até na base da zona anaeróbia. No entanto, a separação de zonas biológicas sobrepostas pode ser eficiente com implantação de defletores (ZHANG et al., 2005; DÍEZ-MONTERO et al., 2015).

Com a intensão de melhorar a interação dos diferentes processos biológicos, a combinação dos processos ainda pode ser explorada, principalmente quando se trata de melhorar a configuração dos sistemas de tratamento. Observa-se que há uma lacuna de conhecimento sobre configurações de reatores com zonas biológicas sobrepostas, sem mistura entre si, que permitam a remoção de matéria orgânica, nitrogênio, sulfeto dissolvido, bem como o tratamento conjunto do biogás.

Neste sentido, foi proposta uma nova configuração de reator com biofilme, fluxo contínuo ascendente, sem recirculação de frações líquidas, com zonas biológicas sobrepostas e separadas fisicamente por separadores de fases modificados, denominado Reator Anaeróbio-Aeróbio-Nitrificante-Anóxico (RAANA), seguido da aplicação do ácido peracético e cloro.

A hipótese desta pesquisa é que há possibilidade de remoção da matéria orgânica, nitrogênio, compostos reduzidos de enxofre dissolvido e tratamento do biogás utilizando um reator biológico. Em sequência o efluente do reator foi submetido a ensaios com ácido peracético e cloro para avaliar a possibilidade de dupla ação dos produtos químicos na desinfecção e remoção de compostos odoríferos presentes no efluente do RAANA piloto.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

O objetivo desta pesquisa foi avaliar um reator biológico piloto com zonas anaeróbia, aeróbia, nitrificante e anóxica sobrepostas com fluxo ascendente e sem recirculação da fase líquida, denominado RAANA, associado a desinfecção/desodorização visando tratar o esgoto sanitário ao nível terciário.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a remoção de matéria orgânica,
- Avaliar a remoção do nitrogênio e sulfeto de hidrogênio,
- Avaliar a desnitrificação com uso do biogás,
- Avaliar a efetividade dos separadores de fases modificados,
- Avaliar a ação do ácido peracético e cloro na inativação de microrganismos indicadores e oxidação de sulfeto de hidrogênio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Visão geral do tratamento de esgoto por processo biológico e controle de odor

Atualmente várias tecnologias estão disponíveis para efetuar o tratamento de esgoto sanitário. As opções são combinações dos sistemas de gradeamento, peneiramento, decantação, processos biológicos, oxidação, desinfecção, dentre outras operações físicas e processos físico-químicos.

Destacando o tratamento biológico de esgoto sanitário, o processo aeróbio é aplicado há vários anos e teve muitas contribuições desde os estudos pioneiros de Arden e Lockett em 1914, e ainda tem o processo de lodo ativado como o maior representante que, dependendo da configuração, possibilita a remoção de matéria orgânica e nutrientes.

A partir da década de 1980, os reatores anaeróbios passaram a ganhar espaço entre as opções para tratamento de esgoto sanitário (CHERNICHARO et al., 2018). Este tipo de reator aplicado ao tratamento de esgoto sanitário é utilizado por diversas Companhias Estaduais de Saneamento do Brasil, bem como por vários Serviços Autônomos de Água e Esgoto em diversos municípios, fato que se deve aos avanços contínuos no âmbito acadêmico, que foram aos poucos colocados em prática.

Entre as principais vantagens do processo anaeróbio, as que mais se destacam na literatura, são: baixo consumo de energia, menor produção de lodo de excesso, que ainda apresenta a vantagem de ser um lodo estabilizado, baixa demanda de área, aplicabilidade para pequena e grande escala (LOBATO et al., 2018). Porém, este processo também possui algumas desvantagens, tais como: remoção insatisfatória de nitrogênio, fósforo, organismos patogênicos, que usualmente não atende aos padrões de emissão do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 430, 2011), partida lenta quando não há inoculação, geração de odores desagradáveis e necessidade de pós-tratamento (CHERNICHARO, 2007).

Com o intuito de tratar os efluentes anaeróbios, outros reatores representantes do processo aeróbio vêm sendo aplicados com sucesso, dentre eles, o filtro biológico percolador, filtro biológico aerado submerso (FBAS), biofiltro aerado submerso e o *moving bed biofilm reactor* (MBBR). Este último tem ganhado espaço para tratamento de esgoto sanitário, por causa dos estudos que demonstraram aumento da capacidade de tratamento em estações modificadas para MBBR, partida acelerada, remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogênio e desnitrificação autotrófica (MAO et al., 2017; ZINATIZADEH; GHAYTOOLI,

2015; FENG SU et al., 2016). Além desses trabalhos, outros estudos demonstraram bons resultados no tratamento de águas residuárias usando meio suporte de gargalo, tampa de garrafas PET, anéis de Pall, Biobob® e polietileno de alta densidade (PEAD) (GIUSTINA; MIRANDA; MONTEGGIA, 2010; SOUZA, 2011; ARAUJO, 2013).

No que se refere às pesquisas mais recentes relacionadas ao tratamento de esgoto sanitário, nos últimos anos há muitas propostas visando a combinação dos processos existentes, com uso de biomassa aderida em meio suporte, com a intenção de aprimorá-los e unir o que cada tecnologia tem de melhor.

As combinações de reatores têm como objetivo principal gerar efluente que atenda a legislação vigente em termos de remoção de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo, diminuição do odor desagradável do efluente líquido e gasoso, bem como a sua desinfecção. Seguem alguns exemplos: reator com biofilme aplicado ao polimento do efluente anaeróbio (OLIVEIRA, 2012); desinfecção de efluente com ácido per fórmico e ácido peracético (CHHETRI et al., 2014); reator com zonas anaeróbia-anóxica-aeróbia sobrepostas (HA; ONG, 2007); reatores em série e zonas sobrepostas (SOUZA, 2011); uso de sulfeto para viabilizar a desnitrificação autotrófica (MORAES; SOUZA; FORESTI, 2012); redução da geração de lodo por meio da inserção de meio suporte no reator aeróbio (ARAUJO JUNIOR et al., 2013) e nitrificação em biofiltro de três estágios com curto tempo de detenção hidráulico (TDH) (RYU et al., 2014).

Mesmo apresentando vantagens, os reatores com biomassa aderida e com zonas sobrepostas podem apresentar problemas durante o funcionamento. Rezaee et al. (2005), monitorando um reator anaeróbio-aeróbio com biofilme e fluxo contínuo, verificaram a presença do oxigênio dissolvido (OD) na zona anaeróbia, interferindo na atividade biológica dos microrganismos. Os autores atribuíram o mau desempenho da digestão anaeróbia à mistura excessiva no reator, o que causou a difusão do OD para zona anaeróbia. Contrariando estes dados, Ha e Ong (2007) obtiveram bons resultados em termos de remoção de matéria orgânica (96 %) e nitrogênio (75 %), no monitoramento de um reator biológico de fluxo ascendente com zonas anaeróbia-anóxica-aeróbia sobrepostas. Os autores não reportaram problemas de mistura entre as fases do reator, mas a partir do perfil de potencial redox observou-se que as zonas do reator aparentemente mantiveram-se sem mistura entre si. Verifica-se que não há consenso entre os dados da literatura. Porém, há possibilidade de mistura entre as fases no reator por falta de barreira física entre os diferentes ambientes, o que pode prejudicar o funcionamento das zonas biológicas, dependendo do objetivo do tratamento, ou dos reatores por completo.

Outro possível problema associado aos reatores com biofilme é a colmatação do sistema. No caso dos filtros anaeróbios, a retenção dos sólidos nos interstícios do meio suporte

é fundamental para degradação da matéria orgânica. Então a capacidade do leito em acumular biomassa ativa e distribuir o fluxo uniformemente parece ser um fator muito importante para o funcionamento do reator, portanto, deve-se atentar para o índice de vazios e a uniformidade do material de enchimento. Segundo Metcalf & Eddy (2003), o MBBR possui meio suporte com elevado índice de vazios e elevada área superficial específica, aumentando significativamente a concentração de biomassa no reator, o potencial de remoção da matéria orgânica, da nitrificação e desnitrificação por unidade de volume, bem como diminui a possibilidade de obstrução do fluxo.

No que se refere ao tempo de monitoramento, vale ressaltar que é interessante que os reatores com meios suporte alternativos sejam avaliados em termos de desempenho por longos períodos, acima de um ano. Esse tempo permite monitorar as alterações das características do meio suporte, tais como: esmagamento, adesão de biomassa e degradação. Cruz et al. (2012) monitoraram um filtro anaeróbio, tratando esgoto sanitário sintético (500 mgDQO.L^{-1}), utilizando espuma de poliuretano (PU) como meio suporte. O filtro teve bom desempenho de 74,4 % em termos de remoção da DQO durante o período de monitoramento de 250 dias.

O uso de meio suporte alternativo não se restringe aos reatores anaeróbios. Araujo Jr. et al. (2013) avaliaram o uso do Biobob[®] em um reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo, tratando esgoto sanitário, visando a remoção de matéria orgânica e menor produção de lodo, sob diferentes tempos de detenção hidráulico. Segundo os autores, os reatores aeróbios com biomassa aderida podem ter a idade do lodo muito elevada, com crescimento celular limitando a quantidade de alimento disponível para os microrganismos. O desempenho global do sistema foi de 92 % para DQO, a produção celular observada no reator aeróbio foi de $Y_{\text{obs}} = 0,110 \text{ gSSV/gDQO}_{\text{removida}}$. A baixa produção de lodo foi associada à presença de vermes *Oligochaeta* que se alimentam de biomassa. Vale ressaltar que o reator foi monitorado por 201 dias sem interrupção, bem como não apresentou problemas de colmatação.

Outra demanda crescente relacionada ao tratamento de esgoto sanitário refere-se ao controle de odores emanados das Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), principalmente quando o tratamento ocorre por processo anaeróbio. O tratamento de esgoto em reator anaeróbio gera vários compostos odoríferos como gás sulfídrico, mercaptanas, amônia, aminas, indol, escatol, ácidos graxos voláteis, alcoóis, aldeídos, cetonas e ésteres. O mais preocupante é o sulfeto de hidrogênio, que é corrosivo, tóxico, tem odor desagradável e perceptível a partir de 0,3 ppm, o que facilmente ocorre nas proximidades das estações de tratamento de esgoto (TEIXEIRA et al., 2009).

O controle da emissão de odor em ETEs pode ocorrer por meio da aplicação de produtos químicos oxidantes, tais como: peróxido de hidrogênio, hipoclorito de cálcio, hipoclorito de sódio e cloro, que reagem com o sulfeto de hidrogênio, com desempenho superior a 90 % de remoção (HARTMANN et al., 2009).

Os produtos químicos citados também possuem ação desinfetante, surgindo uma perspectiva de aplicação visando a dupla ação no controle de odor e desinfecção de esgoto sanitário. Neste sentido o ácido peracético pode ser promissor para controlar odor e inativar microrganismos presentes no esgoto. O ácido peracético tem sido estudado para desinfecção de esgoto sanitário, por causa do potencial para agir como oxidante e desinfetante (KITIS, 2004). A forma comercial do ácido peracético é uma mistura em equilíbrio composta por ácido acético, ácido peracético, peróxido de hidrogênio e água. Como há presença de peróxido de hidrogênio na composição do ácido peracético é possível o efeito sinérgico tanto para desinfecção quanto para oxidação (FLORES et al., 2014).

3.2. Compostos odoríferos e controle de odor

A liberação potencial de compostos odorantes é uma das principais preocupações da população em relação a instalação de uma nova estação de tratamento de esgoto ou modificações em instalações existentes (METCALF & EDDY, 2016). O controle de odor tem se tornado uma entre as principais preocupações durante a fase de elaboração do projeto e operação das estações de tratamento de esgoto, principalmente com relação a aceitação pública dos sistemas de tratamento.

3.2.1. Tipos de odores

Os gases que afetam principalmente o olfato são denominados como “gases odoríferos” e geralmente transmitem uma sensação desagradável (TALAIEKHOZANI et al., 2016). Para os seres humanos, a importância de odores associados a baixas concentrações de substâncias está mais relacionada ao estresse psicológico causado do que qualquer dano a saúde, ou seja, odor é uma variável psicofísica complexa, não uma simples variável física ou química.

A emissão de odores é um dos problemas mais comuns relacionados a operação de lagoas de estabilização e chama cada vez mais a atenção devido às queixas sérias dos cidadãos

que habitam próximo a esses sistemas (ZHANG et al., 2013). Segundo Brandt et al. (2018), o reator UASB possui diversas vantagens. Porém, apresenta algumas limitações relacionadas às emissões de gases odoríferos que escapam da linha de coleta.

Alguns dos principais tipos de odores perceptíveis em estações de tratamento de esgoto são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Compostos odoríferos associados com o gerenciamento de efluentes, limiar e odor característico.

Composto odorífero	Limiar de odor (ppmv)	Odor característico
Amônia	46,8	Pungente, irritante
Cloro	0,314	Pungente, sufocante
Clorofenol	0,00018	Odor de medicamento
Crotil mercaptana	0,000029	Esguicho de gambá
Dimetil sulfeto	0,001	Repolho podre
Difenil sulfeto	0,0047	Desagradável
Etil mercaptana	0,00019	Repolho podre
Etil sulfeto	0,000025	Odor nauseante
Sulfeto de hidrogênio	0,00047	Ovo podre
Indol	0,0001	Fezes, nauseante
Metilaminas	21	Peixe em decomposição
Metil mercaptana	0,0021	Repolho podre
Escatol	0,019	Fezes, nauseante
Dióxido de enxofre	0,009	Pungente, irritante
Tiocresol	0,000062	Irritante, esguicho de gambá
Trimetilamina	0,0004	Pungente, peixe

Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (2016).

3.2.2. Controle de odor

As emissões gasosas, principalmente as decorrentes da geração de sulfeto de hidrogênio, são relacionadas a mau cheiro e corrosão de metais nas estações de tratamento de esgoto sanitário (LEWKOWSKA et al., 2016). De acordo com Brandt et al. (2018), as emissões

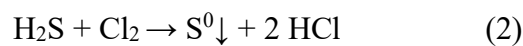
gasosas, bem como a possibilidade de corrosão são inerentes ao funcionamento dos reatores UASB, todavia, é possível aplicar técnicas que atuem efetivamente na mitigação desses problemas.

De acordo com Metcalf & Eddy (2016), os principais métodos de tratamento de gases odoríferos são: (1) Lavadores químicos de gases, (2) Adsorvedores recheados com carvão ativado, (3) Processos biológicos de tratamento em fase gasosa (filtros de material composto), (4) Tratamento em processos biológicos convencionais (em fase líquida) e (5) Processos térmicos.

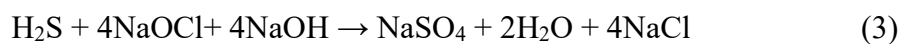
Aqui foi feito uma breve abordagem a respeito de alguns métodos de interesse para o trabalho.

(1) Lavadores químicos: O objetivo básico do funcionamento do lavador é proporcionar o contato entre a corrente gasosa que contém H_2S e a solução de produto químico oxidante. Alguns oxidantes, bastante utilizados para desinfecção, também têm aplicação no controle de sulfeto de hidrogênio, tais como cloro, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e ácido peracético (APA) (CADENA; PETERS, 1988; LUUKKONEN; PROKKOLA; PEHKONEN, 2020). As reações simplificadas para remoção de sulfeto de hidrogênio com cloro ou hipoclorito de sódio podem ser verificadas na equação 1, equação 2, equação 3, equação 4 e equação 5.

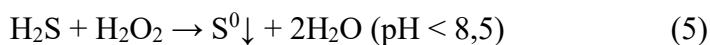
- Reação com o cloro.



- Reação com o hipoclorito de sódio.



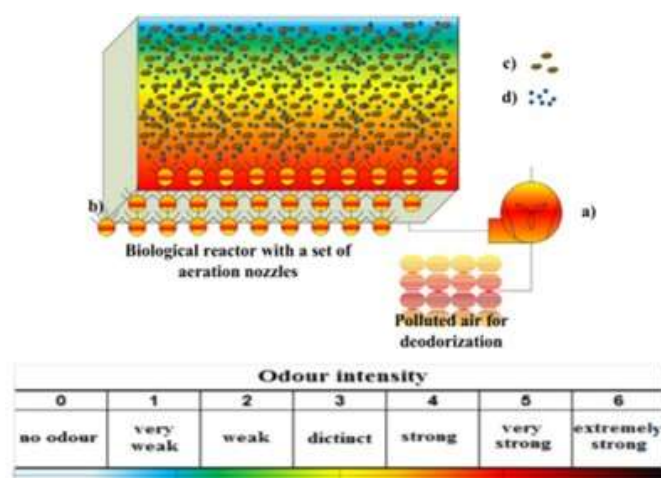
- Reação com peróxido de hidrogênio.



A reação do sulfeto de hidrogênio com o ácido peracético não é conhecida, mas acredita-se que o peróxido de hidrogênio presente em equilíbrio com o APA oxida o sulfeto de hidrogênio e que o APA também tem capacidade de oxidar diretamente o sulfeto por meio da formação de radicais hidroxila (LUUKKONEN; PROKKOLA; PEHKONEN, 2020).

(2) Processos biológicos convencionais (tratamento em fase líquida): O conceito básico aplicado ao tratamento de sulfeto de hidrogênio é baseado na capacidade de oxidação por via biológica. O lodo ativado pode ser utilizado para abatimento de sulfeto de hidrogênio, que ocorre ao introduzir os gases no tanque de aeração tanto por meio da mistura do H_2S com o ar no sistema de aeração existente, quanto através de um sistema independente (METCALF & EDDY, 2016). Lewkowska et al. (2016) propuseram que a oxidação de sulfeto de hidrogênio seja realizada no reator de lodo ativado, apresentado na (Figura 1).

Figura 1 – Proposta para tratamento das emissões gasosas com sulfeto de hidrogênio no processo de lodo ativado, (a) Soprador de ar e sulfeto, (b) Difusores de ar no fundo do reator biológico, (c) Flocos de lodo ativado e (d) Bolhas de ar tratado.



Fonte: (LEWKOWSKA et al., 2016)

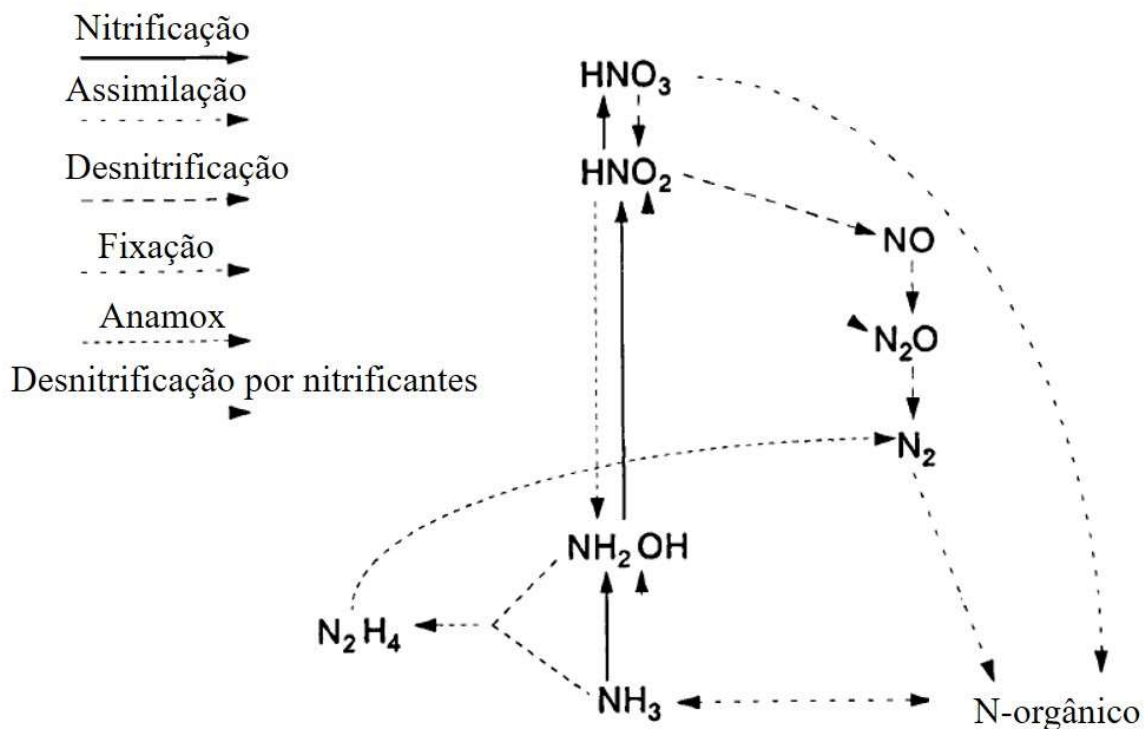
Outros autores apresentam configurações diferentes, mas que demonstraram ser significativamente eficientes. Pantoja Filho et al. (2014) operaram um reator aeróbio-anóxico de leito fixo para pós tratamento de efluente anaeróbio e verificaram remoção de sulfeto de hidrogênio igual a 100 %. Souza et al. (2018) avaliaram o tratamento de esgoto sanitário e operaram reatores com biomassa fixa em meio suporte. O primeiro reator com zonas sobrepostas anaeróbia-anóxica era seguido de reator aeróbio que tinha parte do efluente recirculado para o primeiro reator proporcionando a desnitrificação autotrófica. Nessa

configuração os autores verificaram que não havia sulfeto de hidrogênio no efluente final do sistema.

3.3. Remoção do nitrogênio via processo biológico

O processo biológico para remoção de nitrogênio é uma reprodução do que ocorre no ciclo natural do nitrogênio no ambiente, no qual as formas de nitrogênio são transformadas biologicamente, apresentando diferentes estados de óxido-redução. Na Figura 2 pode-se observar diferentes vias biológicas para conversão do nitrogênio.

Figura 2 – Vias biológicas para conversão do nitrogênio.



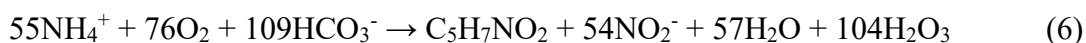
Fonte: (VAN LOOSDRECHT; JETTEN, 1998).

A origem antropogênica do nitrogênio no meio aquático pode ser relacionada com despejos domésticos, industriais, excrementos provenientes da criação de animais e fertilizantes nas seguintes formas: nitrogênio molecular, que escapa facilmente para atmosfera, nitrogênio na forma de amônia livre (N-NH_3), ionizada (N-NH_4^+), com origem na urina e na amonificação de compostos orgânicos nitrogenados, nitrito (N-NO_2^-) e nitrato (N-NO_3^-).

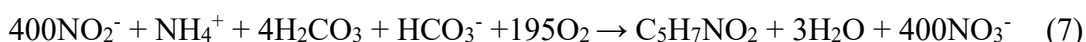
O tratamento convencional para remoção biológica do nitrogênio é baseado na nitrificação completa e posterior desnitrificação. Para isso, é importante que o ambiente favoreça a proliferação e manutenção dos microrganismos nitrificantes no reator, bem como a redução da competição por oxigênio dissolvido entre os microrganismos nitrificantes e os heterotróficos (METCALF & EDDY, 2016). A amônia é oxidada a nitrito por bactérias, principalmente do gênero *Nitrosomonas*, no processo chamado de nitritaço. Na segunda fase, o nitrito é oxidado a nitrato por bactérias do gênero *Nitrobacter*, em um processo chamado de nitrataço.

A equação 6 e equação 7, representam a oxidação do nitrogênio amoniacal (EPA, 1993):

- Nitritaço.



- Nitrataço.



A desnitrificação é realizada por microrganismos heterotróficos que usam o nitrato e o nitrito como aceptores de elétrons na ausência do OD. Para que ocorra a desnitrificação biológica é necessária a disponibilidade de matéria orgânica biodegradável, servindo como fonte de carbono e elétrons. As fontes de carbono e elétrons geralmente utilizadas no processo de desnitrificação são a matéria orgânica da própria água residuária, o ácido acético, o metanol e o etanol (EPA, 1993; METCALF & EDDY, 2003; OBAJA; MACÉ; MATA-ALVAREZ, 2005; FUX et al., 2006).

A desnitrificação a partir do nitrato, considerando o metanol como fonte de carbono (CH_3OH), pode ser representada pela equação 8.

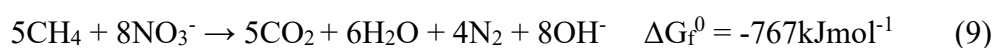


Pode-se estimar o consumo da matéria orgânica a partir da equação 8, sendo aproximadamente $2,47 \text{ mgCH}_3\text{OH}/\text{mg N-NO}_3^-$ reduzido.

3.3.1. Utilização de metano para desnitrificação

Entre as diversas fontes de carbono estudadas para o processo de desnitrificação, o uso do metano pode ser promissor, principalmente, pelo fato de ser um dos subprodutos da digestão anaeróbia, diminuindo a necessidade de aquisição de fonte externa de carbono. Além disso, o uso do metano para desnitrificação ao invés de sua queima minimiza a geração de resíduos.

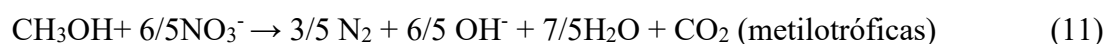
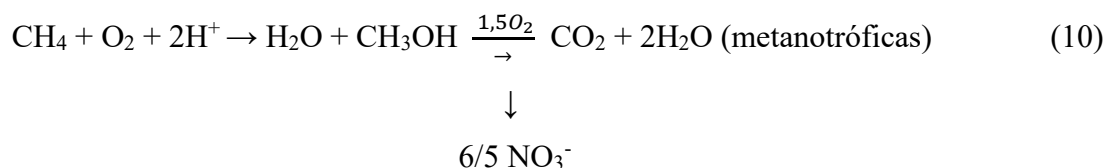
Costa et al. (2000), Modin, Fukushi e Yamamoto (2007), Bhattacharjee et al. (2016) demonstraram a viabilidade do metano como agente redutor no processo de desnitrificação. A reação simplificada da desnitrificação heterotrófica, utilizando metano como fonte de carbono, é apresentada na equação 9.



Costa et al. (2000) estudaram a desnitrificação em um reator de leito fixo, utilizando o metano como fonte de matéria orgânica, sob as condições de presença ou limitação de oxigênio dissolvido, para identificar os possíveis compostos envolvidos no processo de desnitrificação. Segundo os autores, o acetato é o composto produzido por microrganismos metanotróficos sob concentração limitada de oxigênio dissolvido.

Islas-Lima et al. (2004) apresentaram resultados de ensaios de desnitrificação que confirmaram a oxidação do metano no processo de desnitrificação. Os resultados obtidos pelos pesquisadores mostraram que a velocidade de consumo do nitrato, da ordem de 0,25 g N-NO₃⁻/gSSV.d, foi independente da pressão parcial de metano quando esta era igual ou superior a 8,8 kPa. No entanto, sob menor pressão parcial do metano, a velocidade de consumo de nitrato foi menor, indicando que o processo de desnitrificação dependia da disponibilidade do CH₄.

De forma geral, observa-se na literatura que a ocorrência de desnitrificação tendo o metano como doador de elétrons pode ocorrer tanto por meio da ação de bactérias consumidoras de metano, capazes de utilizar o nitrato como acceptor dos elétrons em ambiente com baixa concentração de oxigênio, quanto pela associação de dois tipos de bactérias, as metanotróficas oxidadoras de metano e as bactérias metilotróficas, que oxidam o metano e produzem um intermediário orgânico sob condições de baixas concentrações de oxigênio, sendo o subproduto utilizado em seguida como fonte de carbono e energia por bactérias desnitrificantes heterotróficas (RAJAPAKSE; SCUTT, 1999). A equação 10 e a equação 11, que esclarecem o processo, são apresentadas a seguir.



Segundo Thalasso et al. (1997), a desnitrificação usando o metano como fonte de carbono na presença de oxigênio é possível, mas o processo parece ser dependente da formação do metanol, via oxidação aeróbia do metano.

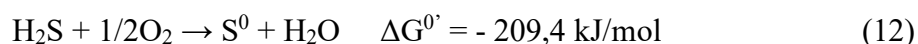
3.3.2. Utilização compostos reduzidos de enxofre para desnitrificação

A utilização de compostos reduzidos de enxofre na desnitrificação autotrófica é outra possibilidade para efetuar a remoção biológica do nitrogênio. Entre os compostos que podem ser utilizados estão o sulfeto (S^{2-}), sulfeto de hidrogênio (H_2S) (MONTALVO et al., 2016), sulfito (SO_3^{2-}), enxofre elementar (S^0) (READ-DAILY; TANK; NERENBERG, 2011) e o tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). O uso destes compostos como doadores de elétrons foi comprovado por diferentes pesquisadores (KOENIG; LIU, 2001; SOUZA, 2011; MONTALVO et al., 2016).

Ambientes com baixas concentrações de matéria orgânica e presença de H_2S favorecem o crescimento de bactérias conhecidas como *colourless sulfur bacteria* (CSB). Muitas das CSB utilizam oxigênio molecular como receptor terminal de elétrons. Porém, outras espécies, como a *Beggiatoa sp.*, armazenam nitrato em vacúolos podendo realizar a desnitrificação sob condições aeróbias (OTTE et al., 1999), o que possibilita a desnitrificação autotrófica mesmo em ambientes com oxigênio dissolvido.

As bactérias oxidam o H_2S a sulfato em ambiente aeróbio, consumindo alcalinidade do meio reacional (DÍAZ et al., 2010). O composto de enxofre final é dependente da disponibilidade do oxigênio dissolvido, conforme pode ser verificado na equação 12, equação 13 e equação 14.

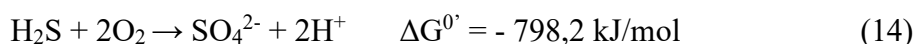
- Oxidação aeróbia do sulfeto, gerando enxofre elementar.



O enxofre elementar pode ser oxidado a sulfato, de acordo com a equação 13.



O sulfeto pode ser oxidado diretamente a sulfato em ambiente sem limitação de oxigênio dissolvido, de acordo com a equação 14.



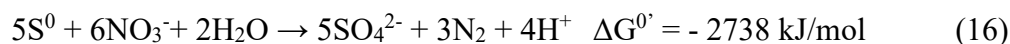
Porém, a presença de compostos de enxofre e oxigênio nem sempre indica que o ambiente estará propício à oxidação aeróbia. Sublette et al. (1998) reportaram que a desnitrificação usando H_2S como doador de elétrons ocorreu mesmo sob concentrações de oxigênio dissolvido menores que $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Dentro desse contexto, é evidente que a utilização do biogás gerado no tratamento anaeróbio do esgoto sanitário é uma boa alternativa para realizar a desnitrificação.

Na presença de nitrato, a desnitrificação a partir do sulfeto e do enxofre elementar é termodinamicamente favorável (Li et al. 2009) e pode ser verificado na equação 15, equação 16 e na equação 17.

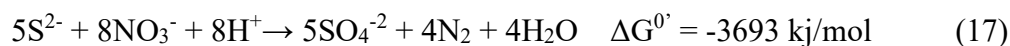
- Desnitrificação a partir do sulfeto e redução do nitrato, gerando enxofre elementar.



- Desnitrificação a partir do enxofre elementar e redução do nitrato, gerando sulfato.



- Desnitrificação a partir do sulfeto e redução do nitrato, gerando sulfato.



Além das condições ambientais necessárias para desnitrificação usando o biogás como fonte de carbono e elétrons, há limitações de transferência de massa, que dificulta a transferência do metano para fase líquida devido à hidrofobicidade do metano (ROCHA-RIOS et al., 2011), que também dificulta a transferência do metano para o biofilme (BRANDT et al.,

2016). Estas limitações podem ser reduzidas com a recirculação do metano a partir do headspace do reator, aumentando o tempo de detenção do gás no meio líquido. Além disso, o uso de meio suporte alternativo de polímeros sólidos contribuiu para maior solubilização do metano (ROCHA-RIOS et al. 2011, BRANDT et al. 2016).

O biogás gerado no tratamento anaeróbio de esgoto sanitário por muito tempo foi visto como um subproduto. Porém, com a possibilidade de utilizar o metano como fonte de matéria orgânica e elétrons na desnitrificação, destaca outro ponto de vista para o biogás, que pode deixar de ser considerado um resíduo do tratamento. Além do metano, vale lembrar que o biogás também possui sulfeto de hidrogênio, que também pode ser utilizado no processo de desnitrificação. Estes dois subprodutos presentes no biogás podem inclusive ser utilizados para desnitrificação heterotrófica e autotrófica simultânea, em um processo denominado desnitrificação mixotrófica (LI et al. 2009).

3.4. Desinfecção de esgoto sanitário

3.4.1. Inativação de microrganismos presentes no esgoto sanitário

A desinfecção é uma operação que vem ganhando espaço no tratamento de esgoto sanitário. A inativação de microrganismos tem como objetivo tornar as águas receptoras e as águas de reuso mais seguras para o ser humano. A inativação dos microrganismos nos sistemas de tratamento de esgoto pode ocorrer de forma natural ou artificial. Os mecanismos envolvidos na desinfecção podem ser reunidos em três grupos (DANIEL, 2001):

- Destruição e/ou danificação da parede celular, do citoplasma ou do núcleo celular. O agente desinfetante atua nos componentes dessas estruturas celulares, impedindo que desenvolvam suas funções biológicas adequadamente.
- Alteração de compostos importantes envolvidos no metabolismo, como enzimas e seus substratos, alterando o balanço de energia na célula.
- Alteração nos processos de síntese e crescimento celular, mediante alteração de funções vitais como a síntese de proteínas, de ácidos nucleicos e coenzimas.

Segundo Metcalf & Eddy (2003), o cloro, os derivados do cloro e o ozônio são os principais compostos químicos utilizados para desinfecção de efluentes. No entanto, há outros

agentes químicos com a mesma finalidade como: peróxido de hidrogênio, ácido perbórmico, ácido peracético e ácido perpropiónico (TEH et al., 2015; LUUKKONEN et al., 2015).

3.4.2. Ácido peracético como desinfetante de esgoto sanitário

Dentre as opções das tecnologias artificiais, a desinfecção utilizando compostos químicos oxidantes vem sendo aplicada com sucesso, com bons resultados observados com uso do ácido peracético (GEHR et al., 2009; CHHETRI et al., 2014; CHHETRI et al., 2016).

O ácido peracético é um peróxido do ácido acético, que tem a característica de ser um forte oxidante e desinfetante. O seu potencial de oxidação (1,959 V) é maior que o do cloro ou do dióxido de cloro. O produto é comercialmente disponível na forma de uma solução em equilíbrio, que contém peróxido de hidrogênio, ácido peracético, ácido acético e água (KITIS, 2004), mostrado da equação 18.



Segundo Appels et al. (2011), o modo de ação do ácido peracético é baseado na formação de radicais hidroxila, que posteriormente reagem com compostos orgânicos, causando a ruptura da parede celular. As dosagens típicas para desinfecção situam-se na faixa de 0,6 a 4 mg.L⁻¹ de ácido peracético e até 60 minutos de tempo de contato, resultando na contagem final de microrganismos de 1000 UFC/100 mL de esgoto desinfetado (TEIXEIRA et al. 2009). Flores et al. (2014) avaliaram a ação do ácido peracético comercial (APA + H₂O₂), do APA com inibição do peróxido de hidrogênio e apenas o peróxido de hidrogênio. Segundo os autores, a inativação com produto comercial, aplicado com doses entre 5 e 8 mg.L⁻¹ foi 2,76 vezes mais rápida que somente o APA, além disso, o efeito do produto comercial foi maior que a soma da inativação individual dos microrganismos usando APA e peróxido de hidrogênio, comprovando o efeito sinérgico devido à presença do peróxido de hidrogênio em equilíbrio com o APA na mistura comercial.

Outros estudos, como Chhetri et al. (2016), demonstram a efetividade do ácido peracético para desinfecção de esgoto de sistema de coleta combinado (águas pluviais e esgoto sanitário). A avaliação foi realizada em eventos de grandes vazões na estação de tratamento, mostrando boa eficiência e propiciando a manutenção da qualidade microbiológica do corpo receptor.

A disponibilidade em solução estabilizada facilita aplicação do APA (LUUKKONEN et al., 2015). De acordo com Teixeira et al. (2009), algumas vantagens podem ser destacadas para o ácido peracético, pois é um produto líquido que pode ser utilizado com sistema de dosagem simples, não deixa resíduos tóxicos ou mutagênicos, não é persistente no meio aquático, sua decomposição é espontânea em oxigênio e ácido acético, que é biodegradável.

O ácido peracético é utilizado há bastante tempo para desinfecção na área odontológica, tem muita aplicação na medicina e indústria alimentícia como agente oxidante e purificação de água (APPELS et al., 2011; SUBHA et al., 2013). O APA associado com a luz solar gera radicais hidroxila, desinfetando o esgoto sanitário por processo oxidativo avançado (POA) (FORMISANO et al., 2016). O ácido peracético também foi aplicado com sucesso para higienização de lodo e controle de sulfeto de hidrogênio (LUUKKONEN; PROKKOLA; PEHKONEN, 2020).

Para aplicar o ácido peracético como desinfetante de esgoto sanitário deve-se efetuar a caracterização adequada do efluente. Amerian et al. (2019) verificaram que a demanda de APA e a constante da taxa de decaimento, em esgoto primário e secundário, dependem da concentração dos sólidos em suspensão totais e da distribuição do tamanho das partículas presentes no esgoto. O efeito dos sólidos suspensos indicou que partículas menores resulta na maior demanda de APA e aumento da constante da taxa de decaimento: a cada 10 mgSST.L⁻¹ aumenta a demanda de APA em 0,042 mg.L⁻¹ e a constante em 0,00039 min⁻¹. Na prática, significa que concentrações de sólidos iguais e distribuição do tamanho das partículas diferentes resultam em demandas distintas de desinfetante.

De acordo com Dell'Erba et al. (2007), a desinfecção de esgoto sanitário secundário em fluxo contínuo, com doses de APA entre 3,5 e 13 mg.L⁻¹ e TDH de 30 min, resultou em quantidades desprezíveis de subprodutos da desinfecção (aldeídos e fenóis halogenados). Outros autores informam que os subprodutos da degradação do APA não são tóxicos (ácido acético, peróxido de hidrogênio e água), pois o ácido acético pode ser degradado a CO₂, o peróxido de hidrogênio pode ser decomposto a oxigênio e água, que não são tóxicos para os organismos aquáticos (KOIVUNEN e TANSKI, 2005; CHHETRI et al. 2014).

A falta de toxicidade do ácido peracético deve ser afirmada com ressalvas, mais estudos devem ser realizados para comprovação. Segundo Huang et al. (2013), o APA é eficiente na inativação de bactérias, vírus e fungos em águas residuárias, mas gera pequenas quantidades de subprodutos mutagênicos ou tóxicos. Os autores também verificaram recrescimento de bactérias resistentes a tetraciclina. Essas bactérias foram submetidas a

tratamentos com doses de APA entre 2 e 5 mg.L⁻¹, até 10 min de tempo de contato e voltaram a crescer depois da utilização do APA.

Costa et al. (2014) constataram a toxicidade do esgoto sanitário depois da desinfecção com ácido peracético, o peixe *Danio rerio* foi avaliado como organismo teste. O efeito tóxico do APA nos organismos aquáticos pode ocorrer devido à presença do residual do desinfetante no esgoto, ao invés de alguma modificação química no efluente desinfetado (ANTONELLI et al., 2013). No entanto, mais estudos devem ser desenvolvidos para avaliar o ácido peracético e os subprodutos formados. Na Tabela 2 pode-se verificar os resultados de alguns artigos que avaliaram o ácido peracético como desinfetante.

Tabela 2 – Resultados de pesquisas usando ácido peracético na desinfecção de efluentes.

Desinfetante	Concentração		Resultados	
	aplicada (mg.L ⁻¹)	Indicador/condições	principais de inativação	Fonte
Luz solar/ácido peracético	4, 8 e 12	<i>E. coli</i> <i>Enterococcus</i> (esgoto sanitário e TDH de 20 min)	3,52 log para <i>E. coli</i> e 4,50 log <i>Enterococcus</i> (8 mgAPA/L)	(FORMISANO et al., 2016)
Ácido peracético	1,5	<i>E. coli</i> (esgoto sanitário e TDH de 60 min)	1,6 log para <i>E. coli</i>	(LUUKKONEN et al., 2015)
Ácido peracético	2 a 4	<i>E. coli</i> <i>Enterococcus</i> (esgoto de sistema unitário de coleta e TDH de 20 min)	3 log	(CHHETRI et al., 2014)

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Estrutura do experimento

Esta pesquisa foi dividida em etapas experimentais: a primeira etapa foi dedicada ao estudo de meios suporte diferentes em reatores MBBR de bancada, todos os meios suporte eram de polietileno de alta densidade (PEAD). Esta fase visou avaliar um meio suporte comercial e dois alternativos; a segunda etapa foi dedicada à montagem e monitoramento do RAANA piloto. A montagem do sistema piloto consistiu de um reator de fluxo ascendente, com zonas biológicas sobrepostas para tratamento do esgoto sanitário e do biogás, a saber: a primeira zona anaeróbia, a segunda aeróbia, a terceira nitrificante e a quarta anóxica.

O período de monitoramento do RAANA piloto foi dividido da seguinte forma:

1. Período de partida;
2. Fase 1 com vazão 20 L.h^{-1} (18,19 h) com adição de etanol para desnitrificação, sem recirculação do biogás na zona anóxica;
3. Fase 2 com vazão 25 L.h^{-1} (14,55 h) com adição limitada de etanol para desnitrificação, com recirculação do biogás na zona anóxica;
4. Fase 3 com vazão 25 L.h^{-1} (14,55 h) sem adição de etanol, com recirculação do biogás na zona anóxica para desenvolver a desnitrificação mixotrófica.

O efluente do RAANA piloto foi submetido à desinfecção/oxidação para avaliar a inativação de microrganismos indicadores e oxidação de compostos odoríferos de enxofre. Os ensaios de desinfecção/oxidação foram realizados tanto em batelada quanto em fluxo contínuo. Os ensaios em bateladas foram realizados no Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas (LATAR) e os ensaios em fluxo contínuo foram desenvolvidos em um tanque de contato montado ao lado do RAANA piloto.

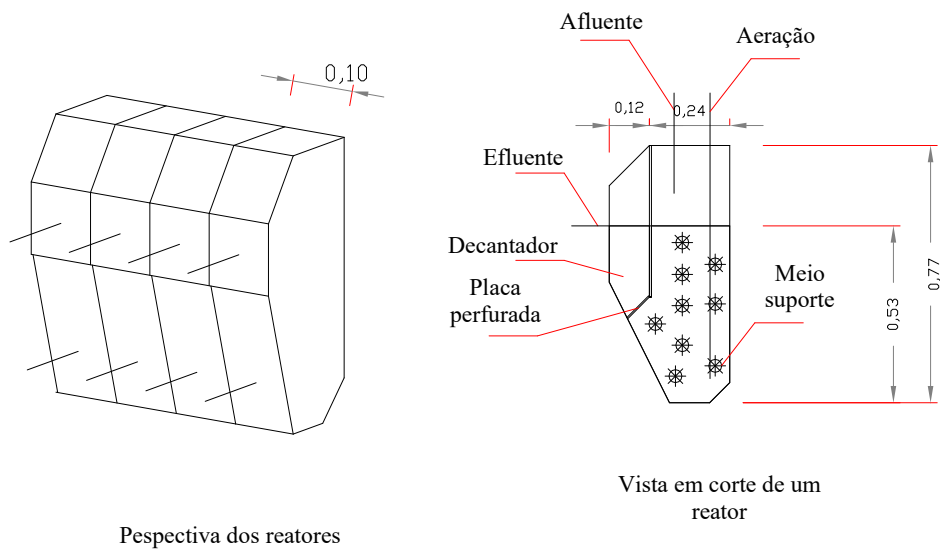
4.2. Avaliação de diferentes meios suporte para MBBR em escala de bancada

4.2.1. Características do reator MBBR aeróbio de bancada

O estudo em escala de bancada foi feito com 3 reatores funcionando em paralelo, nomeados de R1, R2 e R3, permitindo avaliar condições diferentes de operação para reatores

MBBR. O sistema foi construído em acrílico e cada reator possuía um tanque de reação de 7,5 L de volume útil e um decantador de 1,7 L (Figura 3 e Figura 4). Os reatores de bancada já foram utilizados por outros pesquisadores do programa de pós-graduação PPG-SHS. Para este estudo, uma placa de acrílico perfurada foi instalada na saída da zona de reação, para evitar a passagem do meio suporte para o decantador. A recirculação do licor misto não foi realizada, pois o sistema de bancada foi operado como MBBR (GONG et al., 2012, WEI et al., 2016).

Figura 3 – Perspectiva e corte transversal do reator aeróbio de bancada (dimensões em metro).



Fonte: Próprio autor

Figura 4 – Instalação experimental do sistema MBBR em escala de bancada: (1) Reatores MBBR montados em paralelo, (2) Sopradores, (3) Rotâmetros e (4) Bombas dosadoras de diafragma.



Fonte: Próprio autor

A partida dos reatores ocorreu sem introdução de inóculo, que teve o intuito de avaliar o potencial de cada meio suporte na formação do biofilme a partir dos microrganismos presentes no esgoto sanitário.

A alimentação dos reatores foi feita por bombas dosadoras de diafragma (Prominent, ConceptPlus), com vazão constante de $3,75 \text{ L.h}^{-1}$, que resultou no TDH de 2 h. O baixo TDH é típico dos reatores MBBR, podendo variar de 30 a 90 min para remoção da matéria orgânica (ØDEGAARD, 1999) e também teve o intuito de não favorecer a permanência dos flocos biológicos na zona de reação. A aeração foi feita usando compressores de aquário (Boyu, ACQ-001), mantendo-se a vazão de ar igual a 5 L.min^{-1} , medida por rotâmetros (Protec, 0-15 L.min^{-1}) para manter a concentração de oxigênio dissolvido acima de 3 mg.L^{-1} (METCALF & EDDY, 2016). O ar era liberado no fundo do reator por meio de difusores porosos de bolhas grossas (HA; ONG, 2007; VIEIRA et al., 2014). O oxigênio dissolvido foi monitorado com medidor portátil (YSI, EcoSence DO 200A).

Os reatores foram preenchidos com 50 % de meio suporte (ZINATIZADEH; GHAYTOOLI, 2015; WEI et al., 2016), R1 com K1 da AnoxKaldnes ($500 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$), R2 com anéis de tubo corrugado ($390 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$) e R3 com de flocos de plástico ($1000 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$), todos de PEAD, verifica-se os meios suporte na Figura 5.

Figura 5 – Meios suporte avaliados nos reatores MBBR em escala de bancada, da esquerda para direita, K1 Anox Kaldnes, tubo corrugado e flocos de PEAD.



Fonte: Próprio autor

O descarte do lodo de excesso foi feito uma vez por semana diretamente do decantador, de onde eram retirados entre 1000 e 2000 mL de lodo. A concentração de sólidos totais variou

entre 516 e 1690 mgST.L⁻¹ e a concentração de sólidos totais voláteis variou entre 302 e 1213 mgSTV.L⁻¹. A temperatura não foi controlada e variou entre 20 e 27,3 °C.

A realização desta fase do estudo teve o objetivo de selecionar o meio suporte a ser utilizado no experimento em escala piloto. Os meios suporte comerciais possuem custo muito elevado, a partir de R\$ 3.700,00 m⁻³, então buscou-se avaliar um meio suporte comercial e dois confeccionados (tubo corrugado e flocos de plástico), com a expectativa de que pelo menos um dos meios suporte confeccionados resultasse em remoção de matéria orgânica semelhante ao meio suporte comercial e menor custo.

O esgoto sanitário utilizado para alimentar os reatores foi coletado da rede pública que passava através da área 1 do Campus da USP - São Carlos. O esgoto era recalcado continuamente por uma bomba centrífuga que lançava o esgoto em um reservatório de 100 L, de onde o excedente retornava por gravidade para a rede coletora de esgoto. O desempenho dos reatores foi avaliado por análises do esgoto bruto e tratado, com frequência semanal. Os dados de DQO efluente foram avaliados por Análise de Variância (ANOVA), com nível confiança de 95 %, para definir se houve diferença estatística entre as remoções de matéria orgânica nos reatores.

4.2.2. Confeção do material suporte para os MBBRs em escala de bancada

A maioria dos meios suporte para MBBR, comercializados por diversas empresas, são confeccionados de PEAD (Figura 6). Para utilização em reatores biológicos o requisito principal é que a densidade seja um pouco menor que a da água, elevada área superficial (entre 500 e 1200 m².m⁻³), vida útil acima de 10 anos e índice de vazios elevado.

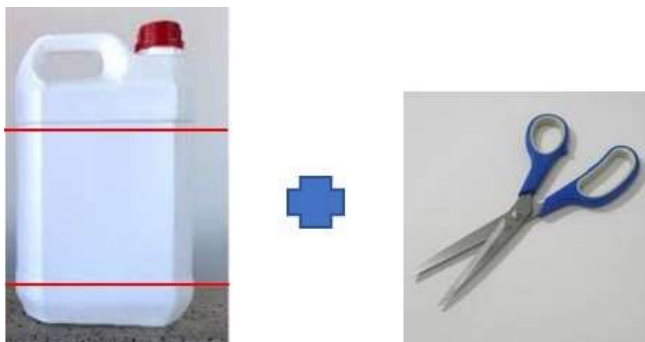
Figura 6 – Meios suporte plásticos para MBBR.



Para confecção dos flocos de PEAD foram utilizados galões de 5 litros, apenas as partes centrais foram utilizadas, de acordo com a Figura 7. O cálculo da superfície disponível

para crescimento do biofilme foi estimado, pois a rugosidade do PEAD não foi considerada. Os flocos tinham tamanhos aleatórios entre 5 e 15 mm para o comprimento e largura.

Figura 7 – Representação do material utilizado para confecção dos flocos de PEAD.



Fonte: Próprio autor

O meio suporte de tubo corrugado de ½ polegada foi confeccionado efetuando cortes para formação de várias peças com formato de anel e comprimento de aproximadamente 10 mm.

4.2.3. Estimativa do índice de vazios dos meios suporte

Para determinação do índice de vazios dos meios suporte foi utilizado um recipiente de vidro com volume conhecido (3,2 L). O recipiente foi preenchido com cada meio suporte, então era adicionada água até o enchimento. Conhecendo-se o volume de água adicionado, o índice de vazios foi calculado de acordo com a equação 19.

$$IV = \frac{V_a}{V_r} \times 100 \quad (19)$$

IV: Índice de vazios (%)

V_a: Volume de água adicionado (L)

V_r: Volume do recipiente (L)

Após os procedimentos calculou-se os índices de vazios apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Índice de vazios para os meios suporte utilizados nos reatores MBBR em escala de bancada.

Meios suporte	Volume do recipiente (L)	Volume de água adicionado (L)	Índice de vazios (%)
K1	3,2	2,8	87,5
Tubo corrugado	3,2	2,65	82,8
Flocos de PEAD	3,2	1,95	60,9

4.2.4. Avaliação respirométrica do biofilme com microsensor de OD.

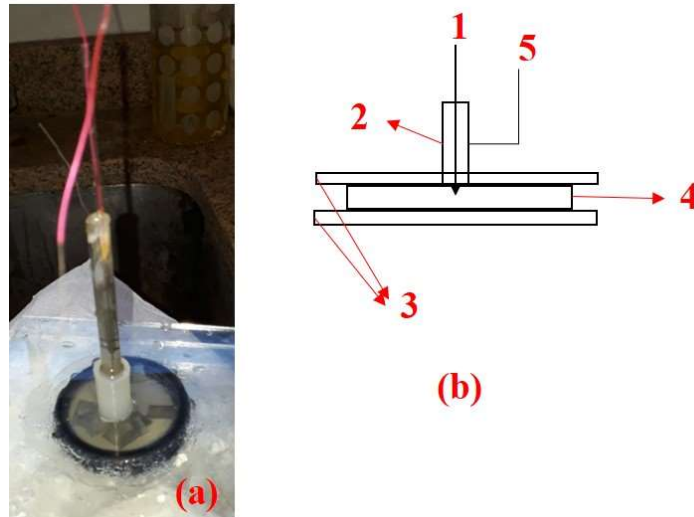
Os testes de consumo do oxigênio dissolvido, que ocorre devido à oxidação da matéria orgânica pelo biofilme, foram realizados usando mini célula respirométrica com capacidade para 15 mL de esgoto. A célula consistiu de duas placas de vidro, um anel de borracha, um ponto de extravasamento do excesso de esgoto e um acesso para o microsensor de oxigênio dissolvido. A temperatura foi mantida a 20 °C (temperatura ambiente da sala) e não houve agitação da amostra no momento da medição do OD. O microsensor de oxigênio tipo Clark foi desenvolvido no Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas (LATAR), de acordo estudos prévios (REVSBECH, 1989; GONZALEZ et al., 2011).

O procedimento para análise respirométrica seguiu os seguintes passos:

1. Filtragem do esgoto em membrana de 1,2 µm;
2. Saturação de oxigênio dissolvido utilizando compressor de aquário e pedra porosa;
3. Inserção de 15 mL de esgoto filtrado no respirômetro para medição do oxigênio dissolvido, sem o meio suporte, o que teve o intuito de avaliar a depleção de OD na amostra em branco;
4. Descarte da amostra;
5. Inserção no respirômetro de 15 mL de esgoto filtrado e saturado de oxigênio dissolvido;
6. Monitoramento do decaimento de OD por aproximadamente 10 min.

A análise foi realizada para cada tipo de meio suporte. A célula respirométrica pode ser verificada a na Figura 8.

Figura 8 – (a) Célula respirométrica com microsensor e flocos de PEAD, (b) Esquema: 1– Microsensor de OD, 2- Mangueira de silicone para encaixe do microsensor, 3- Placas de vidro, 4- Anéis de borracha e 5- Extravasador de esgoto.



Fonte: Próprio autor

4.2.5. Cálculos e definições

O desempenho dos reatores MBBR em escala de bancada foi reportado como eficiência global, comumente expressa como Eficiência de Remoção. Esses termos foram definidos na equação 20.

$$ER (\%) = \frac{(DQO_t - DQO_f)}{DQO_t} \times 100 \quad (20)$$

ER (%): Eficiência de remoção global (%)

DQO_t: Concentração de DQO total afluente (mg.L⁻¹)

DQO_f: Concentração de DQO filtrada efluente (mg.L⁻¹)

A carga orgânica superficial (COS) aplicada foi definida na equação 21.

$$COS\ aplicada = \frac{CO}{AMS} \quad (21)$$

COS aplicada: Carga orgânica superficial aplicada (gDQO.m⁻².d⁻¹),

CO: Carga orgânica (gDQO.d⁻¹)

AMS: Área de meio suporte disponível para crescimento do biofilme (m²)

4.3. Instalação e monitoramento do RAANA piloto

4.3.1. Reator biológico RAANA piloto: aspectos gerais

Para a realização desta fase experimental foi construído um RAANA piloto. O reator de fluxo ascendente tinha quatro zonas biológicas sobrepostas, separadas por dois separadores de fases modificados e uma placa perfurada. As zonas biológicas seguiram a seguinte sequência: anaeróbia (162 L), aeróbia (42 L), nitrificante (92 L) e anóxica (67 L), que resultou no volume total de 364 L. Os volumes das zonas biológicas foram calculados de acordo com a literatura (CHERNICHARO, 2007; METCALF & EDDY, 2016).

O reator foi instalado nas dependências da área 1 do Campus da USP - São Carlos. Os módulos foram confeccionados com plástico reforçado com fibra de vidro (PRFV), com a intenção de obter uma estrutura que suportasse a pressão da coluna de esgoto, altura útil do reator = 5,15 m e altura total = 5,73 m.

A união dos módulos foi feita por meio de flanges, juntas de borracha, parafusos e aplicação de selante nas juntas de borracha (veda calha) para evitar vazamentos. Na parte interna do RAANA piloto foi instalado separadores de fases e uma placa perfurada, as peças tiveram a função de manter os meios suporte nas suas respectivas zonas biológicas.

O reator dispunha de vários tubos com registros de esfera ao longo da sua altura, que serviram para coleta das amostras de esgoto em cada zona biológica, entrada das tubulações de ar comprimido, coleta do biogás na zona anaeróbia e sua introdução na zona anóxica, retirada do ar insuflado na zona aeróbia e nitrificante, recirculação do biogás, descarte de espuma/lodo, aplicação de fonte externa de matéria orgânica e saída do efluente tratado.

Para partida do RAANA piloto inoculou-se apenas a zona anaeróbia com lodo coletado de sistema anaeróbio que trata água residuária de abate de aves (80 litros de lodo anaeróbio do frigorífico Ideal, localizado na cidade de Pereiras-SP). O lodo foi selecionado por apresentar boa atividade biológica (HIRASAWA et al., 2008; CENTURION et al., 2018; GRANATTO et

al., 2019). Para as outras zonas biológicas do reator procedeu-se o início da operação sem inoculação. As informações gerais das zonas biológicas do RAANA piloto podem ser verificadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Informações gerais das zonas biológicas do RAANA piloto.

Zona	Volume útil	TDH (h)		Fluxo	Volume de meio suporte	Meio suporte	Aeração
	L	Vazão 20 (L.h ⁻¹)	Vazão 25 (L.h ⁻¹)	-	L	-	L.min ⁻¹
Anaeróbia	162	8,12	6,50	ascendente	80 (50 %)	Biobob®	-
Aeróbia	42	2,12	1,70	ascendente	29 (70 %)	PZE500	7
Nitrificante	92	4,59	3,67	ascendente	64 (70 %)	PZE500	5
Anóxica	67	3,36	2,68	ascendente	40 (60 %)	PZE500	-
Total	364	18,19	14,55	-	213	-	12

Embora a etapa de avaliação dos meios suporte nos MBBRs em escala de bancada tenha resultado em desempenhos equivalentes entre os meios suporte flocos de PEAD, anéis de tubo corrugado e K1, a confecção manual dos flocos de PEAD necessitaria de muito tempo para atender o volume necessário. Por esse motivo os meios suporte utilizados nas zonas aeróbia, nitrificante e desnitrificante do RAANA piloto foram adquiridos de uma empresa especializada (doação da empresa Enviromex). As características gerais dos meios suporte utilizados podem ser verificadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Características gerais dos meios suportes Biobob® e PZE500.

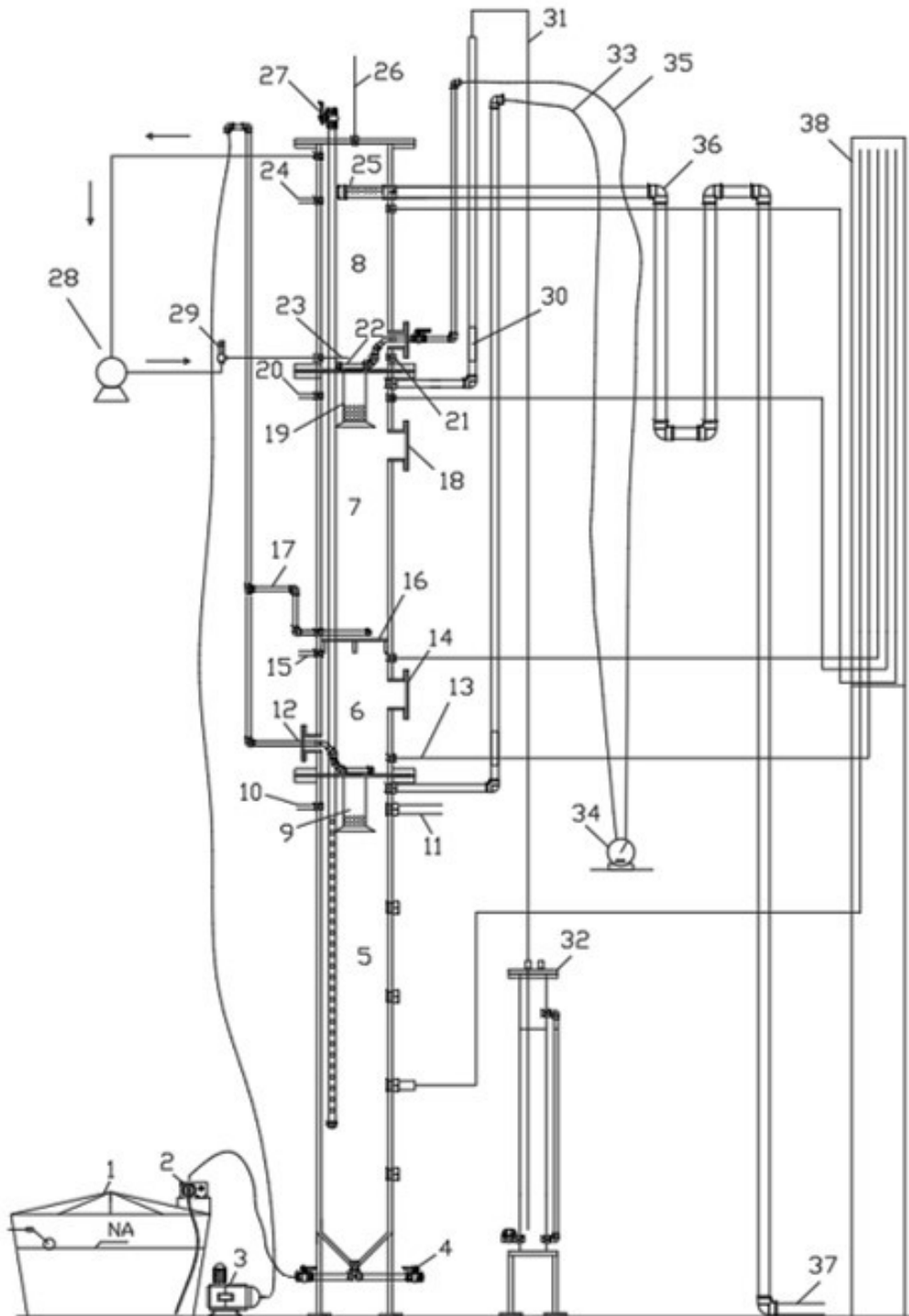
Informações	PZE500	Biobob®
Diâmetro (mm)	26	45
Comprimento (mm)	15	60
Área superficial total (m ² .m ⁻³)	650	94.000
Área superficial protegida (m ² .m ⁻³)	500	-
nº peças.m ⁻³	85.000	-
Porosidade do leito (%)	-	70
Material	PEAD	PEAD e PU

Nota: Informações segundo os fabricantes.

Os principais requisitos para escolha do meio suporte foram a confecção em PEAD e área protegida mínima de 500 m².m⁻³, que é a parte do meio suporte disponível para crescimento

do biofilme, mantendo-o protegido do atrito entre as peças plásticas durante a mistura. O esquema do RAANA piloto pode ser verificado na Figura 9.

Figura 9 – Esquema do RAANA piloto



Fonte: Próprio autor

Nota: (1) Tanque de esgoto bruto, (2) Bomba dosadora, (3) Compressor de ar, (4) Descarte de lodo, (5) Zona anaeróbia híbrida, (6) Zona aeróbia (MBBR), (7) Zona nitrificante (MBBR), (8) Zona anóxica (Biofiltro)

submerso), (9) Separador de fases modificado 1, (10) Coleta do efluente da zona anaeróbia, (11) Descarte de espuma, (12) Difusor de ar da zona aeróbia, (13) Piezômetro, (14) Flange para inspeção da zona aeróbia, (15) Coleta do efluente da zona aeróbia, (16) Placa perfurada, (17) Difusor de ar da zona nitrificante, (18) Flange para inspeção da zona nitrificante, (19) Separador de fases modificado 2, (20) Coleta do efluente da zona nitrificante, (21) Alimentação de fonte externa de carbono orgânico, (22) Difusor de biogás na zona anóxica, (23) Difusor de biogás recirculado na zona anóxica, (24) Coleta do efluente da zona anóxica, (25) Coletor de esgoto tratado, (26) Saída do biogás tratado (o biogás era encaminhado para um selo hidráulico que não aparece na figura), (27) Representação dos três tubos sonda, (28) Compressor para recirculação do biogás, (29) Rotâmetro, (30) Inspeção em acrílico (havia outra inspeção na linha do biogás), (31) Linha de coleta do gás (o gás era coletado na zona aeróbia e seguia para o selo hidráulico), (32) Selo Hidráulico da zona aeróbia, (33) Linha de coleta do biogás (vem da zona anaeróbia), (34) Medidor de vazão Ritter, (35) Linha de biogás (vai para zona anóxica), (36) Selo hidráulico para evitar escape de biogás com o efluente tratado, (37) Efluente do RAANA piloto e (38) Quadro de piezômetros.

Na Tabela 6 podem ser observadas as informações gerais sobre o RAANA piloto.

Tabela 6 - Características e informações gerais do RAANA piloto.

Características e informações gerais	
Fluxo	Ascendente
Zonas biológicas	Anaeróbia, Aeróbia, Nitrificante e Anóxica
Recirculação	Não foi efetuada recirculação do esgoto
Meios suporte	PEAD e PU
Separação das zonas biológicas	Por meio de separador de fases modificados e placa perfurada
Descarte da espuma e do lodo	Por gravidade, por meio de abertura de registros na lateral do reator

A zona anaeróbia funcionou como a zona de reação de um reator UASB híbrido, que possui manta de lodo formada por biomassa em suspensão e biomassa aderida em meio suporte, ambos mantidos na zona de reação (LEW et al., 2004; GUPTA et al., 2010). As zonas aeróbia e nitrificante foram operadas como reator MBBR, e tiveram 70 % do volume útil preenchido com meio suporte PZE500, de acordo com a literatura (ØDEGAARD; GISVOLD; STRICKLAND, 2000; METCALF & EDDY, 2016; DI BIASE et al., 2019). A zona anóxica, que inicialmente foi projetada como MBBR, depois do início da operação passou a funcionar como biofiltro, pois a vazão do biogás que chegava da zona anaeróbia mais a vazão de recirculação do gás na zona anóxica não foram suficientes para movimentar os meios suporte.

A zona anaeróbia foi projetada para remover parte considerável da matéria orgânica do esgoto bruto. A zona aeróbia foi projetada para oxidação da matéria orgânica remanescente no efluente anaeróbio. A zona nitrificante foi projetada para oxidação do nitrogênio e a zona anóxica foi projetada para efetuar a desnitrificação mixotrófica.

O biogás produzido na zona anaeróbia era coletado no separador de fases modificado 1, de onde era transferido para o início da zona anóxica por diferença de pressão entre as zonas biológicas. O sulfeto dissolvido no efluente da zona anaeróbia do RAANA piloto era oxidado na zona aeróbia, o efluente gasoso da zona aeróbia era coletado no separador de fases modificado 2, de onde era encaminhado para o selo hídrico e depois seguia para atmosfera.

O efluente do RAANA piloto foi encaminhado para o tanque de armazenamento, de onde foi bombeado para os ensaios de desinfecção/oxidação em fluxo contínuo. Os detalhes dos ensaios de desinfecção/oxidação podem ser verificados no tópico específico (4.4) do material e métodos.

4.3.2. Procedimentos para montagem do RAANA piloto

A instalação do RAANA piloto ocorreu concomitante com a montagem do mezanino, que foi necessário devido à altura total do reator (5,73 m). Observa-se na Figura 10,

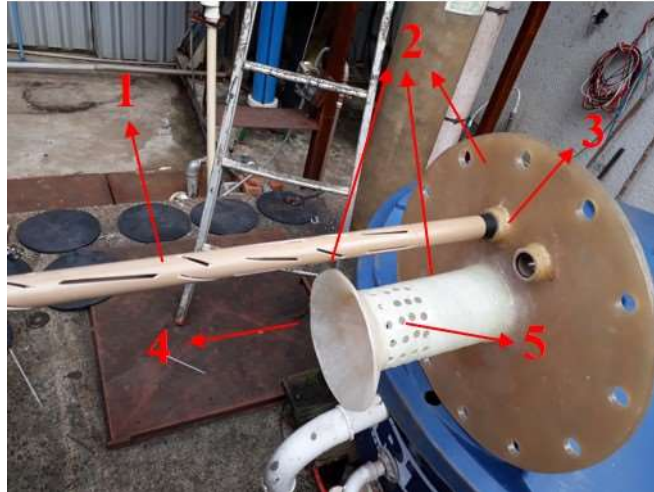
Figura 11 e Figura 12 algumas imagens da sequência de montagem do RAANA piloto.

Figura 10 - Partes do RAANA piloto confeccionadas em plástico reforçado com fibra de vidro: 1- Zona anaeróbia, 2- Zona aeróbia, 3- Zona nitrificante e 4- Zona anóxica.



Fonte: Próprio autor

Figura 11 – Separador de fases modificado 2: 1- Tubo sonda da zona aeróbia e nitrificante, 2- Separador de fases modificado, 3- Luva de correr para o tubo sonda da zona anaeróbia, 4- Defletor de gás e 5- Orifícios com diâmetro de 10 mm para passagem do esgoto da zona nitrificante para zona anóxica.



Fonte: Próprio autor

Figura 12 – Montagem do RAANA piloto: 1- Sistema de coleta de efluente tratado, 2-Vista superior da zona anóxica sem tampa e sem meios suporte, 3- Montagem do tubo sonda no separador de fases modificado e 4- Início da montagem do mezanino.



Fonte: Próprio autor

O bombeamento do esgoto bruto para o RAANA piloto foi efetuado por uma bomba dosadora de diafragma Bomax, modelo Dosamax-P1, que foi controlada por inversor de

frequência para diminuir a variação de vazão afluenta. A geração de biogás foi monitorada usando um medidor de vazão Ritter, modelo TG 1/5 (Figura 13).

Figura 13 – Instalação de bombeamento e medição do biogás do RAANA piloto: 1- Quadro de comando elétrico, 2- Bomba dosadora, 3- Medidor de vazão de biogás Ritter e 4- Inversor de frequência da bomba dosadora.



Fonte: Próprio autor.

A inspeção confeccionada em acrílico (Figura 14) foi instalada na linha coletora de gás para detectar visualmente o biogás gerado na zona anaeróbia. A outra inspeção em acrílico foi instalada na lateral do reator para verificação visual da saída de ar insuflado nas zonas aeróbia e nitrificante.

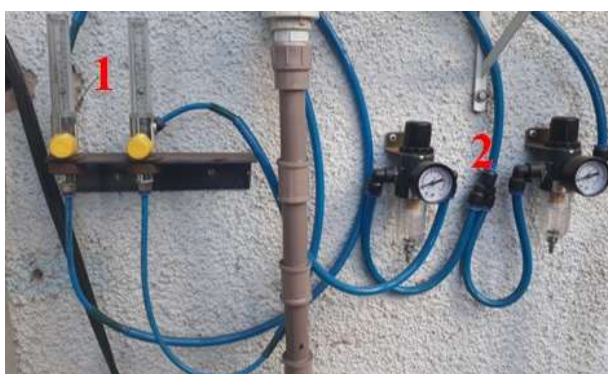
Figura 14 – Inspeção em acrílico instalada na lateral do RAANA piloto para verificar a produção de biogás.



Fonte: Próprio autor

O sistema de aeração foi composto por um compressor Chiaperini, modelo TOP 15 MP3V 200L, mangueiras e conexões pneumáticas de poliuretano, rotômetros e difusores de ar. Os difusores com orifícios de 0,5 mm foram confeccionados a partir de tubos de PVC de 20 mm para água fria. Antes de adentrar no RAANA piloto o ar passava através do filtro removedor de umidade, em seguida passava por rotômetro (Figura 15 e Figura 16).

Figura 15 – Parte do sistema de aeração: 1- Rotômetros para controle da vazão de ar e 2- Removedores de umidade.



Fonte: Próprio autor

Figura 16 - Difusores: 1- Difusor de ar da zona aeróbia, 2- Difusor de ar da zona nitrificante e 3- Difusor do biogás recirculado na zona anóxica.



Fonte: Próprio autor

O volume aerado do RAANA piloto (zonas aeróbia e nitrificante) foi provido com dois pontos para difusão do ar. O primeiro difusor foi instalado na base da zona aeróbia e o segundo na base da zona nitrificante. O segundo difusor foi instalado por precaução, pois uma demanda de oxigênio grande na zona aeróbia poderia restringir o oxigênio dissolvido para zona nitrificação. A princípio, o possível problema poderia ser resolvido apenas aumentando a vazão

de ar na zona aeróbia, mas esse procedimento também poderia causar o desprendimento excessivo de biofilme.

As zonas biológicas foram preenchidas com meio suporte durante a montagem do RAANA piloto. O meio suporte utilizado na zona anaeróbia foi o Biobob[®] (doado pela empresa Bioproj). 80 L de Biobob[®] foram introduzidos na zona anaeróbia, nenhuma estrutura foi instalada para manter o meio suporte em uma determinada parte da zona biológica anaeróbia. A separação entre o meio suporte e a manta de lodo ocorreu devido ao fato de o Biobob[®] ser menos denso que a água.

O meio suporte para as zonas aeróbia, nitrificante e anóxica foi a Biomídia PZE500 (doado pela empresa Enviromex), que é fabricado de PEAD e tem área específica igual a 500 m².m⁻³. O volume de meio suporte inserido foi suficiente para ocupar 70 % das zonas biológicas, exceto para a zona anóxica que foi 60 %. Na Figura 17 verifica-se os meios suporte utilizados no reator.

Figura 17 – Meios suporte utilizados no RAANA piloto: 1- Meios suporte PZE500 e 2- Meios suporte Biobob[®].



Fonte: Próprio autor

A recirculação do biogás na zona anóxica foi efetuada usando um compressor (Boyu, modelo ACQ-003), com vazão de 3 L.min⁻¹ aferida por rotâmetro (Protec, 0-5 L.min⁻¹). O compressor funcionou de modo intermitente, o acionamento foi controlado por temporizador, que mantinha 15 min ligado e 15 min desligado. Esse ciclo de funcionamento teve a finalidade de evitar o superaquecimento do equipamento. O biogás que foi borbulhado na zona anóxica, acumulava na parte superior do RAANA piloto, de onde era succionado e novamente insuflado na base da zona anóxica. Verifica-se o sistema de recirculação de biogás na Figura 18.

Figura 18 – Sistema de recirculação do biogás na zona anóxica: (a) Vasilhame de plástico hermeticamente fechado, (b) Rotâmetro para aferição da vazão de recirculação e (c) Compressor instalado dentro do vasilhame.



Fonte: Próprio autor

O início da operação do RAANA piloto ocorreu no dia 30 de junho de 2018. Na Figura 19 verifica-se a seqüência geral de montagem do reator.

Figura 19 – Montagem do RAANA piloto: (a) Início da montagem: 1– Zona anaeróbia, 2– Zona aeróbia, 3– Zona nitrificante e 4- Zona anóxica; (b) Reator montado no mezanino; (c) Destaque para o meio suporte Biobob® na zona anaeróbia e (d) Reator pintado na cor preta para evitar crescimento de algas.



Fonte: Próprio autor

4.3.3. Inóculo para zona anaeróbia

A zona anaeróbia do RAANA piloto foi inoculada, o que teve o intuito de acelerar e estabilizar a primeira zona do tratamento biológico (MENDONÇA et al., 2006). O lodo de inóculo foi coletado de um reator UASB do abatedouro de aves Ideal, na cidade de Pereiras-SP no dia 20/03/2018 (Figura 20). O lodo foi acondicionado em frascos de polietileno de 20 L, armazenado sob refrigeração (15 °C) até o dia do início da operação do RAANA piloto. Foram introduzidos 80 L de lodo no período da manhã e o sistema foi ligado no final da tarde do mesmo dia, de acordo com Netto e Zaiat (2012).

Figura 20 – (1) Distribuidor da água residuária bruta, (2) Amostradores de lodo do reator UASB do frigorífico Ideal, (3) Coleta de lodo anaeróbico, (4) Ponto de lançamento de lodo no RAANA piloto e (5) Lodo na zona anaeróbia do RAANA piloto.



Fonte: Próprio autor

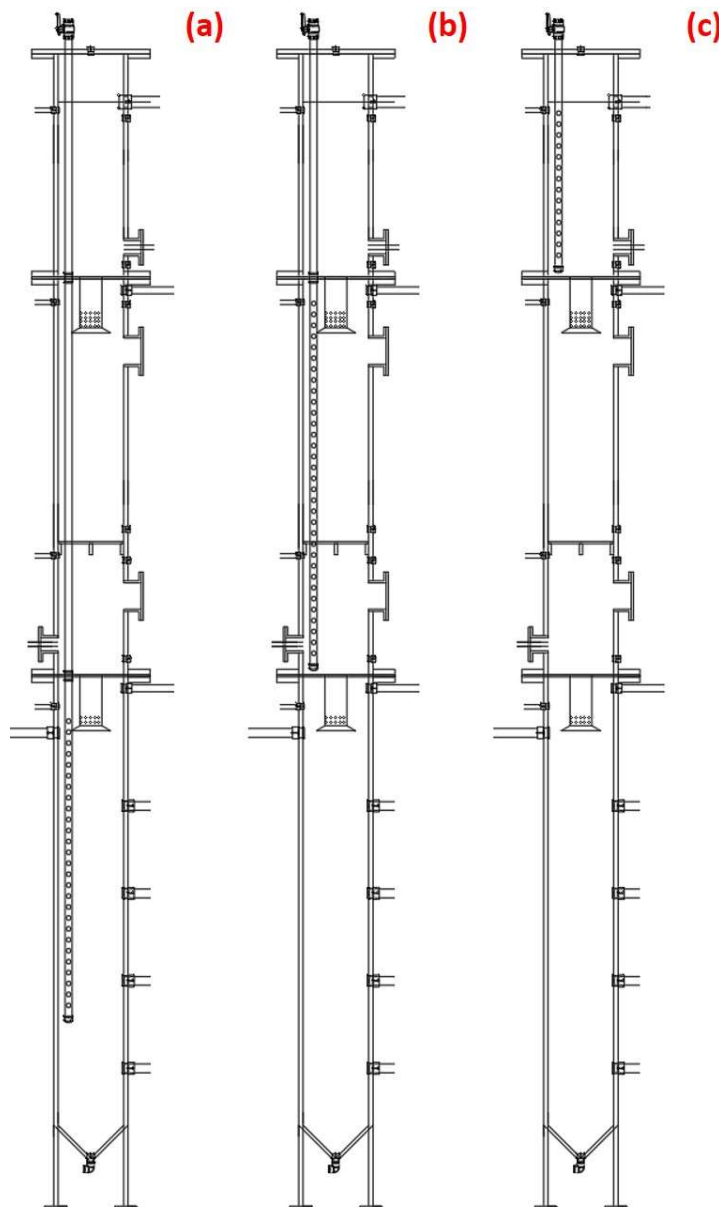
O inóculo foi escolhido por ter sido utilizado em algumas pesquisas no âmbito do Departamento de Hidráulica e Saneamento (CENTURION et al., 2018; GRANATTO et al., 2019). O lodo possui excelente atividade biológica, característica predominantemente granular, o que aumenta a velocidade de sedimentação e por consequência auxilia na manutenção da biomassa dentro do reator. Segundo Hirasawa et al., (2008), o lodo de inóculo possui grande quantidade de microrganismos metanogênicos e bactérias redutoras de sulfato.

4.3.4. Monitoramento do pH e das concentrações de OD no perfil do RAANA piloto.

O oxigênio dissolvido, dependendo da concentração, interfere tanto no processo anaeróbico quanto na desnitrificação (HA; ONG, 2007; NETTO; ZAIAT, 2012), porém nesta pesquisa foi proposto que a divisão física das zonas biológicas atenuaria a transferência do oxigênio dissolvido entre as zonas biológicas. Para avaliar a concentração de OD nas diferentes

zonas foram realizados perfis espaciais ao longo da profundidade do RAANA piloto. Os dados de pH e OD foram utilizados de forma indireta para avaliar a efetividade dos separadores instalados entre as zonas biológicas. Para melhor entendimento verificar a Figura 21.

Figura 21 - Posição dos tubos sonda nas zonas biológicas para medição da concentração de oxigênio dissolvido e valor do pH: (a) sonda da zona anaeróbia, (c) sonda da zona aeróbia-nitrificante e (c) sonda da zona anóxica.



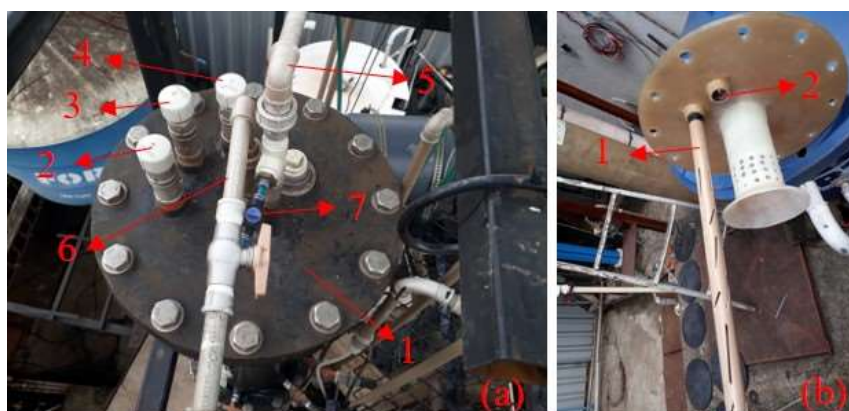
Fonte: Próprio autor

Os perfis foram realizados inserindo as sondas de OD e pH em cada zona biológica. Os tubos sonda foram fixados nos separadores de fases modificados por meio de luvas de correr

(conexões de PVC). A fixação dos tubos nos separadores de fases foi feita de tal forma que a passagem do esgoto de uma zona para outra ocorria somente através do tubo central do separador de fases.

Os tubos sonda foram confeccionados a partir de tubos de PVC de 32 mm, nos quais foram feitas ranhuras na parede para monitorar cada zona biológica de interesse. O procedimento para medição foi inserir o eletrodo de OD ou pH em cada tubo sonda e verificar o valor do pH ou OD a partir das profundidades específicas para cada zona biológica. Após a coleta dos dados, os perfis eram confeccionados alinhando-se os valores de pH e concentração de oxigênio dissolvido nas diferentes profundidades do reator. Na Figura 22 verifica-se a vista superior do RAANA piloto e a fixação de um tubo sonda no separador de fases.

Figura 22 - (a) Vista superior do reator: 1- Tampa do RAANA piloto, 2- Tubo sonda anaeróbio, 3- Tubo sonda aeróbio, 4- Tubo sonda anóxico, 5- Sucção para recirculação do biogás na zona anóxica, 6- Saída do biogás tratado e 7- Ponto de coleta do biogás tratado; (b) 1- Tubo sonda aeróbio fixado no separador de fases modificado e 2- Luva de correr para instalação do tubo sonda da zona anaeróbia.



Fonte: Próprio autor

Para medição do oxigênio dissolvido foi usado o oxímetro portátil YSI, modelo EcoSence DO 200A, com cabo de 10 metros. Para medição do pH foi usado o medidor de pH portátil YSI, modelo EcoSence pH100A, com cabo de 4 metros. Os dois equipamentos realizam a medição da temperatura para a compensação automática do OD e pH.

4.3.5. Monitoramento da vazão e das características do biogás.

As características do biogás foram analisadas em termos de sulfeto de hidrogênio, porcentagem de metano e de dióxido de carbono. As análises do sulfeto de hidrogênio foram realizadas inicialmente com kit-biogás da Embrapa suínos e aves, como descrito na Figura 23, porém o método de medição do sulfeto não permitiu obter informações mais precisas para avaliar a remoção do H_2S .

Figura 23 – Sequência dos procedimentos para coleta e análise do biogás.



Fonte: Alfakit

Depois de verificar que o kit-biogás da Embrapa não foi adequado, o monitoramento do sulfeto de hidrogênio passou a ser realizado com a metodologia do azul de metileno (APHA, 2012). Para isso foi utilizado o kit-Hach, que dispõe dos reagentes denominados Reagente 1 e Reagente 2, os quais são indicados para analisar compostos de enxofre em águas residuárias.

O sulfeto foi coletado na fase gasosa, porém a metodologia é aplicável à amostra líquida, fazendo-se necessário a absorção do sulfeto em 10 mL de água destilada, que foi previamente preparada com as soluções do kit-biogás. Após a mudança metodológica o procedimento para análise do sulfeto foi o seguinte:

- Preparação da solução absorvente de sulfeto de hidrogênio (com os reagentes do kit-biogás).
- Transferência de 10 mL da solução absorvente para uma seringa de 20 mL.
- Coleta de 10 mL de biogás na seringa de 20 mL, que já continha a solução absorvente.
- Com a seringa fechada, efetuava-se a agitação por 3 minutos.
- Transferência da solução com sulfeto para cubeta de 10 mL.
- Adição do reagente 1 (kit-Hach).
- Adição do reagente 2 (kit-Hach).
- Agitação, seguida de 5 minutos de tempo de reação.
- Leitura da concentração de sulfeto de hidrogênio no espectrofotômetro (Hach).

A leitura do sulfeto de hidrogênio foi realizada em $\mu\text{gS}^2 \cdot \text{L}^{-1}$ e convertida para ppm, baseado na temperatura de 20 °C e pressão de 1,0 atm. Para conversão foi utilizada a equação 22 apresentada por Metcalf & Eddy (2003).

$$C_{H_2S}(\text{ppm}) = C_{H_2S}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) \times \frac{Vg}{MM} \quad (22)$$

$C_{H_2S}(\text{ppm})$: Concentração do sulfeto de hidrogênio (ppm).

$C_{H_2S}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$: Concentração do sulfeto de hidrogênio lida do espectrofotômetro ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Vg: Volume ocupado por 1 mol do gás em temperatura de 20 °C.

MM: massa molar do sulfeto de hidrogênio.

A vazão do biogás foi monitorada utilizando um medidor Ritter, modelo TG 1/5 (Figura 24). O equipamento mede a produção do biogás em volume, que foi conferido com frequência de pelo menos uma vez ao dia. A vazão foi calculada via relação entre o volume de biogás gerado e o intervalo de tempo entre as leituras, sendo apresentado como vazão média.

Figura 24 - Medidor de vazão do biogás coletado na zona anaeróbia do RAANA piloto.



Fonte: Próprio autor

4.3.6. Monitoramento da perda de carga no RAANA piloto

A perda de carga é uma informação importante para o monitoramento dos reatores com meio suporte, principalmente se o reator possui meios suporte sem movimento relativo entre si. Neste caso, o monitoramento da perda de carga serve para avaliação indireta da ocorrência de obstrução do reator, o que é de grande interesse para operação adequada dos sistemas de tratamento de águas residuárias. Uma forma eficiente de medir a perda de carga é o monitoramento do nível do líquido por meio de piezômetro, por ser de fácil instalação, leitura e interpretação.

Os piezômetros instalados no RAANA piloto possibilitaram o monitoramento de 5 pontos, sendo eles: (1) uma altura intermediária da zona anaeróbia (4,02 m de profundidade), (2) no início da zona aeróbia (2,77 m de profundidade), (3) no final da zona aeróbia (2,30 m de profundidade), (4) no final da zona nitrificante (1,10 m de profundidade) e (5) no final da zona anóxica (0,08 m de profundidade). O quadro com os piezômetros foi montado em janeiro de 2019, o monitoramento iniciou no dia 31/01/2019 e foi encerrado no dia 05/10/2019.

4.3.7. Avaliação da desnitrificação com etanol e com o biogás gerado na zona anaeróbia.

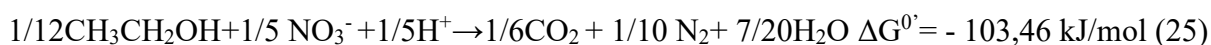
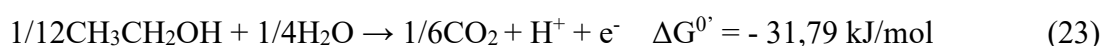
O etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) foi utilizado como fonte externa de carbono orgânico para desnitrificação, de acordo com a literatura (EPA, 1993; FUX et al., 2006). Na Fase 1 a solução de etanol foi adicionada em excesso, para viabilizar a remoção total das formas oxidadas de nitrogênio. Na Fase 2 a quantidade de etanol foi adicionada para desnitrificar 10 mg.L^{-1} de

nitrogênio na forma de nitrato. Após a passagem do esgoto através da zona aeróbia-nitrificante o esgoto adentrava a zona anóxica, misturava-se com a solução de etanol que foi adicionada por bomba dosadora de diafragma Prominent, modelo ConceptPlus-CNPB 1601PVT, com vazão de 0,5 L.h⁻¹. Na Fase 3 o etanol não foi adicionado.

O cálculo da quantidade de etanol necessária foi realizado de acordo com (EPA, 1993), considerando a carga de nitrogênio a ser desnitrificada e a concentração de oxigênio dissolvido de 5 mg.L⁻¹ proveniente da zona nitrificante. Os cálculos foram baseados nas semi-reações de oxidação-redução apresentadas na literatura (METCALF & EDDY, 2003).

A reação entre o etanol como fonte externa de carbono e o nitrato como aceptor de elétrons foi representada na equação 23, equação 24 e equação 25, que resultou na relação carbono/nitrogênio C/N representada na equação 26.

a) Etanol (CH₃CH₂OH) - Nitrato (N-NO₃⁻)



$$\text{Relação } \frac{C - \text{Etanol}}{N - \text{Nitrogênio}} = \frac{\frac{1}{12} \times 24}{\frac{1}{5} \times 14} = 0,7143 \frac{\text{gC}}{\text{gN}} \quad (26)$$

b) Informações necessárias para calcular a quantidade de etanol:

- 1- GL do etanol = 99,5 %
- 2- Densidade do etanol = 0,79 g.mL⁻¹
- 3- Os cálculos foram realizados considerando o nitrogênio na forma de nitrato.
- 4- Peso molecular do etanol = 46 g.mol⁻¹

Sabendo a vazão de esgoto bombeada para o RAANA piloto e considerando a concentração de nitrogênio, na forma de nitrato, por exemplo, 10 mg.L⁻¹, foi calculada a carga total de etanol (mg.d⁻¹) a ser fornecida para efetuar a desnitrificação.

Para avaliar a desnitrificação mixotrófica na zona anóxica, na Fase 2, com etanol e biogás como agentes desnitrificantes foi adotado o seguinte procedimento: O fornecimento de etanol foi suficiente para desnitrificar 10 mgN.L^{-1} , então verificava-se a quantidade de nitrato que foi removido na zona anóxica, quando havia diferença na concentração de nitrato acima de 10 mgN.L^{-1} , entre o afluente e o efluente da zona anóxica, a remoção excedente foi atribuída aos compostos presentes no biogás (metano e sulfeto) e desnitrificação endógena.

4.4. Avaliação da dupla ação dos oxidantes ácido peracético e cloro: oxidação de matéria orgânica, compostos reduzidos de enxofre e inativação de microrganismos indicadores

Esta fase da pesquisa visou avaliar a dupla ação do ácido peracético e do cloro em termos de desinfecção, oxidação de compostos orgânicos medidos como carbono orgânico dissolvido e compostos reduzidos de enxofre, que foram monitorados na forma de sulfeto de hidrogênio.

Para avaliar a remoção de sulfeto de hidrogênio foram realizados ensaios adicionais com efluente de um reator UASB piloto, que era estudado em outro experimento de Doutorado. Esse procedimento foi necessário, pois o efluente do RAANA piloto continha concentrações muito baixas de sulfeto de hidrogênio. O reator UASB e o RAANA piloto foram alimentados com o mesmo esgoto sanitário bruto.

4.4.1. Avaliação dos oxidantes por meio de ensaios em batelada

Nesta fase do estudo os ensaios foram desenvolvidos em escala de bancada, usando reatores estáticos (equipamento Jartest). O tempo de mistura rápida foi de 10 s com rotação para o gradiente de 800 s^{-1} , logo em seguida a rotação era ajustada para mistura lenta com gradiente de 90 s^{-1} , que era mantida para os tempos de contato 5, 10 e 15 min, de acordo com a literatura (ANTONELLI et al., 2013; FLORES et al., 2014). As doses de APA e cloro aplicadas foram iguais a 5, 10 e 15 mg.L^{-1} , de acordo estudos prévios (EL-REHAILI, 1995; ANTONELLI et al., 2013; QUARTAROLI et al., 2018).

Para avaliar o *stripping* de sulfeto e oxidação por introdução de oxigênio durante a mistura rápida, um jarro com 2 L de esgoto não recebia o desinfetante (amostra em branco), mas foi submetido aos mesmos gradientes de mistura rápida e lenta que as amostras com os

oxidantes. Os ensaios totalizaram 9 tratamentos para cada oxidante, que foram repetidos em duplicata. O aparato experimental utilizado para avaliar os tratamentos em escala de bancada pode ser verificado na Figura 25.

Figura 25 - Jarrest preparado para um ciclo de testes em escala de bancada: 1- Amostras, 2- Branco e 3- Água para equilibrar o equipamento.



Fonte: Próprio autor.

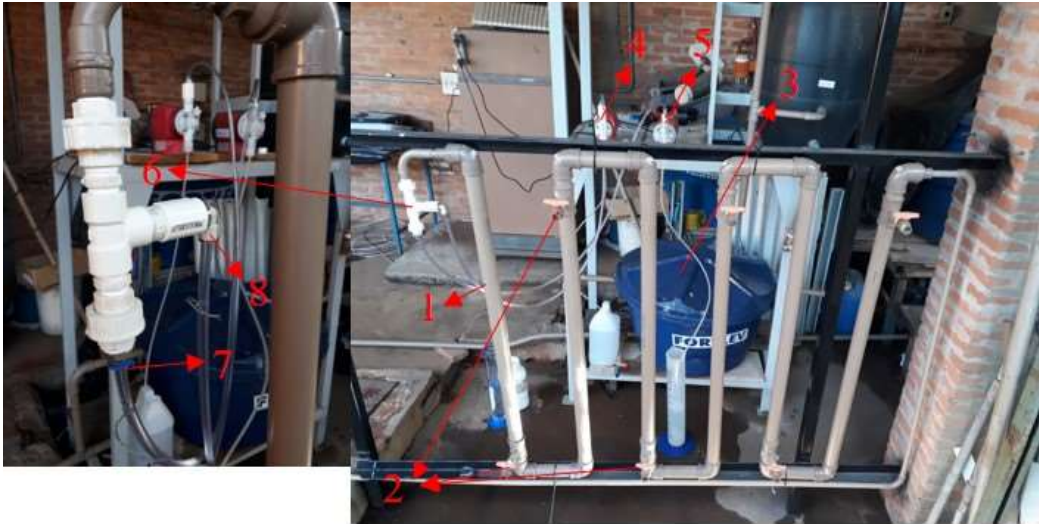
4.4.2. Avaliação dos oxidantes em sistema de fluxo contínuo

Os experimentos de desinfecção e oxidação química também foram realizados em sistema de fluxo contínuo em escala piloto. Verificar Figura 26. O tanque de contato foi confeccionado a partir de tubo e conexões de PVC de 50 mm para água fria, com instalação de registros para coleta das amostras nos tempos de reação iguais a 5, 10 e 15 min. Os tempos de contato foram baseados na literatura (ANTONELLI et al., 2013; FLORES et al., 2014). O esgoto foi transferido por bomba dosadora Prominent (Conceptplus), sob vazão contínua de 20 L.h⁻¹.

Os oxidantes APA e cloro foram bombeados por bomba dosadora Prominent, modelo CNPB1601, sob vazão contínua de 0,78 L.h⁻¹. A concentração da solução de aplicação foi ajustada de acordo com a dose desejada para o tratamento. As dosagens de ácido peracético e cloro avaliadas foram 5, 10 e 15 mg.L⁻¹, de acordo com a literatura (CHHETRI et al., 2014; LUUKKONEN et al., 2015; CHHETRI et al., 2016; QUARTAROLI et al., 2018), que totalizaram 9 tratamentos para cada oxidante, repetidos em duplicata.

A difusão do oxidante foi efetuada através de um misturador estático, que garantiu o gradiente de mistura mínimo de 800 s^{-1} . A velocidade de escoamento do esgoto no misturador estático foi de $1,8\text{ m.s}^{-1}$ e a velocidade de injeção da solução oxidante foi de $0,123\text{ m.s}^{-1}$.

Figura 26 - Sistema para ensaios de desinfecção e oxidação por fluxo contínuo em escala piloto.



Fonte: Próprio autor.

Nota: 1- Tanque de contato, 2- Pontos de coleta, 3- Tanque para armazenamento do efluente do RAANA piloto, 4- Bomba dosadora de ácido peracético ou cloro, 5- Bomba dosadora de esgoto, 6- Misturador estático, 7- Entrada do injetor de esgoto e 8- Entrada do injetor de ácido peracético ou cloro.

Os ensaios de desinfecção e oxidação só foram realizados quando a fase de avaliação dos processos biológicos já havia sido encerrada. O RAANA piloto foi mantido em funcionamento contínuo, porém o sistema de desinfecção e oxidação em fluxo contínuo só foi posto em operação nos dias que os ensaios foram programados.

O desempenho da desinfecção foi avaliado por meio dos exames de inativação dos coliformes totais e *E. coli*. A ação oxidante foi avaliada por meio das análises de carbono orgânico dissolvido (COD) e do sulfeto de hidrogênio. As análises foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012), exceto para análise do ácido peracético residual, que foi realizado por kits VACU-VIALS (Chemetrics, USA) aplicados ao monitoramento da qualidade de águas residuárias.

4.5. Procedimento experimental e definições

4.5.1. Monitoramento do RAANA piloto, desinfecção e oxidação

O desempenho do RAANA piloto foi avaliado por meio do monitoramento das variáveis operacionais. O esgoto e o efluente gasoso eram coletados em seus respectivos pontos para exames e análises. Na Tabela 7 foram relacionadas as variáveis monitoradas, a frequência de amostragem, exames e análises, o método, bem como as respectivas referências.

Tabela 7 – Variáveis monitoradas, frequência de análise, métodos e referências.

Variável	Frequência	Método	Referência
Alcalinidade	S	(DiLallo e Albertson, 1961) modificado	(RIPLEY; BOYLE; CONVERSE, 1986)
Temperatura	S	2250 B	
pH	S	4500 H ⁺ B	
OD	S	4500-O G	
DQOt	S	5220 D	
DQOf	S	5220 D	
COD	s		
NTK	S	4500 N _{org}	
N-amoniacal	S	4500 NH ₃ C	
N-NO ₂ ⁻ ,	S	4500-NO ₂ ⁻ B	(APHA, 2012)
N-NO ₃ ⁻	S	4500-NO ₃ ⁻ E	
P-PO ₄ ³⁻	S	4500-PE	
Sulfato SO ₄ ²⁻	S	4500-SO ₄ ²⁻ E	
Sulfeto S ²⁻	S	4500-SO ²⁻ D	
Composição do biogás	S	Kit Embrapa	
Sólidos totais (Fixos e Voláteis)	S	2540 B e 2540 E	
Sólidos em suspensão (Fixos e Voláteis)	S	2540 D e 2540 E	(APHA, 2012)
Ácido peracético	S	Kit Chemetrics	

Tabela 7 - Variáveis monitoradas, frequência de coleta e análise, métodos e referências
(continuação)

Variável	Frequência	Método	Referência
Cloro	S	Kit Hach	
Coliformes totais	S	Membrana filtrante	
<i>E. coli</i>	S		

Nota: S = semanal.

4.5.2. Cálculos e definições

O desempenho global foi estimado para cada zona biológica. O cálculo considerou a DQO total afluente de uma determinada zona biológica e a DQO filtrada no efluente, repetindo-se o procedimento para avaliar o desempenho global do RAANA piloto. A equação para estimar o desempenho foi previamente definida (equação 20).

A carga orgânica volumétrica aplicada (COV_a) foi calculada de acordo com a equação 27.

$$COV_a = \frac{Q \times [DQOt]}{V\text{-zona}} \quad (27)$$

COV_a : Carga orgânica volumétrica aplicada ($\text{KgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)

Q: Vazão de esgoto ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)

DQOt: Demanda química de oxigênio total afluente ($\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

V-zona: Volume da zona biológica considerada para o cálculo (m^3)

A carga orgânica volumétrica removida (COV_r) foi calculada de acordo com a equação 28.

$$COV_r = \frac{Q \times [DQOt - DQOf]}{V\text{-zon}} \quad (28)$$

COV_r : Carga orgânica volumétrica removida ($\text{KgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)

Q: Vazão de esgoto ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)

DQOt: Demanda química de oxigênio total afluyente (Kg. m⁻³)

DQOf: Demanda química de oxigênio filtrada efluente (Kg. m⁻³)

V-zona: Volume da zona biológica considerada para o cálculo (m³)

A carga orgânica superficial aplicada (COS_a) foi calculada de acordo com a equação 29.

$$COS_a = \frac{Q \times [DQOt]}{AMS-zona} \quad (29)$$

COS_a: Carga orgânica superficial aplicada (gDQO.m⁻².d⁻¹),

Q: Vazão de esgoto (L.d⁻¹)

DQOt: Demanda química de oxigênio total afluyente (g.L⁻¹)

AMS-zona: Área de meio suporte disponível para crescimento do biofilme em cada zona biológica (m²)

A carga orgânica superficial removida (COS_r) foi calculada de acordo com a equação 30.

$$COS_r = \frac{Q \times [DQOt - DQOf]}{AMS-zona} \quad (30)$$

COS_r: Carga orgânica superficial removida (gDQO.m⁻².d⁻¹)

Q: Vazão de esgoto (L.d⁻¹)

DQOt: Demanda química de oxigênio total afluyente (g.L⁻¹)

DQOf: Demanda química de oxigênio filtrada efluente (g.L⁻¹)

AMS-zona: Área de meio suporte disponível para crescimento do biofilme em cada zona biológica (m²)

A carga de nitrogênio superficial aplicada (CNS_a) foi calculada de acordo com a equação 31.

$$CNS_a = \frac{Q \times (N - NH_4^+)}{AMS-zona} \quad (31)$$

CNSa: Carga de nitrogênio superficial aplicada ($\text{gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$),

Q: Vazão de esgoto (L.d^{-1})

N-NH_4^+ : Concentração de nitrogênio amoniacal (gN.L^{-1})

AMS-zona: Área de meio suporte disponível para crescimento do biofilme em cada zona biológica (m^2)

A carga de nitrogênio superficial oxidada (CNSo) foi calculada de acordo com a equação 32.

$$CNS_o = \frac{Q \times [(N-NH_4^+_{af}) - (N-NH_4^+_{ef})]}{AMS-zona} \quad (32)$$

CNSo: Carga de nitrogênio superficial oxidado ($\text{gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$),

Q: Vazão de esgoto (L.d^{-1})

$\text{N-NH}_4^+_{af}$: Concentração de nitrogênio amoniacal afluyente (gN.L^{-1})

$\text{N-NH}_4^+_{ef}$: Concentração de nitrogênio amoniacal efluente (gN.L^{-1})

AMS-zona: Área de meio suporte disponível para crescimento do biofilme em cada zona biológica (m^2)

O cálculo para avaliar a remoção do nitrogênio total foi efetuado de acordo com a equação 33.

$$NT_{rem} = \frac{[(N-NTK+N-NO_2^-+N-NO_3^-)af - (N-NTK+N-NO_2^-+N-NO_3^-)ef]}{(N-NTK+N-NO_2^-+N-NO_3^-)af} \times 100 \quad (33)$$

NTremo: Remoção de nitrogênio (%),

$(N-NTK+N-NO_2^-+N-NO_3^-)af$: Nitrogênio total afluyente (mg.L^{-1})

$(N-NTK+N-NO_2^-+N-NO_3^-)ef$: Nitrogênio total efluente (mg.L^{-1})

O desempenho da zona anóxica em termos de remoção de nitrogênio na forma oxidada foi reportado como eficiência de remoção de nitrato. Esses termos foram definidos na equação 34.

$$E - NO_3^- (\%) = \frac{[(N-NO_3^- af) - (N-NO_3^- ef)]}{NO_3^- af} \times 100 \quad (34)$$

E-NO₃⁻ (%): Eficiência de remoção de nitrato (%)

N-NO₃⁻ af: Concentração de nitrato afluyente a zona anóxica (mgN.L⁻¹)

N-NO₃⁻ ef: Concentração de nitrato efluente a zona anóxica (mgN.L⁻¹)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização físico-química do esgoto sanitário

O esgoto doméstico possui aproximadamente 99,99 % de água e 0,01 % de impurezas na forma de sólidos orgânicos, inorgânicos, basicamente medidos na forma suspensa e dissolvida, bem como pequena parcela de gases. As características do esgoto sanitário bruto estudado podem ser verificadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Resumo estatístico da caracterização geral do esgoto sanitário bruto.

Parâmetro	Média	Máximo	Mínimo	Desvio padrão	n
DQOt (mg.L ⁻¹)	384	816	234	99	32
DQOf (mg.L ⁻¹)	181	244	74	39	32
COD (mg.L ⁻¹)	51	70	35	9	32
ST (mg.L ⁻¹)	449	633	270	81	24
STV (mg.L ⁻¹)	230	400	9	87	21
STF (mg.L ⁻¹)	212	357	0	79	21
SS (mg.L ⁻¹)	114	198	52	39	16
SSV (mg.L ⁻¹)	86	158	39	34	13
SSF (mg.L ⁻¹)	34	116	3	28	13
S-H ₂ S (mg.L ⁻¹)	4	9	0	2	32
S-SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	3	15	0	5	32
S-total (mg.L ⁻¹)	7	15	3	3	32
pH	7,4	8,0	7,0	0,2	32
Alcalinidade (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	177	213	136	20	32
N-NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,01	0,04	0,00	0,01	29
N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,75	1,05	0,00	0,24	29
N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	43	56	26	8	32
NTK (mg.L ⁻¹)	58	75	41	7	32
N-total (mg.L ⁻¹)	60	75	48	7	32
P-PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	4	7	1	2	9

Nota: A alcalinidade foi apresentada como alcalinidade a bicarbonato. COD = Carbono orgânico dissolvido.

O esgoto sanitário foi classificado entre fraco e médio, em termos de DQO e SS, o nitrogênio amoniacal foi classificado entre médio e forte e para o fósforo solúvel entre fraco e médio (METCALF & EDDY, 2016). A relação carbono DQOt/nitrogênio N-NH₄⁺ para o esgoto

bruto foi igual a 9,0 e a relação C:N:P foi igual a 86,3:9,6:1,0. A partir da relação C:N:P, foi verificado que não havia déficit de nutrientes no esgoto sanitário, comparando com as frações de C:N:P apresentadas na literatura para tratamento de águas residuárias por processo anaeróbio.

Outra característica verificada no esgoto bruto foi a relação alcalinidade (mgCaCO_3)/nitrogênio amoniacal (mgN-NH_4^+) igual a 4,1. Esse valor é menor do que 7,14 recomendado para oxidação completa do nitrogênio, limitando a nitrificação (EPA, 1993). A relação alcalinidade/nitrogênio poderia ser corrigida por fornecimento externo de alcalinizante ou recirculação do efluente da zona anóxica, porém nenhuma intervenção foi efetuada, para verificar o potencial do RAANA piloto no tratamento do esgoto com as características iniciais.

5.2. Avaliação dos meios suporte para MBBR em escala de bancada

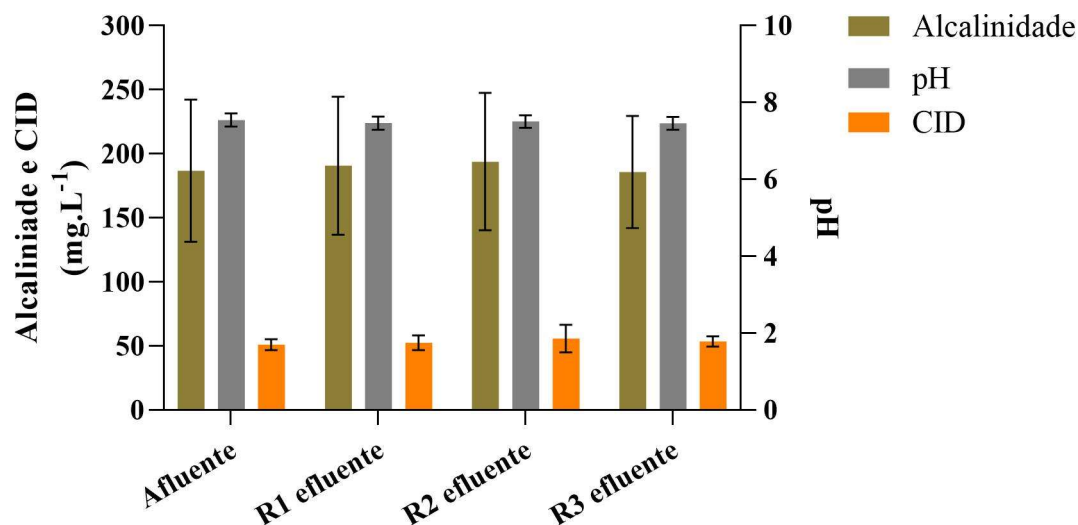
5.2.1. Remoção da matéria orgânica e nitrificação

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o monitoramento dos reatores MBBR em escala de bancada, que foram monitorados por 75 dias, considerando os principais resultados a partir do dia 25/05/2017.

As análises laboratoriais do nitrogênio amoniacal e nitrato não foram realizadas, o monitoramento do processo de nitrificação só ocorreria se indícios de oxidação do nitrogênio fossem detectados no monitoramento da alcalinidade, pH e carbono inorgânico dissolvido (ver Figura 27).

A nitrificação é um processo favorecido nos reatores com disponibilidade de oxigênio dissolvido e baixa concentração de matéria orgânica tal que a competição por OD seja favorável aos microrganismos nitrificantes. Um dos pontos limitantes do processo é a quantidade dos microrganismos capazes de oxidar o nitrogênio, pois possuem crescimento lento, necessitando de tempo de retenção celular elevado.

Figura 27 - Variação da alcalinidade, pH e CID no afluente e efluente dos reatores.



A alcalinidade média afluente foi 187 ± 55 e 191 ± 53 , 193 ± 53 , 186 ± 44 $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ no efluente dos reatores R1, R2 e R3, respectivamente. O valor médio do pH afluente foi igual a $7,5 \pm 0,2$ e $7,4 \pm 0,2$, $7,5 \pm 0,2$ e $7,4 \pm 0,2$ no efluente dos reatores R1, R2 e R3, respectivamente. O CID afluente foi igual a 50 ± 4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e no efluente foi igual a 52 ± 6 , 56 ± 11 e 53 ± 4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para os reatores R1, R2 e R3, respectivamente. Não foram encontradas diferenças significativas para alcalinidade, pH e concentração de DIC entre o afluente e o efluente dos MBBRs (teste de Tukey, $p > 0,05$).

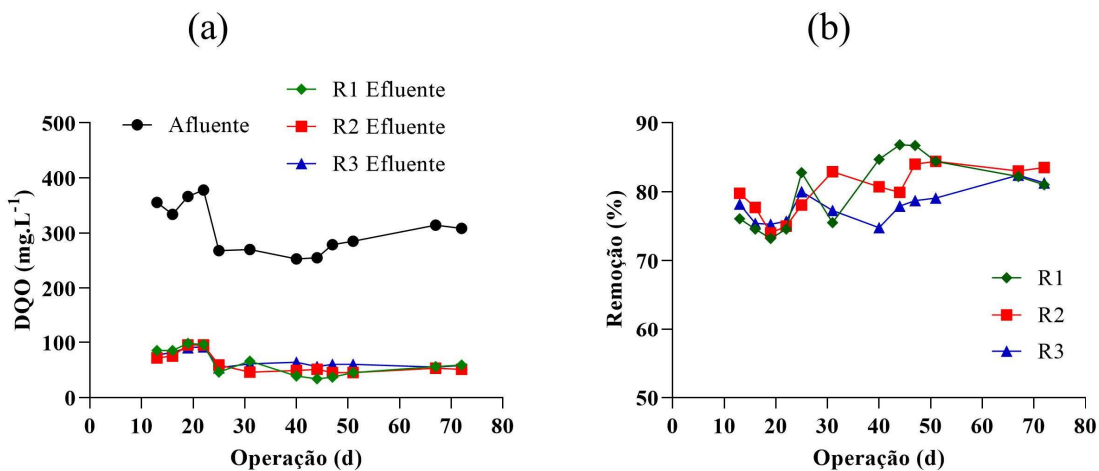
A relação C/N no esgoto bruto foi igual a 7,15. O que indica a necessidade de remover parte da matéria orgânica antes do reator ou zona nitrificante. Os microrganismos heterotróficos têm coeficiente de crescimento celular elevado, que favorece a colonização da superfície do meio suporte em detrimento das bactérias nitrificantes (METCALF & EDDY, 2016). De acordo com Campos et al. (1999), para a oxidação do nitrogênio amoniacal em reatores que tratam compostos orgânicos e nitrogenados, a concentração de matéria orgânica deve ser mantida baixa.

Neste estudo o esgoto sanitário não foi tratado antes de ser inserido nos reatores de bancada. Assim, maior concentração de compostos orgânicos na zona de oxidação-nitrificação levou a competição por oxigênio dissolvido entre os microrganismos heterotróficos (remoção de COD) e autotróficos (oxidação de amônia) no biofilme, com vantagem para o primeiro grupo sobre o processo de nitrificação (AZIMI et al., 2007). Desde o início da operação, os reatores foram operados com TDH de 2 h, que é inferior a 7-8 h e 10-13 h para duplicação das bactérias oxidadoras de amônia (BOA) e bactérias oxidadoras de nitrito (BON), respectivamente (PENG;

ZHU, 2006). Então provavelmente a concentração de matéria orgânica no esgoto afluente e o baixo TDH dos reatores influenciaram negativamente a formação de biofilme nitrificante nos meios suporte avaliados.

O desempenho dos reatores em termos de remoção de matéria orgânica pode ser verificado na Figura 28. A concentração de DQO afluente foi igual a $306 \pm 44 \text{ mg.L}^{-1}$ e a DQO efluente foi de $62 \pm 24 \text{ mg.L}^{-1}$, $61 \pm 19 \text{ mg.L}^{-1}$ and $67 \pm 14 \text{ mg.L}^{-1}$ para R1, R2 e R3, respectivamente. Os desempenhos globais para remoção de matéria orgânica foram iguais a $80 \pm 5 \%$ (R1), $80 \pm 3,5 \%$ (R2) e $78 \pm 2,4 \%$ (R3). A avaliação estatística permitiu concluir que houve diferença significativa para o desempenho de cada reator (teste de Tukey, $p < 0.05$). No entanto, não foi observado diferença significativa comparando a DQO efluente entre os três reatores (teste de Tukey, $p > 0.05$), ou seja, as eficiências de remoção da matéria orgânica foram estatisticamente iguais.

Figura 28 – (a) Variação temporal da DQO afluente e efluente e (b) desempenhos dos reatores R1, R2 e R3.



Os desempenhos satisfatórios foram verificados em poucos dias de operação, provavelmente devido ao crescimento rápido do biofilme na superfície do meio suporte. A remoção elevada depois de poucos dias de operação é típico dos reatores aeróbios (YANG et al., 2018). Os resultados verificados neste estudo estão de acordo com pesquisas que observaram crescimento estável do biofilme e elevada remoção de DQO (75-82 %), entre 6 e 17 dias de operação (GONZALEZ et al., 2011; DIAS et al., 2018).

A remoção de DQO nos reatores (78-80 %) foi menor do que esperado para processo aeróbio, de acordo com estudos que verificaram remoção entre 85 e 88 % (ZINATIZADEH; GHAYTOOLI, 2015; AZIZI et al., 2015). A remoção inferior pode ter ocorrido por limitação

da hidrólise da fração particulada da matéria orgânica, que é dependente da quantidade de biomassa presente nos reatores e do tempo que a biomassa permanece no bioreactor (ØDEGAARD; GISVOLD; STRICKLAND, 2000). O tempo de detenção hidráulico dos MBBRs pode ter causado um efeito negativo que dificultou alcançar maior remoção de DQO, como 80 % com TDH de 19h (DIAS et al., 2018). No entanto, os resultados desta pesquisa estão de acordo com outros estudos que avaliaram o tratamento de água residuária em MBBR (verificar Tabela 9).

Tabela 9 – Comparação da remoção de matéria orgânica em reatores MBBR com diferentes TDH, enchimento do meio suporte, DQO afluente, volume de reator, área do meio suporte e material de fabricação.

Reator	Água residuária	DQO afluente (mg.L ⁻¹)	Volume (L)	TDH (h)	Enchimento (%)	Meio suporte	Área do meio suporte (m ² .m ⁻³)	Remoção (%)	Referencias
MBBR	Esgoto	236-389	2000	2,6-19	60	Reciclado (PP)	112-610	80-88	(DIAS et al., 2018)
MBBR	Esgoto	632	11	3	40	Tudo corrugado (PP)	350	85	(AZIZI; VALIPOUR; SITHEBE, 2013)
MBBR	Sintética	500-8000	2,2	8	50	K1	500	45-95	(AYGUN; NAS; BERKTAY, 2008)
MBBR	Sintética	300-350	8,6	7	40-60	Plástico (PEAD)	Ni	70	(WEI et al., 2016)
						K1 (PEAD)	500	80	
MBBR	Esgoto	306	7,5	2	50	Tudo corrugado (HDPE)	390	80	Este estudo
						Flocos de plástico (HDPE)	1000	78	

Nota: Ni = Não informado.

Wei et al., (2016), investigou MBBRs com diferentes volumes de meio suporte (40, 50 e 60 %), para tratamento de água residuária em escala de laboratório. A remoção de DQO foi igual a 70 % para os três reatores, este desempenho foi menor que o verificado neste estudo (78-80 %), com enchimento de meio suporte igual a 50 %.

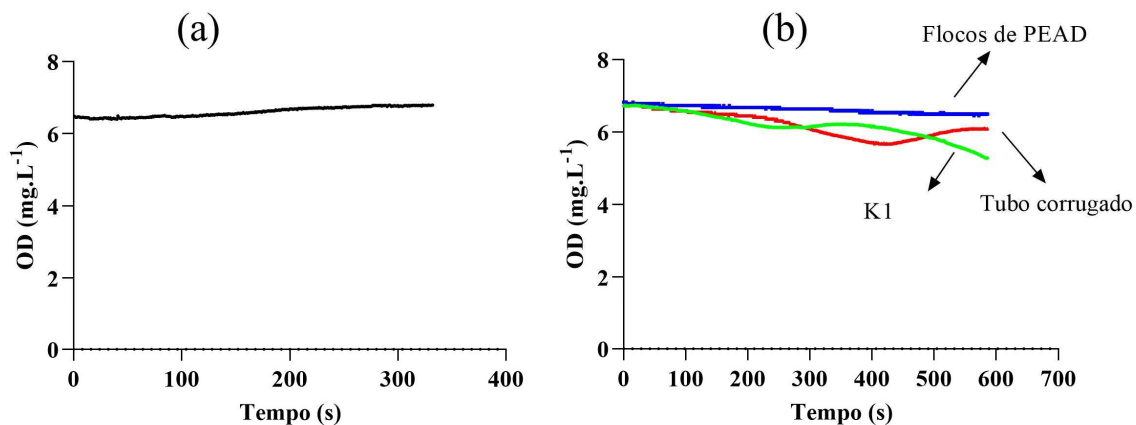
Todos os estudo foram desenvolvidos em reatores com diferentes volumes, águas residuárias, TDH, fração de enchimento, tipo e área do meio suporte, no entanto, em geral os desempenhos obtidos foram similares, exceto a remoção de DQO igual a 45-68 %, devido às baixas concentrações de oxigênio dissolvido em altas cargas orgânicas superficiais igual a 48 e 96 gDQO.m⁻².d⁻¹, observado por (AYGUN; NAS; BERKTAY, 2008). Os resultados obtidos nesta pesquisa indicam que o MBBR preenchido com meio suporte alternativo (Flocos de PEAD), sem superfície protegida, pode ser utilizado para remoção biológica da matéria orgânica, pois resultou em desempenho semelhante ao meio suporte confeccionado de tubo

corrugado ou o meio suporte K1, que é amplamente utilizado em MBBR para tratamento de água residuária.

5.2.2. Avaliação da atividade do biofilme via célula respirométrica

Os ensaios respirométricos foram desenvolvidos para avaliar o consumo do oxigênio dissolvido pelo biofilme aderido nos diferentes tipos de meios suporte. O crescimento do biofilme na superfície do meio suporte leva ao aumento da densidade do licor misto no reator e do tempo de detenção das bolhas de ar dentro do reator, melhorando a eficiência da aeração (COLLIVIGNARELLI; ABBÀ; BERTANZA, 2019). O consumo do oxigênio dissolvido no biofilme é mostrado na Figura 29.

Figura 29 – Respirograma: (a) ensaio em branco, (b) ensaio dos diferentes meios suporte.



Na amostra em branco o oxigênio dissolvido variou de 6,5 a 6,7 mg.L⁻¹, indicando que a variação não foi significativa (Figura 29 a). Para o meio suporte K1 a concentração de OD diminuiu de 6,73 mg.L⁻¹ para 5,28 mg.L⁻¹, consumindo 0,022 mg de OD. Para o meio suporte tubo corrugado a concentração de OD diminuiu de 6,73 mg.L⁻¹ para 6,10 mg.L⁻¹, consumindo 0,009 mg de OD e para os flocos de PEAD a concentração de OD diminuiu de 6,82 mg.L⁻¹ para 6,5 mg.L⁻¹, com consumo de 0,005 mg (Figura 29 b). O consumo de OD no ensaio com o meio suporte K1 resultou na maior utilização de OD por superfície do que os meios suporte tubo corrugado e flocos de PEAD.

O consumo de OD ocorreu apenas nos ensaios respirométricos com amostra de esgoto filtrado e meio suporte, tornando evidente a atividade da biomassa aderida aos meios suporte. O consumo superficial de OD igual a $0,0079 \pm 0,0013 \mu\text{gDO} \cdot \text{mm}^{-2}$, $0,0033 \pm 0,0015 \mu\text{gDO} \cdot \text{mm}^{-2}$

² e $0,0031 \pm 0,0026 \mu\text{gDO}\cdot\text{mm}^{-2}$ foi alcançado para K1, tubo corrugado a flocos de PEAD, respectivamente. O consumo superficial verificado para tubo corrugado foi quase a metade do consumo verificado com o K1 e o consumo de OD verificado com os flocos foi ligeiramente menor do que o consumo de OD com tubo corrugado. Este resultado pode ser devido à falta de superfície exposta do meio suporte flocos de PEAD, que não tem área específica protegida como os meios suporte tubo corrugado ou K1, que favorece a colonização por biofilme (AYGUN; NAS; BERKTAY, 2008; TORRESI et al., 2017; TOMBOLA et al., 2019).

A partir do resultados pode-se assumir que o oxigênio foi consumido durante a degradação biológica da matéria orgânica, devido a atividade dos microrganismos heterotróficos aderidos ao meio suporte (METCALF & EDDY, 2016). O consumo de oxigênio dissolvido foi maior com meio suporte K1 do que os flocos de PEAD e tubo corrugado, indicando que o biofilme no R1 poderia ser mais eficiente na remoção de matéria orgânica do que R2 ou R3. No entanto, sob as condições do trabalho, nenhuma diferença de desempenho foi observada (teste de Tukey, $p > 0.05$).

Para diminuir a diferença de oxigênio dissolvido consumido, aumentar a fração de enchimento de meio suporte parece ser uma alternativa, pois disponibiliza mais superfície para crescimento do biofilme em cada reator. Santos et al. (2020) avaliaram o tratamento de água residuária com DQO afluente igual a $1200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, concluindo que o MBBR com enchimento de meio suporte igual a 40 % (remoção de DQO igual a 80 %) foi melhor que a fração de enchimento de 20 % (remoção de DQO igual a 60 %). Baseado nos resultados obtidos durante o monitoramento dos três reatores, sob as condições avaliadas, foi observado que mesmo com a menor taxa de consumo de OD verificada com os flocos de PEAD e tubo corrugado do que K1, a remoção de matéria orgânica em MBBR com meio suporte alternativo foi compatível com desempenhos observados na literatura (60-85 %) (AZIZI; VALIPOUR; SITHEBE, 2013; WEI et al., 2016; MANE et al., 2018; SANTOS et al., 2020).

5.3. Operação do RAANA piloto: Partida e adaptação

O monitoramento do RAANA piloto ocorreu entre os dias 30/05/2018 e 03/07/2018, total de 34 dias. A vazão do esgoto afluente foi igual a $20 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, que resultou no tempo de detenção hidráulico teórico igual a 18 h.

5.3.1. Remoção de matéria orgânica nas diferentes zonas biológicas do RAANA piloto

A remoção da matéria orgânica poderia ocorrer nas 4 zonas biológicas do RAANA piloto: na primeira zona devido à digestão anaeróbia, na segunda e terceira por causa da degradação por bactérias heterotróficas e na quarta por desnitrificação heterotrófica. A avaliação do desempenho ocorreu via análise da DQO total, DQO filtrada e Carbono Orgânico Dissolvido (COD). Na Tabela 10 e Tabela 11 são apresentados os resumos estatísticos da DQO total e DQO filtrada, respectivamente.

Tabela 10 – Concentrações de DQO total nas diferentes zonas biológicas do RAANA piloto.

	Concentração (mgDQOt.L ⁻¹)				
	P0	P1	P2	P3	P4
Média	477,0	256,5	139,3	98,3	88,8
Máximo	816,3	357,5	196,3	135,0	123,8
Mínimo	295,0	195,0	87,5	73,8	71,3
Desvio padrão	201,0	62,9	39,3	24,4	23,5

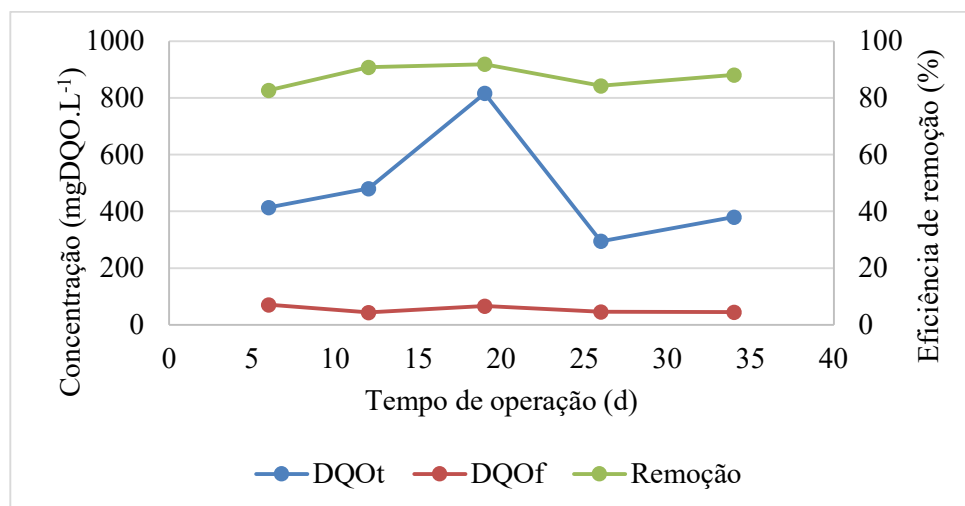
Nota: P0-afluente da zona anaeróbia, P1-efluente da zona anaeróbia-afluente da zona aeróbia, P2-efluente da zona aeróbia-afluente da zona nitrificante, P3-efluente da zona nitrificante-afluente da zona anóxica, P4-efluente da zona anóxica (efluente final).

Tabela 11 - Dados de DQO filtrada nas diferentes zonas biológicas do RAANA piloto.

	Concentração (mgDQOf.L ⁻¹)				
	P0	P1	P2	P3	P4
Média	205,5	98,8	56,3	56,8	54,7
Máximo	243,8	152,5	84,5	79,3	71,4
Mínimo	127,5	62,5	32,6	33,7	44,3
Desvio padrão	45,5	33,1	24,5	20,6	13,0

Verificou-se que a remoção biológica da matéria orgânica ocorreu dentro de poucos dias após o início da operação do RAANA piloto. O sistema apresentou excelentes resultados na primeira semana de monitoramento. A DQOt no afluente foi igual a 477 ± 201 mg.L⁻¹ e no efluente a DQOf foi igual a $54,7 \pm 13$ mg.L⁻¹. O desempenho global verificado na zona anaeróbia foi igual a 77 ± 10 % e o RAANA piloto alcançou remoção média de 88 ± 4 % para o período monitorado (Figura 30).

Figura 30 – Desempenho global do RAANA piloto e eficiência de remoção de matéria orgânica expressa como DQO.

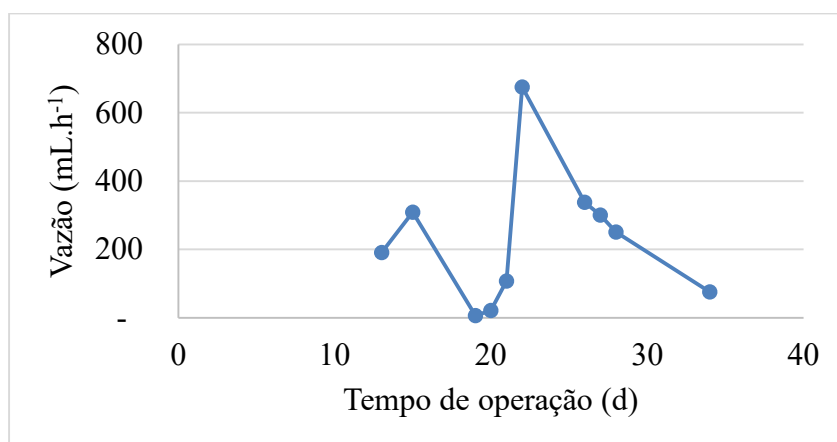


O desempenho verificado na primeira semana de monitoramento foi típico de reator UASB que já passou por período de partida. Slompo et al., (2019) investigaram um reator UASB que tratou mistura entre esgoto sanitário e água residuária da suinocultura, durante o período em que o reator UASB foi alimentado apenas com esgoto sanitário a remoção de DQO foi igual a 60 %. O desempenho da zona anaeróbia verificado neste trabalho (77 ± 10 %) pode ser atribuído ao inóculo granular com boa atividade biológica e ao meio suporte Biobob[®], que favorece a adesão rápida e crescimento da biomassa (ARAUJO JUNIOR et al., 2013).

5.3.2. Geração e tratamento do biogás

A geração do biogás foi observada a partir do 4º dia de monitoramento do RAANA piloto, comprovando que a inoculação da zona anaeróbia antecipou a atividade biológica. A produção do biogás foi confirmada por meio da inspeção de acrílico, porém a medição só foi possível a partir do 15º dia. Houve momentos que o fluxo do biogás foi muito pequeno, com vazão média de $227,5 \pm 198,8$ mL.h⁻¹, que foram associadas aos vazamentos em alguns pontos do sistema de coleta e medição do biogás. Porém, foi observado que havia geração contínua, como pode ser verificado na Figura 31.

Figura 31 – Variação da vazão de biogás.



Devido aos problemas de vazamento, o tratamento do biogás na zona anóxica do RAANA piloto só foi analisado 3 vezes, os resultados podem ser verificados na Tabela 12.

Tabela 12 - Monitoramento do sulfeto de hidrogênio na zona anóxica do RAANA piloto.

Tempo de operação (dia)	Sulfeto no biogás bruto (ppmv)	Sulfeto no biogás tratado (ppmv)	Remoção (%)
13	305	0	100
26	460	0	100
34	460	75	84

Nota: O biogás bruto foi coletado pouco antes da entrada na zona desnitrificante e o biogás tratado foi coletado acima da zona anóxica (*headspace*) do RAANA piloto.

A concentração média de sulfeto foi igual a 408 ± 89 ppmv no biogás bruto e 25 ± 43 ppmv no o biogás tratado, resultando em uma remoção igual a 95 ± 9 . O potencial do RAANA piloto para controlar odor e/ou desenvolver a desnitrificação autotrófica foi observado dentro de poucos dias de operação. Mesmo com poucas análises realizadas foi possível verificar que o tratamento do biogás na zona anóxica foi muito promissor, e que resultou no efluente gasoso com odor imperceptível para sulfeto de hidrogênio.

Na fase inicial do monitoramento foi detectada a entrada de bolhas de ar na zona anóxica e também a presença de microalgas. Provavelmente a remoção do sulfeto ocorreu via oxidação biológica usando o oxigênio como acceptor de elétrons (VIKROMVARASIRI; PISUTPAISAL, 2016). O crescimento das microalgas na zona anóxica foi favorecido pela parede translúcida do RAANA piloto, que posteriormente foi pintada na cor preta e coberta com lona plástica preta para diminuir a ação dos raios solares.

Nesta fase o monitoramento do sulfeto de hidrogênio foi realizado com Kit-Biogás, desenvolvido por pesquisadores da Embrapa Suínos e Aves, que é comercializado por uma empresa autorizada, porém o procedimento para quantificação do H₂S permitiu apenas inferir que ocorreu a remoção do sulfeto, pois a medição da concentração foi realizada por comparação visual. Outra versão do Kit acompanha um fotômetro, por isso, decidiu-se abandonar a metodologia, passando a seguir o procedimento proposto por Filho et al. (2010). O biogás era misturado com os reagentes do Kit-Biogás para absorção do H₂S, que posteriormente foi quantificado pelo método azul de metileno (APHA, 2012).

5.3.3. Conversão biológica do nitrogênio no RAANA piloto

A conversão do nitrogênio foi monitorada por meio do NTK, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, nitrogênio total (soma do NTK, nitrito e nitrato), alcalinidade parcial e pH. A concentração de nitrogênio amoniacal foi igual a $44,6 \pm 3,6$ mgN.L⁻¹ no esgoto bruto e $43,9 \pm 9,4$ mgN.L⁻¹ no efluente do RAANA piloto, verifica-se que não houve mudança significativa de nitrogênio (Tabela 13). Porém, ocorreu mudança para o nitrogênio amoniacal entre o efluente da zona anaeróbia e o efluente da zona anóxica, com concentrações médias de $52,3 \pm 8,5$ mgN.L⁻¹ e $43,9 \pm 9,4$ mgN.L⁻¹, respectivamente. O aumento do nitrogênio na zona anaeróbia do RAANA piloto pode ser resultado do processo de amonificação, como observado por Mendonça et al. (2006).

Tabela 13 – Concentrações de nitrogênio amoniacal nas diferentes zonas biológicas.

	Nitrogênio amoniacal (mgN.L ⁻¹)				
	P0	P1	P2	P3	P4
Média	44,6	52,3	45,5	44,8	43,9
Máximo	48,5	64,1	57,7	55,9	53,1
Mínimo	40,4	43,7	28,0	25,6	28,7
Desvio padrão	3,6	8,5	11,2	11,5	9,4

Ao contrário dos reatores MBBR em escala de bancada, que não oxidaram o nitrogênio, a nitrificação no RAANA piloto foi detectada a partir do 19^o dia de operação, com oxidação de 24 % do nitrogênio amoniacal, que foi confirmado por meio da detecção do nitrito, nitrato e o consumo de alcalinidade a bicarbonato na zona aeróbia. O desenvolvimento rápido

do processo de nitrificação deve ter ocorrido devido à remoção de boa parte da matéria orgânica na zona anaeróbia, que favoreceu a ação dos microrganismos autotróficos em detrimento dos heterotróficos nas zonas aeróbia e nitrificante.

Ao avaliar os valores médios apresentados na Tabela 14, verificou-se que parte do nitrogênio amoniacal oxidado não foi detectado na forma de nitrato, embora o balanço de nitrogênio amoniacal e alcalinidade indicassem a oxidação do nitrogênio nas zonas aeróbia e nitrificante. Para os valores de pH, a média mudou de $7,13 \pm 0,11$ no efluente da zona anaeróbia, para $7,42 \pm 0,26$ no efluente da zona nitrificante, indicando que o processo de nitrificação não ocorreu. Tanto a alcalinidade quanto o pH diminuem em decorrência da nitrificação, no entanto nesta fase do estudo os dados não puderam ser avaliados juntos e de forma clara para confirmar o processo. Gonzalez et al. (2011) avaliaram a formação de biofilme em uma célula de fluxo alimentada com água residuária simulando efluente de reator UASB, sob a taxa de aplicação de $0,5 \text{ gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, verificando que 9 dias de operação foram suficientes para formação e atividade do biofilme nitrificante. Então, é possível inferir que, no período de partida e adaptação do RAANA piloto ocorreu o processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas.

Tabela 14 – Concentração média e desvio padrão para nitrogênio amoniacal, nitrato, pH e alcalinidade nas zonas aeróbia e nitrificante do RAANA piloto.

	N-NH ₄ ⁺ (mgN.L ⁻¹)		N-NO ₃ ⁻ (mgN.L ⁻¹)		pH -		Alcalinidade (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	
	P1	P3	P1	P3	P1	P3	P1	P3
Média	52,32	44,81	0,75	1,66	7,13	7,42	242,55	181,55
Desvio padrão	8,5	11,44	0,23	1,27	0,11	0,26	47,11	53,49

Para avaliar a remoção biológica do nitrogênio devido aos processos de nitrificação e desnitrificação a análise mais adequada deve ser realizada por meio do balanço de nitrogênio total, apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 – Concentração média e desvio padrão para Nitrogênio Total nas diferentes zonas do RAANA piloto.

	Concentração (mgNT.L ⁻¹)				
	P0	P1	P2	P3	P4
Média	55,8	64,0	58,7	58,6	57,0
Desvio padrão	4,10	5,83	6,33	7,83	5,44

A partir do 19º dia de operação observou-se remoção de nitrogênio superior a 10 %, no entanto, além da possibilidade de nitrificação e desnitrificação simultâneas, acredita-se que houve contribuição de outros processos biológicos, por exemplo a remoção de nitrogênio por microalgas na zona anóxica (nesta fase o RAANA piloto não estava pintado), visto que o esgoto adentrava na zona anóxica com pouca matéria orgânica (57 ± 20 mgDQOf.L⁻¹) que pudesse ser utilizada para desnitrificação. A baixa concentração de matéria orgânica e a disponibilidade de nitrogênio (44 ± 11 mgN-NH₄⁺.L⁻¹) podem ter favorecido a atividade das microalgas.

5.4. Desempenho do RAANA piloto: Remoção de matéria orgânica

Os dados aqui apresentados são referentes aos resultados obtidos entre os dias 29/08/2018 e 12/06/2019, totalizando 378 dias desde o início da operação do RAANA piloto. Pode-se verificar na Tabela 16 as características operacionais durante as Fases 1, 2 e 3.

Tabela 16 – Resumo das diferentes fases de monitoramento do RAANA piloto.

Fase do estudo	Aeração (L.min ⁻¹)	Vazão de esgoto sanitário (L.h ⁻¹)	Vazão de etanol (L.h ⁻¹)	Recirculação de biogás (L.min ⁻¹)	Previsão de N removido via etanol (mgN.L ⁻¹)
Fase 1	12	20	0,50	-	Remoção total
Fase 2	12	25	0,50	3	10
Fase 3	12	25	-	3	-

5.4.1. Desempenho do RAANA piloto na remoção da matéria orgânica

A remoção de matéria orgânica foi monitorada por meio da demanda química de oxigênio e carbono orgânico dissolvido nas diferentes zonas biológicas. Verifica-se na Tabela 17 a DQO total e DQO filtrada nas diferentes fases e pontos de monitoramento do RAANA piloto.

Tabela 17 – Resumo estatístico para DQO total e DQO filtrada nos diferentes pontos de monitoramento.

Fase 1	Concentração (mgDQOt.L ⁻¹)					Concentração (mgDQOf.L ⁻¹)				
	P0	P1	P2	P3	P4	P0	P1	P2	P3	P4
Média	388	294	179	120	74	174	95	35	33	33
Máximo	515	570	951	575	174	231	154	75	57	57
Mínimo	301	174	51	39	40	135	75	19	10	9
Desvio padrão	49	127	241	139	35	30	20	14	11	13
n	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Fase 2	Concentração (mgDQOt.L ⁻¹)					Concentração (mgDQOf.L ⁻¹)				
Média	305	317	304	213	109	161	101	41	37	40
Máximo	375	653	844	398	164	233	153	52	49	53
Mínimo	234	151	55	58	64	74	79	20	17	25
Desvio padrão	47	172	264	129	36	49	27	14	12	10
n	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Fase 3	Concentração (mgDQOt.L ⁻¹)					Concentração (mgDQOf.L ⁻¹)				
Média	390	291	398	270	158	198	84	39	36	39
Máximo	448	433	546	466	326	230	94	51	47	54
Mínimo	302	201	328	190	71	141	69	27	27	30
Desvio padrão	52	74	87	91	90	33	10	8	7	8
n	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7

Nota: P0- Esgoto bruto, P1- Efluente da zona anaeróbia-afluente da zona aeróbia, P2- Efluente da zona aeróbia-afluente da zona nitrificante, P3- Efluente da zona nitrificante-afluente da zona anóxica, P4- Efluente a zona anóxica (efluente final).

Na Fase 1 a vazão de esgoto afluente foi mantida constante em 20 L.h⁻¹ (TDH total 18,2 h). A remoção de matéria orgânica em termos de eficiência global se deu da seguinte forma: a concentração média de DQO total no esgoto bruto foi de 388 ± 49 mgDQOt.L⁻¹ e 95 ± 20 mgDQOf.L⁻¹ no efluente da zona anaeróbia, 35 ± 14 mgDQOf.L⁻¹ no efluente da zona aeróbia, 33 ± 11 mgDQOf.L⁻¹ no efluente da zona nitrificante e 33 ± 13 mgDQOf.L⁻¹ no efluente da zona anóxica. A eficiência do RAANA piloto pode ser verificada na Tabela 18.

Tabela 18 – Resumo estatístico da eficiência global para remoção de DQO no RAANA piloto nas diferentes fases operacionais.

Eficiência global (%)					
Fase 1	Zonas biológicas				RAANA piloto
	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	
Média	75	88	70	60	92
Máximo	83	93	96	94	97
Mínimo	63	81	51	28	85
Desvio padrão	5	4	13	19	3
n	13	13	13	13	13
Fase 2	Zonas biológicas				RAANA piloto
	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	
Média	66	84	75	69	87
Máximo	77	97	98	91	92
Mínimo	43	71	20	7	80
Desvio padrão	12	8	26	30	4
n	7	7	7	7	7
Fase 3	Zonas biológicas				RAANA piloto
	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	
Média	78	86	91	84	90
Máximo	81	90	93	93	93
Mínimo	76	77	86	77	86
Desvio padrão	2	4	3	5	3
n	7	7	7	7	7

As eficiências globais obtidas na Fase 1 foram 75 ± 5 % para zona anaeróbia, 88 ± 4 % para zona aeróbia, 70 ± 13 % para zona nitrificante, 60 ± 19 % para zona anóxica e a eficiência do RAANA piloto foi de 92 ± 3 %.

Para Fase 2 a vazão de esgoto afluente foi igual a 25 L.h^{-1} (TDH total 14,5 h). A remoção global da matéria orgânica ocorreu da seguinte forma: a concentração média de DQO total no esgoto bruto foi de $305 \pm 47 \text{ mgDQOt.L}^{-1}$ e $101 \pm 27 \text{ mgDQOf.L}^{-1}$ no efluente da zona anaeróbia, $41 \pm 14 \text{ mgDQOf.L}^{-1}$ no efluente da zona aeróbia, $37 \pm 12 \text{ mgDQOf.L}^{-1}$ no efluente da zona nitrificante e $40 \pm 10 \text{ mgDQOf.L}^{-1}$ no efluente da zona anóxica. As eficiências globais foram iguais a 66 ± 12 % para zona anaeróbia, 84 ± 8 % para zona aeróbia, 75 ± 26 % para zona nitrificante, 69 ± 30 % para zona anóxica, e a eficiência para o RAANA piloto foi igual a 87 ± 4 %.

Durante a Fase 3 a vazão foi mantida em 25 L.h^{-1} . A remoção global de matéria orgânica se deu da seguinte forma: a concentração média de DQO total no esgoto bruto foi de $390 \pm 52 \text{ mgDQOt.L}^{-1}$ e $84 \pm 10 \text{ mgDQOf.L}^{-1}$ no efluente da zona anaeróbia, $39 \pm 8 \text{ mgDQOf.L}^{-1}$

¹ no efluente da zona aeróbia, 36 ± 7 mgDQOf.L⁻¹ no efluente da zona nitrificante e 39 ± 8 mgDQOf.L⁻¹ no efluente da zona anóxica. As eficiências das zonas biológicas foram iguais a 78 ± 2 % para zona anaeróbia, 86 ± 4 % para zona aeróbia, 90 ± 3 % para zona nitrificante e 84 ± 5 % para zona anóxica. A eficiência global do RAANA piloto foi igual a 90 ± 3 %.

Na resolução Conama 430/2011, a matéria orgânica é expressa como demanda bioquímica de oxigênio, e estabelece 120 mgDBO.L⁻¹ como limite para lançamento de esgoto tratado, que pode ser ultrapassado, desde que o sistema de tratamento tenha remoção mínima de DBO igual a 60 %. Neste estudo, a matéria orgânica foi monitorada como DQO, porém é possível inferir que o RAANA piloto atendeu o padrão para lançamento do esgoto tratado estipulado na legislação.

A zona anaeróbia do RAANA piloto apresentou remoção de matéria orgânica nas primeiras semanas de operação e manteve bons resultados durante todas as fases do monitoramento, provavelmente influenciada pela inserção do meio suporte Biobob[®] e inóculo com biomassa metanogênica (CENTURION et al., 2018), que foi muito importante para degradação da matéria orgânica e geração de biogás.

De acordo com Lew et al. (2004), nos reatores anaeróbios híbridos a retenção de sólidos no meio suporte contribui para remoção da DQO. A inoculação influenciou de forma positiva no funcionamento de um reator anaeróbio de leito expandido para tratamento de esgoto sanitário, o reator removeu 72 % de DQO (MENDONÇA et al., 2006). Esse resultado é semelhante ao verificado neste estudo, ou seja, a inoculação e imobilização da biomassa em meio suporte teve efeito benéfico para partida e estabilidade operacional do RAANA piloto.

O bom desempenho em termos de remoção da matéria orgânica na zona aeróbia em poucos dias de operação já era esperado, devido ao curto período de partida observado em estudos com reatores MBBR. A zona aeróbia do reator apresentou bons resultados desde os primeiros dias de operação.

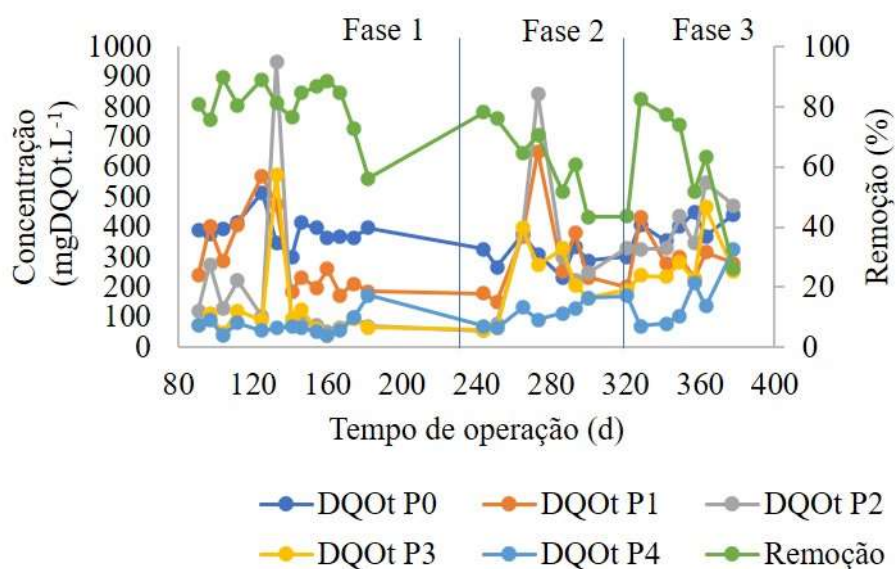
Dias et al. (2018) operaram reatores MBBR que removeram entre 75 e 82 % de DQO após 6 dias de operação e atribuíram o desempenho à rápida formação do biofilme, que teve forte correlação com as características físicas do meio suporte (superfície total, índice de vazios e forma geométrica). Gonzalez et al. (2011) operaram três células de fluxo para avaliar o crescimento de biofilme nitrificante. Os autores verificaram que 9 dias foram suficientes para crescimento do biofilme com atividade nitrificante.

Deve ser destacado que apesar de ter ocorrido boa remoção de matéria orgânica em todas as zonas biológicas do reator, os maiores abatimentos da DQO foram verificados nas zonas anaeróbia e aeróbia, como esperado, baseado na concepção do RAANA piloto.

Avaliando os dados de DQO filtrada, como parâmetro indireto para quantificar matéria orgânica de fácil degradação, foi observado remoção considerável tanto na zona anaeróbia quanto na zona aeróbia. Pouca mudança foi verificada entre a DQO filtrada nos efluentes das zonas aeróbia, nitrificante e anóxica: 35; 33 e 33 mgDQOf.L⁻¹ na Fase 1, 41; 37 e 40 mgDQOf.L⁻¹ na Fase 2 e 39; 36 e 39 mgDQOf.L⁻¹ na Fase 3, respectivamente. Provavelmente a remoção de matéria orgânica na zona nitrificante igual a 70 ± 13 %, 75 ± 26 % e 91 ± 3 % e na zona anóxica de 60 ± 19 %, 69 ± 30 % e 84 ± 5 %, nas Fases 1, 2 e 3, foram resultantes da retenção de sólidos em suspensão nos meios suporte e posterior ação biológica.

Algumas variações anormais para DQO total foram observadas (Figura 32). Por exemplo, no 133º dia de operação ocorreu a variação de 348 mgDQOt.L⁻¹ no esgoto bruto para 951 mgDQOt.L⁻¹ no efluente da zona aeróbia. Essa elevação pode ser resultado da grande quantidade de sólidos biológicos presente nas amostras, o que diminuiu a qualidade do esgoto tratado. Além disso, deve-se destacar que as coletas nos diferentes pontos do reator não consideraram a variação das características do esgoto bruto, nem os tempos de detenção hidráulico para cada zona biológica.

Figura 32 – Variação da DQO total e remoção da matéria orgânica (na forma de DQOt) nas diferentes fases de monitoramento.

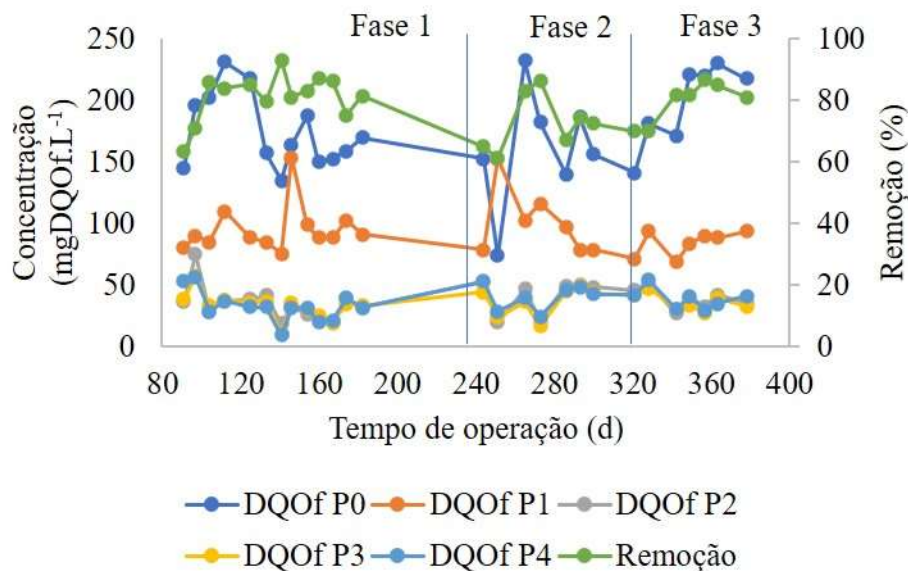


As zonas biológicas não dispunham de decantador para o lodo formado no tratamento, ou seja, a zona anaeróbia, que foi operada como reator híbrido (GUPTA; GUPTA; SINGH, 2010), não tinha decantador, que deve ser integrante do reator UASB. As duas zonas seguintes funcionaram como MBBR com mistura intensa do meio reacional, o que pode dificultar a

retenção de sólidos. No entanto, o desempenho global do RAANA piloto variou entre 87 ± 4 e 92 ± 3 %, em grande parte por causa da remoção substancial da matéria orgânica nas zonas anaeróbia e aeróbia e da capacidade de retenção de sólidos em suspensão na zona anóxica, que funcionou como biofiltro submerso.

Verifica-se na Figura 33 que a remoção de DQO filtrada ocorreu praticamente nas zonas anaeróbia e aeróbia. Durante todo o período experimental foi observado que, depois da zona aeróbia, a DQO filtrada permaneceu praticamente constante até o efluente do RAANA piloto.

Figura 33 - Variação da DQO filtrada e remoção da matéria orgânica (na forma de DQOf) nas diferentes fases do monitoramento.



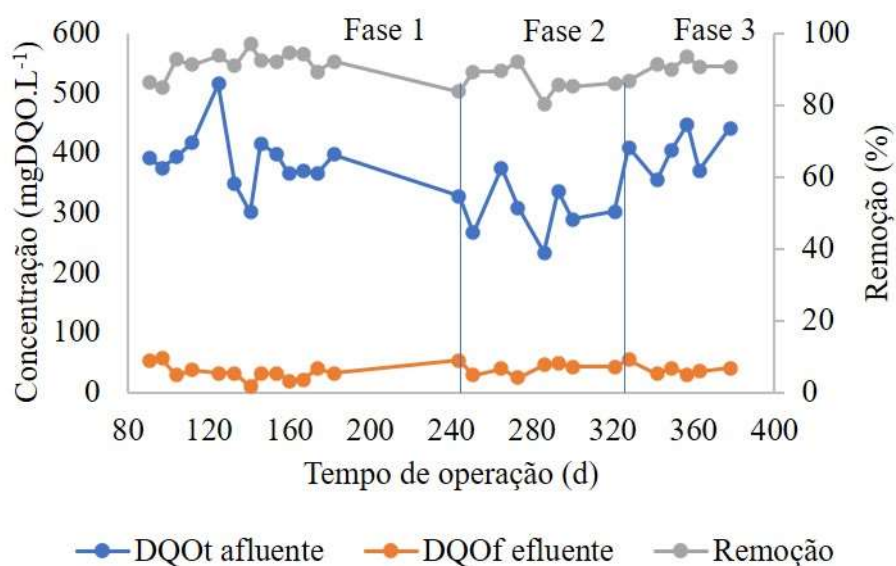
O uso de fonte externa de matéria orgânica ocorreu na Fase 1 e Fase 2. O etanol era introduzido na base da zona anóxica. Durante a Fase 1 a solução de etanol foi utilizada para desenvolver e estabelecer a desnitrificação, com possibilidade de remoção de grande quantidade de nitrogênio. Porém, na Fase 2, considerando a estequiometria, a quantidade de etanol adicionada foi suficiente para desnitrificar $10 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ e consumir em torno de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de oxigênio dissolvido presente no esgoto proveniente da zona nitrificante. A adição do etanol como fonte externa de matéria orgânica não alterou a qualidade do efluente, pois não foi observado grandes mudanças na concentração de DQO filtrada no efluente do RAANA piloto, posteriormente confirmado via análise do carbono orgânico dissolvido.

Em termos de desempenho global do RAANA piloto, verifica-se na Figura 34 que a

remoção de matéria orgânica no reator foi muito eficiente em todas as fases do monitoramento. As concentrações médias de matéria orgânica no efluente foram 33 ± 13 mgDQOf.L⁻¹, 40 ± 10 mgDQOf.L⁻¹ e 39 ± 8 mgDQOf.L⁻¹, para as Fases 1, 2 e 3, com desempenhos iguais a 92 ± 3 %, 87 ± 4 % e 90 ± 3 %, respectivamente.

A zona nitrificante não apresentou atividade biológica que contribuísse significativamente para redução da DQO total e filtrada. Esta função foi observada na zona anóxica, que por funcionar como biofiltro submerso, promoveu a retenção física de sólidos em suspensão diminuindo a DQO total, porém com pouca mudança para DQO filtrada.

Figura 34 – Variação da DQO no afluente, efluente e remoção global da matéria orgânica no RAANA piloto nas diferentes fases de monitoramento.



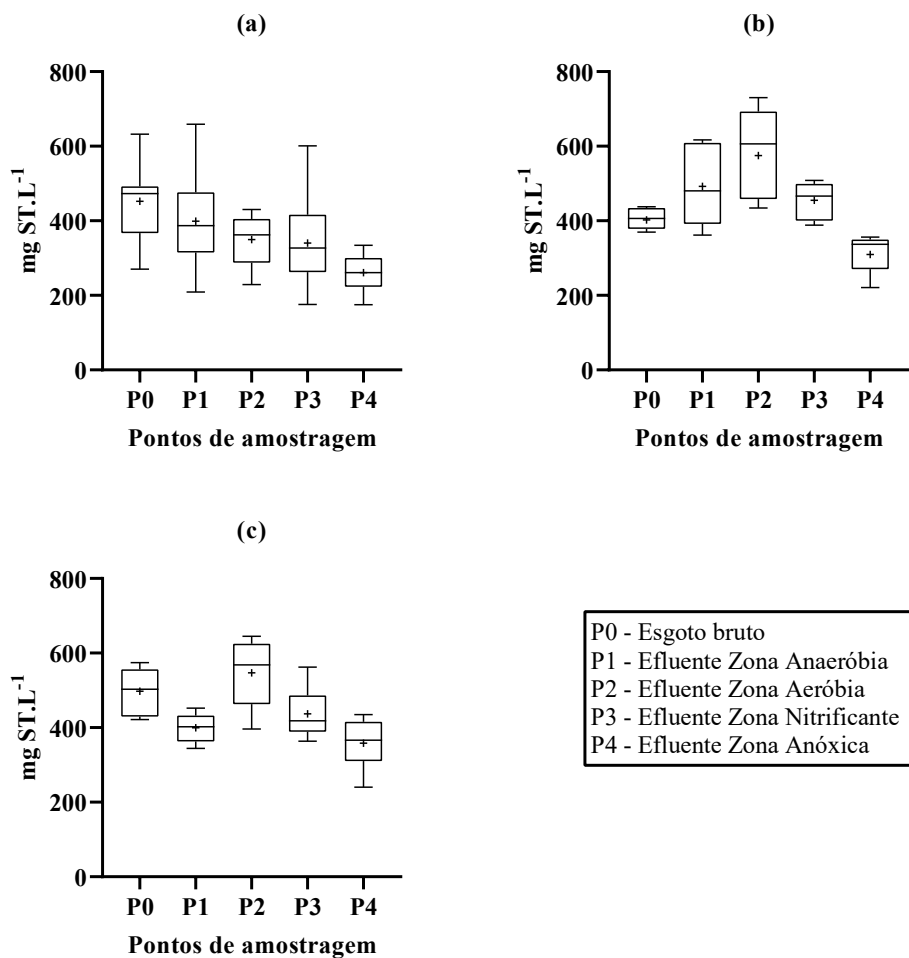
O desempenho do RAANA piloto nas diferentes fases foi semelhante aos resultados encontrados na literatura. Netto e Zaiat (2012) operaram um reator com zonas anaeróbia e aeróbia sobrepostas, que tratou esgoto sanitário, com biomassa aderida em argila expandida e Biobob® com TDH de 11,4 h e obtiveram 91 % para remoção de DQO. Mendonça et al. (2006) estudaram o tratamento de esgoto sanitário em reator de leito expandido com zonas anaeróbia e aeróbia sobrepostas, com TDH de 5,38 h e obtiveram desempenho de 79 % para remoção de DQO e 84 % para DBO.

A remoção de sólidos no reator foi avaliada em termo de sólidos totais (ST) e sólidos em suspensão totais (SST). Verifica-se na Figura 35 e Figura 36 que houve similaridade para variação dos ST e SST, porém, os valores de sólidos totais e sólidos em suspensão totais variaram consideravelmente. Na Fase 1 foi removido 5 % de ST e -16 % para SST na zona

anaeróbia (verificar Tabela 19 e Tabela 20). Na Fase 2 a remoção média foi de -23 % para ST e -123 % para SST e para Fase 3 a remoção média foi igual a 19 % para ST e -18 % para SST. O desempenho negativo tanto para ST quanto SST pode ter ocorrido por causa da mudança na vazão que foi ajustada de 20 L.h⁻¹ para 25 L.h⁻¹, aumentando a velocidade ascensional, e da ausência do decantador, resultando em arraste de sólidos.

Verifica-se que na zona anaeróbia houve a tendência de desempenho negativo para os sólidos, o que não significa que não houve digestão da matéria orgânica. É muito provável que os sólidos no efluente anaeróbio foram predominantemente flocos biológicos, facilmente carregados em um sistema sem decantador. De acordo com Lew et al. (2004), o reator UASB híbrido pode remover mais matéria orgânica que o reator UASB clássico, devido à atividade da biomassa aderida ao meio suporte acima da manta de lodo, mas as duas configurações precisam do decantador acima da zona de digestão, que garante a remoção de sólidos sedimentáveis.

Figura 35 –Variação da concentração de Sólidos Totais nos diferentes pontos de monitoramento do RAANA piloto, (a) Fase 1, (b) Fase 2 e (c) Fase 3.



Araujo et al. (2008) avaliaram um reator UASB híbrido de 16,3 L para tratar água residuária de uma indústria de produtos pessoais e doméstico, no qual foi utilizado cascas de coco seco como meio suporte, com TDH de 40 a 60 h, que removeu 92 %, provavelmente o TDH elevado também contribuiu para o desempenho do reator. O TDH do RAANA piloto (14-18 h) foi muito inferior ao utilizado por Araujo et al. (2008). No entanto, os resultados obtidos neste estudo indicam que a remoção de DQO no RAANA piloto foi influenciado pela ausência do decantador.

Na zona aeróbia também ocorreu variação significativa dos valores de ST e SST. Na Fase 1 observou-se remoção de 20 ± 37 % para ST e 56 ± 25 % para SST. Na Fase 2 foi verificado remoção negativa igual a -17 ± 15 % para ST e -43 ± 59 % para SST, e para Fase 3 a remoção foi de -37 ± 17 % para ST e -94 ± 67 % para SST. A zona aeróbia do RAANA piloto funcionou como MBBR, que é uma variação do lodo ativado, porém não foi instalado um decantador para separação dos sólidos. É importante salientar que a utilização de meio suporte pode diminuir a geração de sólidos, como demonstrado por Araujo Junior et al. (2013), mas ainda existe geração de lodo. Essa produção pode explicar parte do fenômeno que foi observado na zona aeróbia. Além disso, o período de monitoramento pode ser insuficiente para interpretar com segurança os resultados observados para ST e SST.

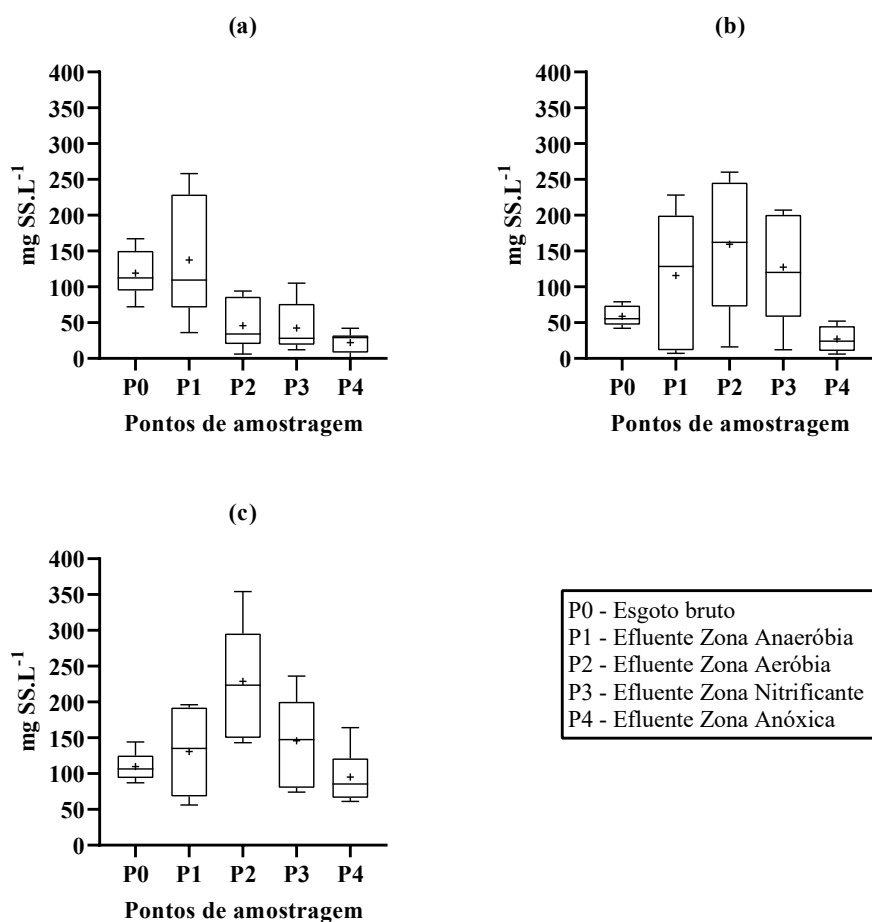
Tabela 19 – Resumo estatístico do desempenho do RAANA piloto em termos de remoção de Sólidos Totais nas diferentes fases operacionais.

Zonas biológicas Eficiência (%)					
Fase 1	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	RAANA piloto
Média	5	20	5	25	40
Máximo	50	100	26	63	53
Mínimo	-45	-10	-14	0,3	23
Desvio padrão	27	37	14	23	10
n	8	7	6	8	8
Fase 2	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	RAANA piloto
Média	-23	-17	29	32	23
Máximo	11	1	100	56	42
Mínimo	-61	-38	-11	8	9
Desvio padrão	26	15	36	17	12
n	7	7	7	6	7
Fase 3	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	RAANA piloto
Média	19	-37	19	17	28
Máximo	31	-7	30	41	44
Mínimo	-1	-55	8	-2	16
Desvio padrão	11	17	8	18	12
n	7	7	7	7	7

Nota: Os desempenhos negativos foram decorrentes da maior quantidade de sólidos no efluente comparado ao afluente da referida zona biológica avaliada.

As concentrações de ST e SST no efluente da zona aeróbia foram iguais a 360 ± 72 mgST.L⁻¹, 46 ± 34 mgSST.L⁻¹, 575 ± 119 mgST.L⁻¹, 160 ± 96 mgSST.L⁻¹ e 547 ± 94 mgST.L⁻¹, 229 ± 84 mgSST.L⁻¹, para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. Essas concentrações são muito inferiores às concentrações de SST dos sistemas de lodos ativados, mas estão de acordo com a literatura que indica concentração de SS entre 150 e 250 mgSS.L⁻¹. As concentrações médias de SST observadas neste trabalho são comuns para licor misto de MBBR tratando esgoto sanitário classificado entre médio e forte (MCQUARRIE et al., 2011).

Figura 36 – Variação da concentração de Sólidos em Suspensão Totais nos diferentes pontos de monitoramento do RAANA piloto: (a) Fase 1, (b) Fase 2 e (c) Fase 3.



Para a zona Nitrificante foi observado que ocorreu remoção de sólidos. Na Fase 1 a remoção foi igual a $5 \pm 14\%$ para ST e $5 \pm 61\%$ para SST, na Fase 2 a remoção foi de $29 \pm 36\%$ para ST e $18 \pm 27\%$ para os SST e na Fase 3 a remoção foi de $19 \pm 8\%$ para ST e $36 \pm 17\%$ para SST. A zona nitrificante também funcionou como MBBR e sem decantador. As concentrações médias de sólidos no efluente da zona nitrificante foram iguais a 385 ± 110 mgST.L⁻¹, 42 ± 35 mgSST.L⁻¹, 455 ± 49 mgST.L⁻¹, 128 ± 78 mgSST.L⁻¹ e 437 ± 70 mgST.L⁻¹, 146 ± 62 mgSST.L⁻¹, para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 20 - Resumo estatístico do desempenho do RAANA piloto em termos de remoção de Sólidos em Suspensão Totais nas diferentes fases operacionais.

Zonas biológicas Eficiência (%)					
Fase 1	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	RAANA piloto
Média	-16	56	5	41	77
Máximo	74	97	70	71	93
Mínimo	-117	25	-108	-21	60
Desvio padrão	62	25	61	40	13
n	8	7	6	5	6
Fase 2	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	RAANA piloto
Média	-123	-43	18	74	49
Máximo	90	17	54	88	92
Mínimo	-363	-136	-20	55	-25
Desvio padrão	199	59	27	15	44
n	6	5	5	5	5
Fase 3	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	RAANA piloto
Média	-18	-94	36	22	11
Máximo	51	10	51	67	43
Mínimo	-65	-170	13	-43	-68
Desvio padrão	44	67	17	46	41
n	6	6	6	6	6

Para zona Anóxica a remoção de sólidos totais e sólidos suspensos totais na Fase 1 foi de 25 ± 23 % para ST e 41 ± 40 % para SST, na Fase 2 a remoção foi 32 ± 17 % para ST e 74 ± 15 % para SST e para Fase 3 a remoção foi de 17 ± 18 % para ST e 22 ± 46 % para SST. As concentrações médias de sólidos no efluente foram iguais a 271 ± 57 mgST.L⁻¹, 22 ± 15 mgSST.L⁻¹, 310 ± 51 mgST.L⁻¹, 27 ± 19 mgSST.L⁻¹ e 359 ± 68 mgST.L⁻¹, 95 ± 38 mgSST.L⁻¹, para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente.

Os dados de Carbono Orgânico Dissolvido são apresentados na Tabela 21. Por meio do monitoramento do COD foi possível concluir alguns pontos importantes que se repetiram em todas as fases do monitoramento.

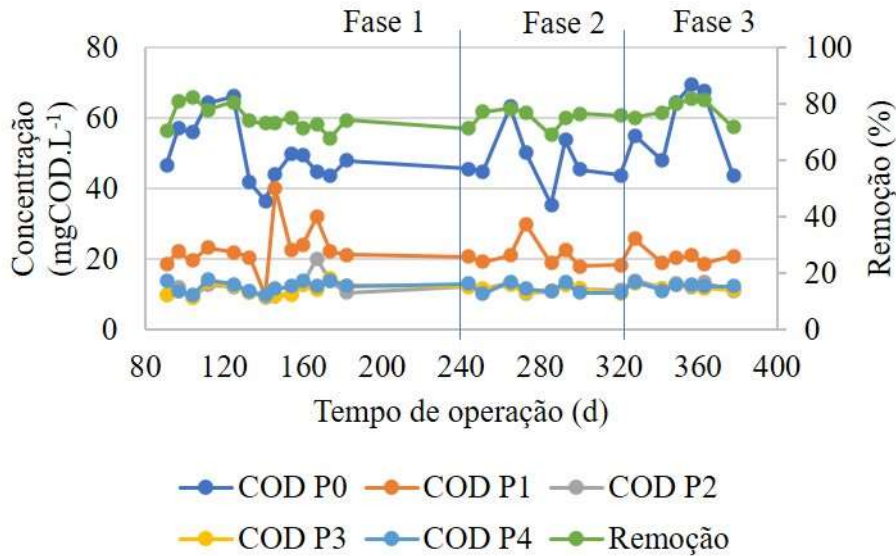
Tabela 21 – Resumo da estatística descritiva para concentração do carbono orgânico dissolvido nas diferentes fases da operação do RAANA piloto.

FASE 1	Concentração mg COD.L ⁻¹				
	P0	P1	P2	P3	P4
Média	49,9	22,9	11,8	11,2	12,2
Máximo	66,2	39,9	20,2	14,6	14,2
Mínimo	36,6	9,6	9,0	9,3	9,8
Desvio padrão	8,8	7,0	3,0	1,7	1,5
n	13	13	13	13	13
FASE 2	P0	P1	P2	P3	P4
Média	48,4	21,5	11,8	11,8	11,9
Máximo	63,3	29,9	13,2	12,9	13,7
Mínimo	35,4	17,9	10,4	10,6	10,2
Desvio padrão	21,2	8,7	4,0	1,0	0,9
n	7	7	7	7	7
FASE 3	P0	P1	P2	P3	P4
Média	56,0	20,6	12,3	12,0	12,2
Máximo	69,7	25,7	13,9	13,3	13,6
Mínimo	43,7	18,4	11,0	10,3	10,5
Desvio padrão	11,3	2,5	1,1	1,0	1,0
n	7	7	7	7	7

As zonas anaeróbia e aeróbia foram mais eficientes na remoção de carbono orgânico dissolvido que a zona nitrificante e anóxica. O desempenho da zona anaeróbia foi de 53 ± 17 ; 55 ± 9 e 62 ± 8 % e na zona aeróbia foi de 45 ± 16 ; 43 ± 10 e 40 ± 6 %, para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. Porém, a remoção de carbono orgânico dissolvido na zona nitrificante foi baixa, igual a 2 ± 14 ; $0,1 \pm 2$ e 3 ± 6 %, e pequeno acréscimo de COD foi verificado para zona anóxica ($-9,5 \pm 13$, -1 ± 9 e -2 ± 4 %). Essas baixas remoções eram esperadas, pois de acordo com a concepção do RAANA piloto, a matéria orgânica seria removida nas duas primeiras zonas biológicas, para favorecer a nitrificação na zona seguinte. O desempenho global do RAANA piloto foi igual a 75 ± 4 ; 75 ± 3 e 78 ± 4 % para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente.

As concentrações médias de carbono orgânico dissolvido no efluente da zona aeróbia foram iguais a $11,8 \pm 3,0$; $11,8 \pm 4,0$ e $12,3 \pm 1,1$ mgCOD.L⁻¹, no efluente da zona nitrificante foram $11,2 \pm 1,7$; $11,8 \pm 1,0$ e $12 \pm 1,0$ mgCOD.L⁻¹ e no efluente da zona anóxica foram iguais a $12,2 \pm 1,5$; $11,9 \pm 0,9$ e $12,2 \pm 1,0$ mgCOD.L⁻¹, para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente, ou seja, a quantidade de carbono orgânico no efluente da zona aeróbia praticamente manteve-se constante até o efluente do RAANA piloto. As concentrações de carbono orgânico dissolvido e as remoções nas diferentes fases do monitoramento estão representadas na Figura 37.

Figura 37 – Concentrações e remoções de carbono orgânico dissolvido nos pontos de monitoramento do RAANA piloto nas três etapas do estudo.



A zona anóxica recebeu fonte externa de matéria orgânica durante as Fases 1 e 2. O etanol que foi consumido, provavelmente, serviu como fonte de carbono e elétrons para os microrganismos desnitrificantes heterotróficos e microrganismos heterotróficos que utilizavam o oxigênio dissolvido proveniente da zona nitrificante para oxidação de matéria orgânica. Durante a Fase 2, na qual houve restrição da quantidade de etanol na zona anóxica, foi considerada demanda adicional de etanol para consumir o oxigênio vindo da zona nitrificante, foi adicionado quantidade suficiente para reduzir até 5 mg.L⁻¹. Ressalta-se que não houve alteração significativa da qualidade do efluente final, ou seja, praticamente todo o etanol era consumido na zona anóxica.

A carga orgânica volumétrica aplicada e carga orgânica volumétrica removida são parâmetros importantes para o projeto e monitoramento de diversos sistemas de tratamento biológico de águas residuárias. Segundo Chernicharo (2007), o reator UASB é capaz de suportar altas taxas de COV, porém ao tratar esgoto sanitário com baixa concentração de matéria orgânica a COV pode variar entre 2,5 e 3,5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. As cargas orgânicas volumétricas podem ser verificadas na Tabela 22.

A zona anaeróbia foi submetida às COV aplicadas de $1,2 \pm 0,1$ kgDQO.m⁻³.d⁻¹, $1,1 \pm 0,2$ kgDQO.m⁻³.d⁻¹ e $1,4 \pm 0,2$ kgDQO.m⁻³.d⁻¹ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. As cargas orgânicas aplicadas foram inferiores ao recomendado na literatura e podem ser resultantes da baixa concentração de matéria orgânica afluyente, que teve média de 384 ± 99 mgDQO.L⁻¹.

A COV removida na zona anaeróbia foi igual a $0,9 \pm 0,1 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, $0,8 \pm 0,2 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e $1,1 \pm 0,2 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. Os resultados desse estudo são semelhantes aos dados de Netto e Zaiat (2012), que operaram um reator anaeróbio-aeróbio, tratando esgoto sanitário, com TDH de 6 h, biomassa fixa, com COV aplicada na zona anaeróbia igual a $1,31 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e obtiveram remoção de matéria orgânica igual a 61 %.

As COV aplicadas na zona aeróbia foram elevadas e iguais a $3,4 \pm 1,5 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, $4,5 \pm 2,5 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e $4,2 \pm 1,1 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. Considerando que a zona aeróbia recebia o efluente da zona anaeróbia, era de se esperar que a COV aplicada na zona aeróbia poderia ser menor que a da zona anterior, mas deve-se lembrar que a COV aplicada é a razão entre a carga de matéria orgânica e o volume reacional. A zona aeróbia foi a de menor volume entre as zonas biológicas do RAANA piloto (42 L), bem menor que os 162 L da zona anaeróbia, explicando as cargas superiores na zona aeróbia, mesmo recebendo o esgoto parcialmente tratado. A COV removida na zona aeróbia foi de $3,0 \pm 1,4 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, $3,9 \pm 2,5 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e $3,6 \pm 1,0 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente.

As COV aplicadas nas zonas nitrificante e anóxica foram muito semelhantes durante as fases do monitoramento ($0,9 \pm 1,3$ e $0,9 \pm 1,0 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$), ($2,0 \pm 1,7$ e $1,9 \pm 1,2 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$) e ($2,6 \pm 0,6$ e $2,4 \pm 0,8 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$), para as duas zonas biológicas, nas Fases 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 22 – Resumo estatístico da COV aplicada e COV removida em cada zona biológica e diferentes fases do monitoramento.

Carga Orgânica Volumétrica aplicada (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)					Carga Orgânica Volumétrica removida (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)			
FASE 1	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica
Média	1,2	3,4	0,9	0,9	0,9	3,0	0,8	0,6
Máximo	1,5	6,5	5,0	4,1	1,3	6,1	4,8	3,9
Mínimo	0,9	2,0	0,3	0,3	0,7	1,8	0,1	0,1
Desvio padrão	0,1	1,5	1,3	1,0	0,1	1,4	1,2	1,0
n	13	13	13	13	13	13	13	13
FASE 2	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica
Média	1,1	4,5	2,0	1,9	0,8	3,9	1,7	1,5
Máximo	1,4	9,3	5,5	3,6	1,0	9,0	5,4	3,2
Mínimo	0,9	2,2	0,4	0,5	0,4	1,8	0,1	0,0
Desvio padrão	0,2	2,5	1,7	1,2	0,2	2,5	1,8	1,2
n	7	7	7	7	7	7	7	7
FASE 3	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica
Média	1,4	4,2	2,6	2,4	1,1	3,6	2,4	2,1
Máximo	1,7	6,2	3,6	4,2	1,3	5,4	3,3	3,9
Mínimo	1,1	2,9	2,1	1,7	0,9	2,2	1,8	1,3
Desvio padrão	0,2	1,1	0,6	0,8	0,2	1,0	0,6	0,8
n	7	7	7	7	7	7	7	7

Vale lembrar que as zonas aeróbia e nitrificante funcionaram como reator MBBR e a anóxica como biofiltro submerso, que tinham meio suporte produzido de PEAD, com área específica de 500 m².m⁻³. De acordo com Ødegaard; Rusten; Westrum (1994), quando a área disponível para crescimento do biofilme é conhecida, a carga também deve ser expressa em termos de carga orgânica superficial COS aplicada e carga orgânica superficial COS removida. Os dados de carga superficial podem ser verificados na Tabela 23.

A interpretação dos dados na forma de COS faz sentido quando a quantidade de meio suporte com área conhecida ocupa parcela de até 70 % do volume útil do MBBR, nessas condições a maior parte da biomassa ativa está aderida ao meio suporte (DIAS et al., 2018), a mesma avaliação vale para o biofiltro. Na zona aeróbia o volume de meio suporte foi de 29 L, com área total de 14,84 m², para zona nitrificante foi de 64 L, com total de 32,15 m² e a zona anóxica continha 40 L, com 20,14 m² de área disponível para crescimento do biofilme.

Tabela 23 – Resumo estatístico da COS aplicada e COS removida em cada zona biológica nas diferentes fases do monitoramento.

Carga Orgânica Superficial aplicada (gDQO.m ⁻² .d ⁻¹)					Carga Orgânica Superficial removida (gDQO.m ⁻² .d ⁻¹)			
FASE 1	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica
Média	-	9,5	2,7	2,9	0,9	8,4	2,2	2,1
Máximo	-	18,4	14,2	13,7	1,3	17,2	13,7	12,9
Mínimo	-	5,6	0,8	0,9	0,7	5,0	0,4	0,4
Desvio padrão	-	4,1	3,6	3,3	0,1	3,9	3,5	3,3
n	-	13	13	13	13	13	13	13
FASE 2	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica
Média	-	12,8	5,7	6,4	0,8	11,2	5,0	5,1
Máximo	-	26,4	15,7	11,8	1,0	25,5	15,4	10,7
Mínimo	-	6,1	1,0	1,7	0,4	5,2	0,2	0,1
Desvio padrão	-	6,9	4,9	3,8	0,2	7,1	5,1	3,9
n	-	7	7	7	7	7	7	7
FASE 3	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	Anaeróbia	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica
Média	-	11,8	7,4	8,1	1,1	10,2	6,8	6,9
Máximo	-	17,5	10,2	13,9	1,3	15,4	9,5	12,9
Mínimo	-	8,1	6,1	5,7	0,9	6,3	5,2	4,4
Desvio padrão	-	3,0	1,6	2,7	0,2	2,8	1,6	2,8
n	-	7	7	7	7	7	7	7

Nota: a carga orgânica superficial não foi calculada para a zona anaeróbia, pois o meio suporte utilizado não tem área superficial definida.

A COS aplicada na zona aeróbia foi igual a $9,5 \pm 4,1$ gDQO.m⁻².d⁻¹, $12,8 \pm 6,9$ gDQO.m⁻².d⁻¹ e $11,8 \pm 3,0$ gDQO.m⁻².d⁻¹ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. As cargas orgânicas aplicadas por Aygun; Nas; Berkay (2008) foram iguais a 6; 12; 24; 48 e 96 gDQO.m⁻².d⁻¹. Os autores observaram que as eficiências do MBBR referentes às cargas foram 95,1; 94,9; 89,3; 68,7 e 45,2 % e que o aumento da carga orgânica superficial resultou na diminuição da capacidade do sistema de degradar a matéria orgânica. Neste trabalho a COS removida na zona aeróbia foi de $8,4 \pm 3,9$ gDQO.m⁻².d⁻¹, $11,2 \pm 7,1$ gDQO.m⁻².d⁻¹ e $10,2 \pm 2,8$ gDQO.m⁻².d⁻¹ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente, obtendo desempenhos semelhantes aos dados da literatura.

A COS aplicada na zona nitrificante foi de $2,7 \pm 3,6$ gDQO.m⁻².d⁻¹, $5,7 \pm 4,9$ gDQO.m⁻².d⁻¹ e $7,4 \pm 1,6$ gDQO.m⁻².d⁻¹ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. A COS removida foi de $2,2 \pm 3,5$ gDQO.m⁻².d⁻¹, $5,0 \pm 5,1$ gDQO.m⁻².d⁻¹ e $6,8 \pm 1,6$ gDQO.m⁻².d⁻¹ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente.

A COS aplicada na zona anóxica foi igual a $2,9 \pm 3,3$ gDQO.m⁻².d⁻¹, $6,4 \pm 3,8$ gDQO.m⁻².d⁻¹ e $8,1 \pm 2,7$ gDQO.m⁻².d⁻¹ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. A COS

removida foi de $2,1 \pm 3,3$ gDQO.m⁻².d⁻¹, $5,1 \pm 3,9$ gDQO.m⁻².d⁻¹ e $6,9 \pm 2,8$ gDQO.m⁻².d⁻¹ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente.

Como houve pouca mudança na concentração de matéria orgânica depois da zona aeróbia, as COS aplicadas na zona anóxica foram maiores que as cargas aplicadas na zona nitrificante. Essas cargas superiores foram diretamente relacionadas à menor área de meio suporte disponível na zona anóxica (20,14 m²) que na zona nitrificante (32,15 m²).

As elevadas COS removidas na zona anóxica resultaram nos desempenhos iguais a 60,4, 68,6 e 84,4 %. No entanto, a remoção de matéria orgânica foi influenciada pela retenção de sólidos suspensos no meio suporte da zona anóxica, que funcionou como biofiltro submerso.

De Sanctis et al. (2016) avaliaram o tratamento de esgoto sanitário em um biofiltro que funcionou em bateladas sequenciais, preenchido com meio suporte plástico. O reator funcionou com fluxo ascendente e foi aerado na parte superior do meio suporte, de onde o efluente era recirculado no biofiltro. Os autores observaram a concentração média de sólidos em suspensão totais no afluente foi igual a 215 mg.L⁻¹ e no efluente foi de 5 mg.L⁻¹, com remoção de 97 %, a concentração de sólidos em suspensão voláteis no afluente foi igual a 168 mg.L⁻¹ e no efluente foi de 3 mg.L⁻¹, com remoção de 98 %. Verifica-se que o biofiltro pode remover grandes quantidades de sólidos, que ocorre por retenção física das partículas em suspensão e posterior degradação biológica.

De maneira geral, o desempenho do RAANA piloto teve relação com a divisão física proporcionada pelos separadores de fases, pois a separação dos processos biológicos foi fundamental para o funcionamento do reator de acordo com a concepção do sistema de tratamento.

A separação das zonas anaeróbia e aeróbia evitou a ocorrência de mistura, garantiu a degradação de parte da matéria orgânica via digestão anaeróbia, ou seja, diminuiu o consumo de energia elétrica para efetuar o tratamento aeróbio. Além disso, a separação física manteve o potencial de uso do sulfeto de hidrogênio para desnitrificação autotrófica, favorecendo a integração dos ciclos biológicos do carbono, nitrogênio e enxofre no RAANA piloto. Aplicação semelhante pode ser verificada na literatura (SOUZA; OKADA; FORESTI, 2018).

A separação física também foi fundamental para distinguir a zona nitrificante da zona anóxica montada imediatamente acima. O excesso de ar que acumulava na parte superior da zona anóxica era direcionado para fora do RAANA piloto através do separador de fases modificado nº 2. Isso permitiu que apenas o oxigênio dissolvido nas zonas aeróbia e nitrificante entrasse na zona anóxica, sendo consumido por bactérias heterotróficas que oxidavam o etanol inserido como fonte externa de carbono. Considerando a concentração de oxigênio dissolvido

igual a $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$, era adicionado $1,46 \text{ mL}$ de etanol por dia para vazão de esgoto igual a 20 L.h^{-1} e $1,83 \text{ mL}$ de etanol por dia para vazão de esgoto de 25 L.h^{-1} .

Outros pesquisadores avaliaram reatores com zonas biológicas sobrepostas e depararam-se com algum grau de problemas operacionais decorrentes da mistura entre as zonas biológicas propostas, por exemplo, a difusão do OD da zona aeróbia para zona anaeróbia.

Rezaee et al. (2005), que avaliaram um reator anaeróbio-aeróbio com biofilme, relataram que a digestão anaeróbia foi muito comprometida devido à presença de oxigênio dissolvido causado por grande mistura entre as zonas biológicas. Os autores fizeram medição *in situ* e constataram oxigênio dissolvido até na base da zona anaeróbia.

Saia et al. (2016) avaliaram o tratamento de esgoto sanitário em reator com câmaras sobrepostas anaeróbia-intermediária-anóxica, esta última concebida para desnitrificação autotrófica, que recebia parte do esgoto tratado na zona anaeróbia e parte do esgoto previamente nitrificado. Os autores relataram possíveis problemas hidrodinâmicos que causaram mistura intensa na zona intermediária e constataram, por meio de análises físico-químicas, a ocorrência de desnitrificação na zona de mistura ao invés da zona anóxica.

Del Pozo e Diez (2005) investigaram o tratamento de água residuária de abatedouro de aves em reator anaeróbio-aeróbio com biomassa aderida em poliestireno e verificaram que houve mistura significativa no reator, limitando a digestão anaeróbia e a desnitrificação devido à concentração de OD de $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$ na zona não aerada. Portanto, pode-se afirmar que a estrutura de separação física do RAANA piloto foi fundamental para formação das zonas biológicas propostas na concepção do reator.

5.5. Desempenho do RAANA piloto: Remoção de nitrogênio

5.5.1. Variação das concentrações das diferentes formas de nitrogênio

A avaliação da remoção do nitrogênio foi realizada por meio do monitoramento das diferentes formas nitrogenadas, conseqüentes das transformações biológicas. Os processos biológicos ocorreram nas diferentes zonas do RAANA piloto alterando as concentrações de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato. As mudanças nas formas de nitrogênio, bem como suas concentrações, ocorreram em todas as zonas biológicas durante as três fases experimentais e podem ser verificadas na Tabela 24 e Tabela 25.

Para zona aeróbia deve ser ressaltado que esta foi proposta para remover a matéria orgânica remanescente da zona anaeróbia e também oxidar o sulfeto dissolvido, que poderia ocasionar condições tóxicas para os microrganismos nitrificantes (SEARS et al., 2004). Esses dois processos na zona aeróbia facilitariam a oxidação do nitrogênio amoniacal na zona nitrificante seguinte, porém de acordo com os dados observados ocorreu a oxidação do sulfeto, da matéria orgânica e também a nitrificação, com eventos de nitrificação e desnitrificação simultâneas. A ocorrência desses processos na mesma zona biológica indica que, sob certas condições de operação, não há necessidade de separar as zonas aeróbia e nitrificante.

Tabela 24 – Estatística descritiva para NTK e N-amoniaco nos diferentes pontos de monitoramento nas três fases de operação do RAANA piloto.

	Concentração de nitrogênio (mg N.L ⁻¹)														
	FASE 1					FASE 2					FASE 3				
N-NTK	P0	P1	P2	P3	P4	P0	P1	P2	P3	P4	P0	P1	P2	P3	P4
Média	57,0	55,0	27,7	25,1	21,1	54,7	53,5	26,0	21,0	17,8	62,5	59,7	34,1	32,0	30,4
Máximo	65,9	65,7	52,7	35,3	32,4	63,8	64,3	55,1	28,7	26,2	67,0	65,3	43,9	40,3	38,8
Mínimo	40,6	39,1	14,2	13,9	6,7	47,1	43,5	13,8	13,9	7,5	49,6	46,4	17,8	16,0	15,8
Desvio padrão	6,8	6,1	10,7	7,7	8,8	6,8	8,5	14,2	6,0	7,2	5,9	6,2	9,1	9,3	8,7
n	13	13	13	12	13	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
N-NH ₄ ⁺	P0	P1	P2	P3	P4	P0	P1	P2	P3	P4	P0	P1	P2	P3	P4
Média	37,3	39,1	16,6	16,0	15,9	41,9	41,5	18,2	18,0	14,9	51,9	50,0	28,1	27,5	25,9
Máximo	47,3	46,4	29,9	30,3	27,6	50,3	50,8	25,6	25,3	23,0	56,3	55,3	36,5	35,8	35,6
Mínimo	26,1	24,0	6,7	5,5	5,0	35,4	33,4	10,3	10,3	6,1	39,9	38,6	12,2	12,1	8,1
Desvio padrão	6,3	6,0	7,5	8,2	8,4	5,3	5,9	6,1	6,3	6,4	5,6	5,6	8,9	8,7	9,8
n	13	13	13	13	13	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7

Nota: Dados expressos como mgN.L⁻¹, P0- Esgoto bruto, P1- Efluente da zona anaeróbia-afluente da zona aeróbia, P2- Efluente da zona aeróbia-afluente da zona nitrificante, P3- Efluente da zona nitrificante-afluente da zona anóxica, P4- Efluente a zona anóxica (efluente final).

Tabela 25 - Estatística descritiva para nitrito e nitrato nos diferentes pontos de monitoramento nas três fases de operação do RAANA piloto.

Concentração de nitrogênio (mg N.L ⁻¹)															
	FASE 1					FASE 2					FASE 3				
	P0	P1	P2	P3	P4	P0	P1	P2	P3	P4	P0	P1	P2	P3	P4
N-NO ₂ ⁻															
Média	0,01	0,01	1,38	1,64	1,44	0,01	0,01	0,04	0,06	1,67	0,00	0,00	0,10	0,27	0,06
Máximo	0,04	0,06	4,27	4,50	4,24	0,03	0,05	0,08	0,11	3,32	0,01	0,00	0,23	1,10	0,13
Mínimo	0,00	0,00	0,39	0,39	0,04	0,00	0,00	0,00	0,04	0,31	0,00	0,00	0,04	0,04	0,02
Desvio padrão	0,01	0,02	1,21	1,54	1,39	0,01	0,02	0,03	0,02	0,92	0,00	0,00	0,07	0,38	0,04
n	13	13	13	13	13	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
N-NO ₃ ⁻															
Média	0,7	0,7	19,8	19,9	5,8	0,8	0,7	20,3	20,8	7,4	0,8	0,8	13,9	14,6	12,8
Máximo	1,1	1,4	34,8	36,0	15,8	1,0	0,9	24,8	25,0	10,7	1,0	1,1	25,4	26,4	23,7
Mínimo	0,0	0,0	2,1	2,6	0,8	0,7	0,6	15,5	16,7	4,0	0,6	0,5	5,7	6,0	4,9
Desvio padrão	0,3	0,4	8,3	8,5	5,1	0,1	0,1	3,5	3,3	2,4	0,1	0,2	7,3	7,5	7,0
n	13	13	13	13	13	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7

5.5.2. Remoção de nitrogênio

A remoção do nitrogênio foi monitorada por meio do nitrogênio total (N-NTK + N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻). Foram observadas poucas variações para o nitrogênio total na zona anaeróbia ($59 \pm 5,0$ a $56,9 \pm 3,9$ mgN.L⁻¹, $55,6 \pm 6,8$ a $54,2 \pm 8,5$ mgN.L⁻¹, $63,3 \pm 5,9$ a $60,5 \pm 6,2$ mgN.L⁻¹) para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. Estas variações podem ter ocorrido por assimilação no nitrogênio para crescimento celular. Na Tabela 26 estão apresentadas as concentrações de nitrogênio total e na

Tabela 27 estão apresentadas as remoções de nitrogênio para as zonas aeróbia, anóxica e a remoção ocorrida no RAANA piloto.

Tabela 26 – Estatística descritiva para nitrogênio total nas três fases de operação do RAANA piloto.

Concentração de nitrogênio (mg N.L ⁻¹)															
	FASE 1					FASE 2					FASE 3				
	P0	P1	P2	P3	P4	P0	P1	P2	P3	P4	P0	P1	P2	P3	P4
N T															
Média	59,0	56,9	49,4	46,6	29,9	55,6	54,2	46,4	41,9	26,9	63,3	60,5	48,2	46,9	43,3
Máximo	66,6	65,9	62,2	59,1	41,8	64,6	64,9	70,6	47,1	33,2	67,7	66,1	54,2	51,1	48,3
Mínimo	51,1	51,4	36,8	39,6	14,0	47,8	44,2	36,4	36,5	18,5	50,5	47,1	40,1	39,4	36,3
Desvio padrão	5,0	3,9	6,5	5,8	8,8	6,8	8,5	11,8	4,7	6,6	5,9	6,2	4,5	3,7	4,4
n	13	13	13	12	13	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7

As alterações na concentração de nitrogênio total entre o afluente e o efluente da zona aeróbia foram de $56,9 \pm 3,9$ a $49,4 \pm 6,5$ mgN.L^{-1} , $54,2 \pm 8,5$ a $46,4 \pm 11,8$ mgN.L^{-1} e $60,5 \pm 6,2$ a $48,2 \pm 4,5$ mgN.L^{-1} para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. Na zona nitrificante foram observadas poucas variações para o nitrogênio total ($49,4 \pm 6,5$ a $46,6 \pm 5,8$ mgN.L^{-1} , $46,4 \pm 11,8$ a $41,9 \pm 4,7$ mgN.L^{-1} e $48,2 \pm 4,5$ a $46,9 \pm 3,7$ mgN.L^{-1}) para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente.

Para zona anóxica a variação do nitrogênio total foi de $46,6 \pm 5,8$ mgN.L^{-1} para $29,9 \pm 8,8$ mgN.L^{-1} na Fase 1, de $41,9 \pm 4,7$ mgN.L^{-1} para $26,9 \pm 6,6$ mgN.L^{-1} na Fase 2 e de $46,9 \pm 3,7$ mgN.L^{-1} para $43,3 \pm 4,4$ mgN.L^{-1} para a Fase 3. As maiores remoções de nitrogênio na zona anóxica ocorreram na Fase 1 e Fase 2, durante o monitoramento dessas fases, a zona anóxica recebeu etanol para viabilizar a desnitrificação, sendo que na Fase 1 foi adicionado etanol para remoção completa do nitrito e nitrato.

Tabela 27 – Resumo estatístico para remoção de nitrogênio no RAANA piloto.

	Remoção (%)	Média	Máximo	Mínimo	Desvio padrão	n
Fase 1	Zona aeróbia	15,8	39,4	4,2	9,3	11
	Zona desnitrificante	35,1	72,1	3,1	20,2	12
	Global	49,4	76,1	30,1	14,1	12
Fase 2	Zona aeróbia	19,0	23,0	15,5	2,8	6
	Zona desnitrificante	36,5	50,8	21,7	10,7	7
	Global	52,1	64,3	40,6	8,1	7
Fase 3	Zona aeróbia	20,3	26,3	14,9	3,5	7
	Zona desnitrificante	7,7	16,3	3,9	4,0	7
	Global	31,4	44,0	27,7	5,7	7

Nota: As remoções são referentes ao nitrogênio total, n = número de análises consideradas.

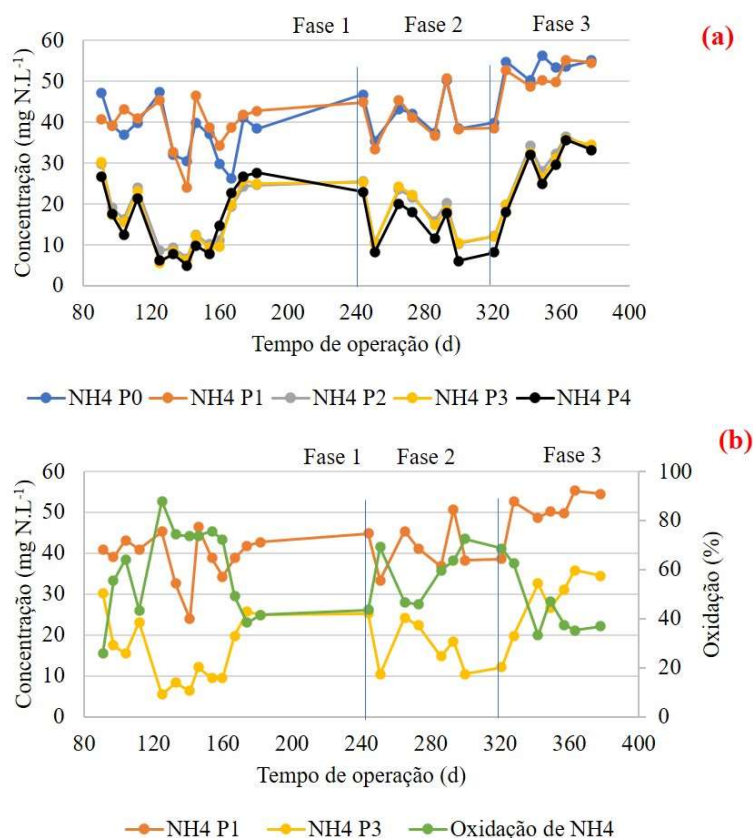
Durante a Fase 2 a quantidade de etanol inserido na zona anóxica foi suficiente para desnitrificar 10 mgN.L^{-1} , porém foi observado que ocorreu remoção acima de 10 mgN.L^{-1} , que pode ser resultado da desnitrificação mixotrófica, também verificada por Souza e Foresti (2013). Neste estudo, a desnitrificação na Fase 2 ocorreu por meio da oxidação do etanol e sulfeto de hidrogênio do biogás, que foram utilizados simultaneamente para remover o nitrogênio.

Como havia OD na base da zona anóxica, considerando $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de OD proveniente da zona nitrificante e vazão de esgoto 25 L.h^{-1} , era adicionado $1,83 \text{ mL}$ de etanol por dia para diminuir a disponibilidade de oxigênio dissolvido. Caso ocorresse a utilização microbiana da

quantidade adicional de etanol para desnitrificação heterotrófica ($1,83 \text{ mL.d}^{-1}$), seria removido apenas $1,75 \text{ mgN.L}^{-1}$, ou seja, na Fase 1 a remoção de nitrogênio maior que 10 mgN.L^{-1} pode ser atribuída à desnitrificação autotrófica e heterotrófica. Souza e Foresti (2013) operaram um reator UASB que tinha parte do seu efluente encaminhado para um reator nitrificante, depois o efluente nitrificado era misturado com a outra fração do efluente anaeróbio em um reator desnitrificante. Os autores verificaram que a desnitrificação autotrófica foi responsável por maior parte do nitrogênio removido, bem como coexistiu com a desnitrificação heterotrófica.

A menor remoção do nitrogênio total na zona anóxica foi esperada para Fase 3, comparada com as Fases 1 e 2, pois não houve adição de etanol, ou seja, a desnitrificação ocorreu com a utilização do biogás proveniente da zona anaeróbia, evidenciando o potencial do RAANA piloto para remoção de compostos odoríferos, que foram removidos em 88,9; 96 e 96,2 % para Fase 1, 2 e 3, respectivamente, discutido no tópico específico para remoção de sulfeto de hidrogênio (5.6). As mudanças na concentração de nitrogênio amoniacal podem ser verificadas na Figura 38.

Figura 38 – (a) Variação da concentração de nitrogênio amoniacal e (b) taxa de oxidação no RAANA piloto nas diferentes fases do monitoramento.



Considerando todo o período experimental, foi verificado pequeno aumento na concentração de nitrogênio na zona anaeróbia, a concentração mudou de $42 \pm 8 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no esgoto bruto para $43 \pm 7 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona anaeróbia, provavelmente decorrente da amonificação, como verificado na literatura (MENDONÇA et al., 2006; BHATTI et al., 2014).

Na Fase 1 a concentração de nitrogênio amoniacal foi igual a $37,3 \pm 6,3 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no esgoto bruto e $39,1 \pm 6,0 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona anaeróbia, $16,6 \pm 7,5 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona aeróbia, $16,0 \pm 8,2 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona nitrificante e $15,9 \pm 8,4 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona anóxica. Observou-se pouca mudança na concentração de nitrogênio amoniacal entre o efluente aeróbio e nitrificado, que indicou inibição biológica na zona nitrificante.

Na Fase 2 a concentração de nitrogênio amoniacal na zona anaeróbia mudou de $41,9 \pm 5,3 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no esgoto bruto para $41,5 \pm 5,3 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona anaeróbia. As concentrações de nitrogênio foram iguais a $18,2 \pm 6,1 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona aeróbia, $18,0 \pm 6,3 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona nitrificante e $14,9 \pm 6,4 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona anóxica.

Na Fase 3 a concentração média de nitrogênio na zona anaeróbia mudou de $51,9 \pm 5,6 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no esgoto bruto para $50,0 \pm 5,6 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona anaeróbia, $28,1 \pm 8,9 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona aeróbia, $27,6 \pm 8,7 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona nitrificante e $25,9 \pm 9,8 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona anóxica. A oxidação do nitrogênio amoniacal foi calculada considerando a oxidação na zona aeróbia e nitrificante, que foi igual a 59 % para Fase 1, 57 % para Fase 2 e 46 % para Fase 3 (Figura 38b).

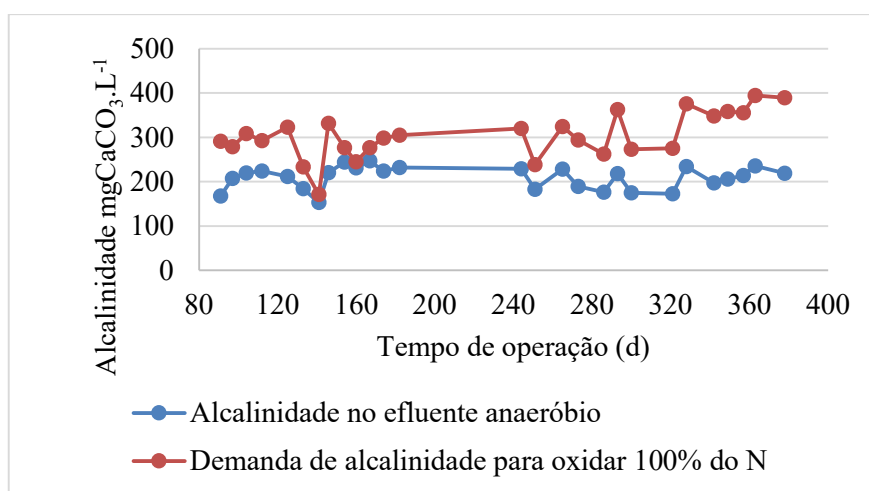
Pode-se verificar na Figura 38(a) que a maior parcela do nitrogênio amoniacal foi oxidada na zona aeróbia e não na zona nitrificante, não foi possível identificar claramente o que inibiu a oxidação do nitrogênio na zona nitrificante. O monitoramento do oxigênio dissolvido foi realizado apenas nos perfis de OD ao longo da profundidade do RAANA piloto, e sempre foram medidas concentrações próximas a $2,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ na base da zona aeróbia.

A concentração de oxigênio dissolvido no MBBR aeróbio deve ser mantida entre 4 e $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, para evitar problemas causados por limitação de transferência de massa (OD) no biofilme (METCALF & EDDY, 2016). Hem et al. (1994) observaram que quando havia alcalinidade em excesso o oxigênio dissolvido pode ser limitante para nitrificação. A inibição por limitação do oxigênio dissolvido foi descartada, pois foi instalado um difusor de ar para zona aeróbia e outro para zona nitrificante, que mantiveram concentrações de OD maiores que $3,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ na zona nitrificante. Concentrações menores que $3,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ só foram comuns à

medida que a profundidade aumentava da zona nitrificante para zona aeróbia, devido à profundidade diferente entre os difusores.

Outra possibilidade para esclarecer a inibição da nitrificação foi investigada. Observa-se na Figura 39 que praticamente durante todo o período experimental a alcalinidade disponível foi menor que a quantidade teórica necessária para oxidação completa do nitrogênio (7,14 mgCaCO₃/mgN), com relações alcalinidade/nitrogênio iguais a 5,4 mgCaCO₃/mgN, 4,8 mgCaCO₃/mgN e 4,2 mgCaCO₃/mgN para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente.

Figura 39 – Disponibilidade de alcalinidade a bicarbonato no efluente da zona anaeróbia e demanda teórica para oxidação completa do nitrogênio amoniacal.



A alcalinidade a bicarbonato acima da demanda estequiométrica é necessária para oxidação completa do nitrogênio, pois além do efeito tampão pode ser fonte de carbono inorgânico para os microrganismos nitrificantes. Segundo Lai et al. (2004), a deficiência de alcalinidade limitou a oxidação do nitrogênio amoniacal no efluente do desaguamento de lodo de esgoto. Souza et al. (2018) operaram um reator aeróbio nitrificante tratando esgoto sanitário, o efluente permanecia com concentração média de 10 mgN.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal, que foi atribuído a insuficiência de alcalinidade no esgoto. Dessa forma, é provável que a oxidação do nitrogênio amoniacal inexpressiva na zona nitrificante ocorreu por baixa disponibilidade de alcalinidade.

Foi possível inferir que havia alcalinidade suficiente na zona aeróbia para proceder a oxidação de até 76 %, 67 % e 59 % do nitrogênio proveniente da zona anaeróbia nas Fases 1, 2 e 3, respectivamente. No entanto, a limitação de alcalinidade foi mais pronunciada assim que o esgoto passava da zona aeróbia para zona nitrificante do RAANA piloto, que eram separadas por uma placa perfurada.

De acordo com Metcalf & Eddy (2003), para viabilizar a nitrificação em reatores com biofilme é importante remover boa parte da matéria orgânica em unidades que antecedem a nitrificação, pois as bactérias heterotróficas possuem taxa de crescimento maior que os microrganismos nitrificantes. A relação média de C/N, em termos de $DQO_f/N-NH_4^+$, para o afluente da zona aeróbia do RAANA piloto foi igual a $2,3 \pm 0,7$ $mgDQO_f/mgN-NH_4^+$. Esse valor está de acordo com resultados de Gong et al. (2012), os autores observaram a nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS) em reator MBBR, que tratou esgoto doméstico com relação $mgDQO/mgN$ variando de 2,5 a 4,0.

Duas zonas biológicas do RAANA piloto, a zona aeróbia e a zona desnitrificante, tiveram função fundamental para remover o nitrogênio do esgoto sanitário. Na zona aeróbia a remoção ocorreu, provavelmente, por nitrificação e desnitrificação simultâneas, que está descrita no tópico específico (5.5.4).

5.5.3. Avaliação das cargas superficiais de nitrogênio

As cargas de nitrogênio superficiais (CNS) aplicadas e removidas no RAANA piloto são apresentadas na Tabela 28. A CNS aplicada na zona aeróbia foi igual a $1,3 \pm 0,2$ $gN.m^{-2}.d^{-1}$, $1,7 \pm 0,2$ $gN.m^{-2}.d^{-1}$ e $2,0 \pm 0,2$ $gN.m^{-2}.d^{-1}$ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. A CNS removida foi de $0,7 \pm 0,2$ $gN.m^{-2}.d^{-1}$, $0,9 \pm 0,2$ $gN.m^{-2}.d^{-1}$ e $0,9 \pm 0,2$ $gN.m^{-2}.d^{-1}$ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente, com taxas de nitrificação semelhantes a resultados da literatura.

Para tratamento de esgoto secundário visando a nitrificação, a carga de nitrogênio oxidada varia em função da carga orgânica superficial aplicada (HEM; RUSTEN; ØDEGAARD, 1994). Cargas orgânicas superficiais aplicadas entre 2 e 3 $gDBO.m^{-2}.d^{-1}$ proporcionaram a manutenção da taxa de nitrificação de 0,3 a 0,8 $gN.m^{-2}.d^{-1}$, enquanto que carga orgânica superficial de 1 a 2 $gDBO.m^{-2}.d^{-1}$ resultou na taxa de nitrificação de 0,7 a 1,2 $gN.m^{-2}.d^{-1}$, então menor carga orgânica superficial favorece a nitrificação por diminuir a competição por oxigênio dissolvido entre microrganismos nitrificantes e heterotróficos. No tratamento de esgoto sanitário em MBBR exclusivamente nitrificante, com enchimento de meio suporte igual a 60 %, a CNS removida pode variar entre 0,4 e 1,4 $gN.m^{-2}.d^{-1}$ (METCALF & EDDY, 2016).

Tabela 28 – Resumo estatístico para as cargas de nitrogênio aplicada e removida nas zonas aeróbia, nitrificante e anóxica nas diferentes fases do experimento.

FASE 1	Carga nitrogenada superficial Aplicada ($\text{gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$)			Carga nitrogenada superficial Removida ($\text{gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$)		
	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica
Média	1,3	0,2	0,5	0,7	0,01	0,3
Máximo	1,5	0,4	0,9	1,2	0,05	0,8
Mínimo	0,8	0,1	0,1	0,4	-0,02	0,0
Desvio padrão	0,2	0,1	0,2	0,2	0,02	0,2
n	13	13	13	13	13	13
FASE 2	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica
Média	1,7	0,3	0,6	0,9	0,004	0,4
Máximo	2,1	0,5	0,7	1,2	0,03	0,5
Mínimo	1,3	0,2	0,5	0,8	-0,01	0,3
Desvio padrão	0,2	0,1	0,1	0,2	0,02	0,1
n	7	7	7	7	7	7
FASE 3	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica	Aeróbia	Nitrificante	Anóxica
Média	2,0	0,5	0,4	0,9	0,01	0,05
Máximo	2,2	0,7	0,8	1,3	0,03	0,08
Mínimo	1,6	0,2	0,2	0,6	-0,02	0,02
Desvio padrão	0,2	0,2	0,2	0,2	0,02	0,02
n	7	7	7	7	7	7

Nota: (1) Os dados de carga nitrogenada aplicada e removida para as zonas aeróbia e zona nitrificante foram calculados usando as concentrações de nitrogênio amoniacal. (2) Os dados de carga nitrogenada aplicada e removida para a zona anóxica foram calculados usando as concentrações de nitrato.

A CNS aplicada na zona nitrificante foi de $0,2 \pm 0,1 \text{ gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, $0,3 \pm 0,1 \text{ gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ e $0,5 \pm 0,2 \text{ gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. A CNS removida na zona nitrificante foi de $0,01 \pm 0,02 \text{ gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, $0,004 \pm 0,02 \text{ gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ e $0,01 \pm 0,02 \text{ gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. As taxas de oxidação da amônia na zona nitrificante foram muito baixas, que foi limitada por disponibilidade de alcalinidade abaixo do necessário, como verificado na literatura (HEM; RUSTEN; ØDEGAARD, 1994), pois grande parte da alcalinidade foi consumida na nitrificação que ocorreu na zona aeróbia.

A CNS aplicada na zona anóxica foi de $0,5 \pm 0,2 \text{ gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, $0,6 \pm 0,1 \text{ gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ e $0,4 \pm 0,2 \text{ gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. A CNS removida na zona anóxica foi de $0,3 \pm 0,2 \text{ gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, $0,4 \pm 0,1 \text{ gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ e $0,05 \pm 0,02 \text{ gN.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente, resultados similares aos observados na literatura (YUAN et al., 2015). Na zona anóxica as remoções foram semelhantes para as Fases 1 e 2, com melhor resultado observado na Fase 2. O pior resultado ocorreu na Fase 3, que teve apenas os subprodutos do

biogás como doadores de elétrons.

5.5.4. Avaliação do processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas na zona aeróbia

Sabe-se que existem processos biológicos que são capazes de converter o nitrogênio via transformações bioquímicas diferentes da nitrificação e desnitrificação convencional. A zona aeróbia do RAANA piloto reunia algumas características necessárias para ocorrência de processos diferentes, tais como a relação C/N de 2,3 mgDQOf/mgN-NH₄⁺, concentrações de oxigênio dissolvido até 2,0 mg.L⁻¹, matéria orgânica de fácil degradação que poderia viabilizar a nitrificação e desnitrificação simultâneas e sulfeto de hidrogênio dissolvido igual a 6,4 ± 2,2 mgS-H₂S.L⁻¹, que poderia viabilizar a desnitrificação autotrófica (DENG et al., 2009; GONG et al., 2012), ou seja, na zona aeróbia do reator havia, de modo intermitente, condições favoráveis à ocorrência dos processos que resultaram na remoção biológica do nitrogênio.

Todos os processos de remoção biológica de nitrogênio que foram citados alteram a alcalinidade do meio reacional, portanto as variações da alcalinidade, nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato podem ser usadas para analisar a ocorrência da nitrificação e desnitrificação, porém não é uma tarefa fácil, pois era preciso saber a fração que cada processo contribuiu na fase de oxidação ou redução do nitrogênio. No entanto, uma análise superficial foi feita para avaliar, pelo menos, a ocorrência da nitrificação e desnitrificação simultâneas, considerando o nitrito e nitrato como oxidantes na desnitrificação. Na

Tabela 29 são apresentados os dados da avaliação do processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas.

A avaliação do processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas foi baseada no consumo e geração de alcalinidade a bicarbonato, ou seja, quando ocorre a nitrificação e desnitrificação simultâneas, a alcalinidade final é resultante do balanço de bicarbonato no reator. Para isso foram monitorados a alcalinidade real, o nitrogênio oxidado na zona aeróbia, o nitrito e o nitrato formado, bem como foi calculada a alcalinidade teórica consumida em função da oxidação do nitrogênio amoniacal, e alcalinidade teórica recuperada em função da desnitrificação biológica.

Para a interpretação final foi atribuída a ocorrência da nitrificação e desnitrificação simultâneas nas verificações em que a alcalinidade teórica menos a alcalinidade real resultou em valores positivos ou negativos, porém próximos a zero (Zero representava o balanço fechado entre a alcalinidade teórica e real). Foi atribuído que os balanços de alcalinidade que resultaram

em valores entre -7,14 e +3,54 indicavam claramente a ocorrência de nitrificação e desnitrificação simultâneas, pois 7,14 mgCaCO₃.L⁻¹ equivale ao consumo de alcalinidade para oxidação de 1,0 mgN.L⁻¹ e 3,54 mgCaCO₃.L⁻¹ equivale a geração de alcalinidade na desnitrificação de 1,0 mgN.L⁻¹.

Comparando os dados de balanço entre a alcalinidade teórica e a determinada em laboratório foi verificado que houve variação significativa. Em alguns dias do monitoramento os dados indicam claramente que ocorreu nitrificação e desnitrificação simultâneas. No entanto, também foi observado que os dados do monitoramento são inconclusivos para outros períodos. Em termos gerais, os dados permitem inferir que, na zona aeróbia do RAANA piloto, ocorreram diferentes processos simultâneos que resultaram na remoção do nitrogênio e que esses processos não foram predominantes durante o monitoramento do reator, provavelmente, por causa da aeração na zona aeróbia.

Tabela 29 – Avaliação da nitrificação e desnitrificação simultâneas na zona aeróbia.

Tempo de operação (d)	Alcalinidade afluente	N-NH ₄ removido	N-NO ₂ (ef) + N-NO ₃ (ef)	Δ Alcalinidade teórica (nitrificação)	Estimativa de N-NO ₂ + N-NO ₃ convertidos a N ₂	Δ Alcalinidade teórica (desnitrificação)	Alcalinidade teórica após nitrificação	Alcalinidade teórico após desnitrificação	Alcalinidade real	Diferença entre alcalinidade teórica e real
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
Dia	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	mg N.L ⁻¹	mg N.L ⁻¹	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	mg N.L ⁻¹	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	mg CaCO ₃ .L ⁻¹
91	167,6	10,9	6,4	77,8	4,53	16,19	89,77	105,96	104	1,86
97	207,5	19,9	18,5	142,1	1,40	5,00	65,38	70,37	64	6,66
104	219,9	26,9	24,6	192,2	2,32	8,30	27,68	35,98	32	4,01
112	224,0	17,0	12,3	121,4	4,74	16,93	102,63	119,56	99	20,20
125	211,4	36,6	22,7	261,6	13,98	49,92	-50,27	-0,34	31	-30,93
133	184,0	23,4	23,6	166,8	-0,25	-0,89	17,20	16,31	6	10,10
141	153,0	17,3	23,1	123,3	-5,86	-20,93	29,60	8,68	3	6,15
146	220,6	34,0	27,2	242,4	6,79	24,26	-21,87	2,39	0	2,39
154	244,3	28,6	35,2	204,5	-6,54	-23,36	39,76	16,40	0	16,40
160	231,4	23,2	28,4	165,8	-5,19	-18,54	65,62	47,07	40	6,59
167	247,0	19,3	22,1	138,1	-2,71	-9,69	108,96	99,27	74	25,44
174	223,6	17,5	14,8	124,6	2,68	9,56	98,99	108,55	109	-0,17
182	232,2	18,1	16,0	128,9	2,03	7,23	103,28	110,51	94	16,11

Tabela 29 – Avaliação da nitrificação e desnitrificação simultâneas na zona aeróbia (continuação).

Tempo de operação (d)	Alcalinidade afluente	N-NH ₄ removido	N-NO ₂ (ef) + N-NO ₃ (ef)	Δ Alcalinidade teórica (nitrificação)	Estimativa de N-NO ₂ + N-NO ₃ convertidos a N ₂	Δ Alcalinidade teórica (desnitrificação)	Alcalinidade teórica após nitrificação	Alcalinidade teórico após desnitrificação	Alcalinidade real	Diferença entre alcalinidade teórica e real
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
d	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	mg N.L ⁻¹	mg N.L ⁻¹	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	mg N.L ⁻¹	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	mg CaCO ₃ .L ⁻¹
244	228,9	19,3	17,8	137,7	1,49	5,32	91,12	96,45	91	5,38
251	182,9	22,7	24,8	162,1	-2,10	-7,50	20,78	13,28	33	-19,87
265	228,4	21,9	19,2	156,4	2,66	9,49	72,06	81,56	134	-52,09
273	189,1	19,6	15,5	139,8	4,06	14,50	49,27	63,76	126	-62,11
286	176,1	21,0	18,5	149,6	2,50	8,92	26,48	35,40	73	-37,12
293	218,1	30,6	24,0	218,5	6,57	23,45	-0,43	23,02	88	-64,52
300	174,6	28,0	22,7	199,9	5,30	18,92	-25,30	-6,39	16	-22,44
321	173,0	26,4	22,3	188,5	4,14	14,77	-15,46	-0,69	19	-19,34
328	234,1	32,9	25,5	234,6	7,38	26,35	-0,42	25,92	69	-42,97
342	197,4	14,5	5,8	103,6	8,75	31,24	93,80	125,04	117	7,97
349	206,2	22,1	14,2	157,7	7,90	28,21	48,44	76,65	303	-226,38
357	213,9	17,4	11,5	124,3	5,90	21,07	89,66	110,73	204	-93,36
363	235,2	18,8	10,3	134,1	8,51	30,38	101,06	131,44	246	-114,61
378	218,8	21,0	8,8	150,2	12,20	43,55	68,68	112,23	128	-15,82

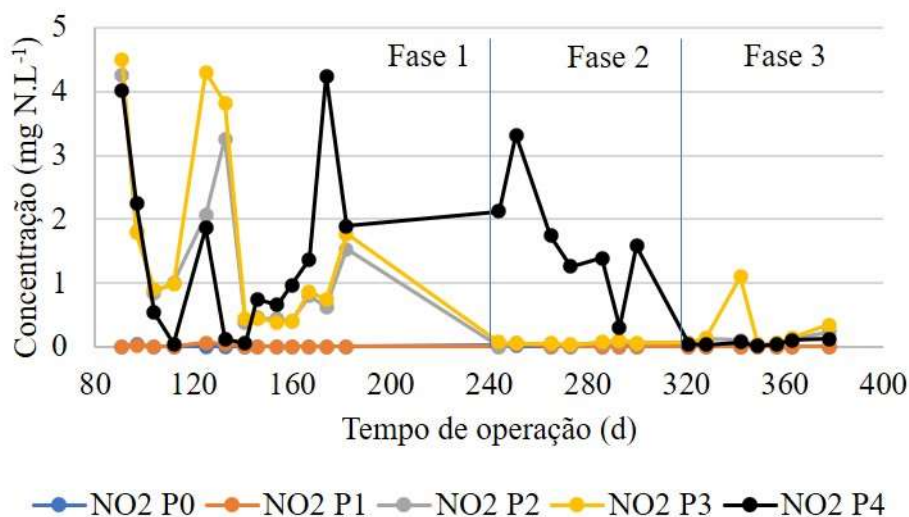
Nota:

- (1) = Alcalinidade real afluente a zona aeróbia
- (2) = Nitrogênio amoniacal oxidado
- (3) = Nitrito efluente + Nitrato efluente a zona aeróbia
- (4) = (2) x 7,14 mgCaCO₃
- (5) = (2) - (3)
- (6) = (5) x 3,57 mgCaCO₃
- (7) = (1) - (4)
- (8) = (6) + (7)
- (9) = Alcalinidade real efluente da zona aeróbia
- (10) = (8) - (9)

5.5.5. Concentrações de nitrito e nitrato

Os processos biológicos ocorreram nas diferentes zonas do RAANA piloto alterando as concentrações de NTK, nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato. Na Figura 40 verifica-se as variações para o nitrito. As concentrações de nitrito foram baixas no esgoto bruto e efluente da zona anaeróbia durante todo o experimento, conforme esperado, e foram em média iguais a $0,006 \pm 0,009 \text{ mgN-NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$ e $0,009 \pm 0,016 \text{ mgN-NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. Para a Fase 1 as concentrações foram de $1,38 \pm 1,21 \text{ mgN-NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona aeróbia, $1,64 \pm 1,54 \text{ mgN-NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona nitrificante e $1,44 \pm 1,39 \text{ mgN-NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona anóxica. Observou-se pouca variação entre os efluentes aeróbio, nitrificado e desnitrificado,

Figura 40 – Variação da concentração de nitrogênio na forma de nitrito.



Para a Fase 2 as concentrações médias de nitrito foram de $0,04 \pm 0,03 \text{ mgN-NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona aeróbia, $0,06 \pm 0,02 \text{ mgN-NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona nitrificante e $1,67 \pm 0,92 \text{ mgN-NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona anóxica. Na Fase 2, foi verificado que a zona nitrificante contribuiu pouco para oxidação do nitrogênio amoniacal, na zona anóxica ocorreu aumento do nitrito, mas não foi verificado oxidação da amônia remanescente da zona nitrificante, apesar da concentração média igual a $18 \pm 6,3 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ e concentrações de oxigênio dissolvido em torno de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ na transição da zona nitrificante para zona anóxica.

De acordo com Carmen et al. (2013), que avaliaram a desnitrificação autotrófica em um reator tratando água residuária de indústria de conservas de peixes, com sulfeto abaixo da relação estequiométrica para prevenir toxicidade, houve remoção incompleta do nitrato e

acúmulo de nitrito. Neste estudo, na Fase 2 ocorreu aumento do nitrito no efluente da zona anóxica, provavelmente por causa da quantidade limitada de fonte externa de carbono orgânico e de sulfeto no biogás ($0,59 \text{ mgS-H}_2\text{S}\cdot\text{L}^{-1}$), que resultou na desnitrificação mixotrófica incompleta.

Para a Fase 3 as concentrações de nitrito foram de $0,10 \pm 0,07 \text{ mgN-NO}_2^-\cdot\text{L}^{-1}$ no efluente da zona aeróbia, $0,27 \pm 0,38 \text{ mgN-NO}_2^-\cdot\text{L}^{-1}$ no efluente da zona nitrificante e $0,06 \pm 0,04 \text{ mgN-NO}_2^-\cdot\text{L}^{-1}$ no efluente da zona anóxica. Nesta fase a zona anóxica não recebeu etanol, ou seja, a remoção do nitrito ocorreu via subprodutos do biogás proveniente da zona anaeróbia.

O nitrito no esgoto bruto e efluente anaeróbio (P0 e P1) esteve presente em concentrações muito baixas. Como esperado, as concentrações maiores foram verificadas no efluente das zonas aeróbia e nitrificante. O nitrito dificilmente acumula ou permanece como forma oxidada de nitrogênio no tratamento de esgoto sanitário, mas durante o estabelecimento do biofilme era esperado que o nitrito fosse detectado, por causa da maior taxa de crescimento dos microrganismos que oxidam amônia, comparado com as bactérias que oxidam o nitrito (MIAO et al., 2019). Os resultados da Fase 1 indicaram um período de adaptação. Durante a Fase 2 (entre os dias 244 e 321) foi verificado nitrito no efluente do RAANA piloto (Figura 40), indicando que ocorreu desnitrificação incompleta devido ao fornecimento limitado de fonte externa de matéria orgânica e baixa concentração de sulfeto no biogás.

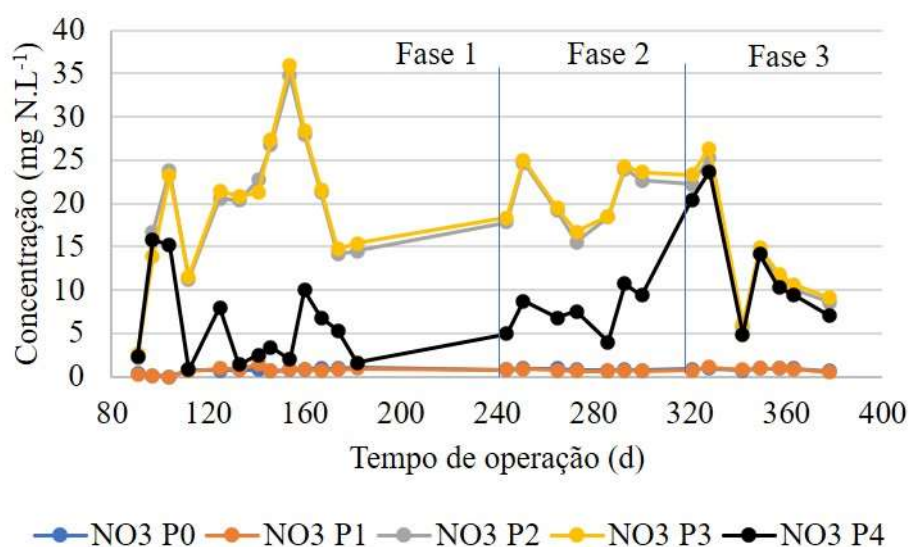
O acúmulo do nitrito na Fase 3 não foi observado, tendo concentração média de $0,27 \pm 0,11 \text{ mgN-NO}_2^-\cdot\text{L}^{-1}$ no efluente da zona nitrificante e $0,06 \pm 0,04 \text{ mgN-NO}_2^-\cdot\text{L}^{-1}$ no efluente do RAANA piloto. Na Fase 3, sem o etanol, a biota da zona desnitrificante foi submetida a um ambiente limitado de carbono orgânico, o qual só poderia estar presente via dissolução do metano do biogás, que também contribuiu com compostos oxidáveis de enxofre, possibilitando a desnitrificação mixotrófica.

Na Figura 41 pode-se verificar as variações para o nitrato. Assim como o nitrito as concentrações de nitrato foram baixas no esgoto sanitário durante todo o período experimental. As concentrações foram iguais a $0,75 \pm 0,24 \text{ mgN-NO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$ para o esgoto sanitário bruto e $0,72 \pm 0,28 \text{ mgN-NO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$ para o efluente anaeróbio. Para a Fase 1 as concentrações foram de $19,8 \pm 8,3 \text{ mgN-NO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$ no efluente da zona aeróbia, $19,9 \pm 8,5 \text{ mgN-NO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$ no efluente da zona nitrificante. Depois da desnitrificado a concentração média do nitrato foi igual a $5,8 \pm 5,5 \text{ mgN-NO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$ no efluente do RAANA piloto.

Para a Fase 2 as concentrações médias de nitrato foram de $20,3 \pm 3,5 \text{ mgN-NO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$ no efluente da zona aeróbia, $20,8 \pm 3,3 \text{ mgN-NO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$ no efluente da zona nitrificante e $7,4 \pm 2,4 \text{ mgN-NO}_3^-\cdot\text{L}^{-1}$ no efluente da zona anóxica.

Para a Fase 3 as concentrações foram de $13,9 \pm 7,3 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona aeróbia, $14,6 \pm 7,5 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona nitrificante e $12,8 \pm 7,0 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente da zona anóxica. Nesta fase a zona anóxica não recebeu fonte externa de matéria orgânica, ou seja, a remoção do nitrato ocorreu via subprodutos no biogás proveniente da zona anaeróbia. As remoções médias de nitrato foram iguais a $70,9 \pm 26,5 \%$ para Fase 1, $64,8 \pm 8,7 \%$ para Fase 2 e $13,4 \pm 6 \%$ para Fase 3.

Figura 41 – Variação da concentração de nitrogênio na forma de nitrato.



O processo de nitrificação ficou mais evidente quando se analisou as concentrações de nitrato, pois as concentrações foram pequenas no efluente anaeróbio durante todo o período experimental, no entanto as concentrações foram expressivas nos efluentes das zonas aeróbia e nitrificante. Ao medir a concentração de nitrato nos efluentes das zonas aeróbia e nitrificante ficou evidente que o processo de nitrificação ocorria principalmente na zona aeróbia, que foi proposta para oxidar sulfeto dissolvido e matéria orgânica remanescente da zona anaeróbia.

Na zona anóxica a alteração do nitrato ocorreu devido à desnitrificação convencional e mixotrófica. Na Fase 1 foi verificada a maior remoção de nitrato, que foi favorecida por excesso de etanol. Na Fase 2 a remoção foi satisfatória e nesta fase a desnitrificação heterotrófica teve maior contribuição para remoção do nitrato, pois a quantidade de etanol era suficiente para remover $10 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, obtendo-se remoção média de $13,4 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$. Portanto, a remoção via desnitrificação com o biogás foi igual a $3,4 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$.

A remoção do nitrato na Fase 3 foi atribuída aos subprodutos do biogás, pois nesta fase não houve fornecimento externo de matéria orgânica. A remoção de nitrato foi muito baixa, e

teve relação direta com a concentração de sulfeto de hidrogênio presente no biogás. O sulfeto dissolvido no efluente anaeróbio era rapidamente oxidado na zona aeróbia, ou seja, a única fonte de sulfeto para desnitrificação autotrófica foi o biogás que era difundido na base da zona anóxica.

A concentração média de sulfeto no biogás bruto, considerando todo o período experimental, foi de $0,59 \text{ mgS-H}_2\text{S.L}^{-1}$. A relação S/N para desnitrificação autotrófica usando o nitrato como oxidante é igual a $1,43 \text{ mgS/mgN}$ (LI; ZHAO; LIU, 2009), portando, devido à baixa concentração de sulfeto no biogás, a remoção do nitrato não foi elevada.

Para aumentar a remoção do nitrato na zona anóxica durante a Fase 3, algumas alternativas poderiam ser implementadas visando elevar a quantidade de sulfeto de hidrogênio disponível, por exemplo, o desvio de uma fração do efluente anaeróbio, que teve concentração média de sulfeto dissolvido igual a $6,4 \pm 2,2 \text{ mgS-H}_2\text{S.L}^{-1}$, ou até mesmo o bombeamento de esgoto sanitário bruto para zona anóxica, que tinha concentração de $4,0 \pm 2,0 \text{ mgS-H}_2\text{S.L}^{-1}$, podendo desenvolver a desnitrificação mixotrófica.

O biogás era difundido na base da zona anóxica, onde havia oxigênio dissolvido proveniente da zona nitrificante, então poderia ocorrer a oxidação do sulfeto via oxigênio. Além disso, a concentração média de sulfeto ($0,59 \text{ mgS-H}_2\text{S.L}^{-1}$) possibilitou remover pequena quantidade de nitrato, por isso houve dificuldade para analisar a desnitrificação autotrófica de forma clara. Por exemplo, para o sulfato na zona anóxica durante a Fase 3, que foi resultante da oxidação do sulfeto, foi observado aumento marginal de $12,7 \pm 0,7$ para $12,9 \pm 0,8 \text{ mgS-SO}_4^{-2}.\text{L}^{-1}$.

A partir da estequiometria das equações apresentadas anteriormente (equação 14 e equação 17), a oxidação do sulfeto via oxigênio dissolvido consome alcalinidade, enquanto a oxidação do sulfeto via nitrato gera alcalinidade. Na Fase 3 foi observado que a alcalinidade na zona anóxica aumentou de $156 \pm 96 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ para $195 \pm 146 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, permitindo concluir que o sulfeto de hidrogênio foi removido preferencialmente por meio da desnitrificação autotrófica.

Não foi possível afirmar que houve desnitrificação heterotrófica via oxidação do metano, pois as metodologias para análise do metano não foram confiáveis. No entanto, a desnitrificação via metano também gera alcalinidade, o que ajudaria explicar o aumento da alcalinidade na ordem que foi quantificado.

Como parte do objetivo do trabalho era tratar o esgoto sanitário e tratar o biogás gerado na zona anaeróbia do RAANA piloto, diminuindo o problema de mau odor, nesse ponto houve

muito êxito. Mesmo com pouca remoção de nitrato na Fase 3, o sulfeto de hidrogênio foi removido satisfatoriamente na zona anóxica do RAANA piloto.

5.6. Desempenho do RAANA piloto: Remoção do sulfeto de hidrogênio

5.6.1. Remoção do sulfeto de hidrogênio

Neste tópico são discutidos os dados referentes aos compostos de enxofre, representados por sulfeto de hidrogênio (S-H₂S) e sulfato (S-SO₄²⁻). Na faixa neutra de pH o sulfeto dissolvido forma H₂S e HS⁻, aproximadamente 50 % para cada parcela (LENS et al., 1998). No entanto, a metodologia para análise de sulfeto detecta H₂S, HS⁻ e certos sulfetos metálicos, expressos como sulfeto µgS²⁻.L⁻¹. Neste trabalho, para facilitar as comparações, as formas de sulfeto foram expressas como S-H₂S.

Um dos objetivos do trabalho era usar o sulfeto presente no biogás como doador de elétrons para desnitrificação autotrófica na zona anóxica do RAANA piloto, considerando que a zona anaeróbia desenvolveria a sulfetogênese. O enxofre passou por transformações biológicas nas diferentes zonas do reator (Tabela 30).

A concepção original do reator não contemplava a zona aeróbia para oxidação do sulfeto dissolvido e abatimento da matéria orgânica provenientes da zona anaeróbia. Porém, durante o projeto do reator esta zona foi inserida para diminuir a possibilidade de inibição da nitrificação por toxicidade do sulfeto de hidrogênio. De acordo com Sears et al. (2004), a atividade dos microrganismos oxidantes de amônia reduziu quando foram expostos a concentrações de sulfeto entre 0,5 e 5,0 mgS-H₂S.L⁻¹, que são comuns no esgoto efluente de sistema anaeróbio.

O esgoto bruto que era encaminhado para o tanque de armazenamento já apresentava odor característico de sulfeto de hidrogênio, com concentração média igual a 4,0 ± 2,0 mgS-H₂S.L⁻¹. Os compostos de enxofre são característicos no esgoto sanitário, o que torna a sulfetogênese comum em reator anaeróbio que trata esgoto (BRANDT et al., 2018). O processo de geração de sulfeto por ação das bactérias redutoras de sulfato pode ser interessante em termos de remoção de compostos intermediários da digestão anaeróbia, como propionato e butirato, gerando acetato e sulfeto, entre outros subprodutos. As reações que degradam aqueles ácidos voláteis são termodinamicamente favoráveis e não são influenciadas por pressão parcial do hidrogênio (LENS et al., 1998; MUYZER; STAMS, 2008), podendo-se afirmar que em um

reator anaeróbio estabilizado a sulfetogênese contribui para metanogênese, devido à formação do acetato.

Tabela 30 – Resumo estatístico das concentrações de sulfeto, sulfato e enxofre total nos diferentes pontos de monitoramento do RAANA piloto.

	Fase 1					Fase 2					Fase 3				
S-H ₂ S	Concentração de sulfeto (mgS.L ⁻¹)														
	P0	P1	P2	P3	P4	P0	P1	P2	P3	P4	P0	P1	P2	P3	P4
Média	2,94	5,31	0,02	0,01	0,01	4,36	6,11	0,02	0,01	0,01	5,44	8,53	0,02	0,02	0,02
Máximo	4,15	8,34	0,07	0,03	0,01	7,91	9,88	0,04	0,02	0,01	7,66	9,92	0,05	0,04	0,04
Mínimo	0,62	1,53	0,00	0,00	0,00	0,14	3,41	0,01	0,01	0,00	1,38	7,18	0,00	0,00	0,00
Desvio padrão	1,18	1,99	0,02	0,01	0,00	2,39	2,23	0,01	0,00	0,01	1,99	0,80	0,02	0,01	0,01
n	13	13	13	13	13	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
S-SO ₄ ²⁻	Concentração de sulfato (mgS.L ⁻¹)														
	P0	P1	P2	P3	P4	P0	P1	P2	P3	P4	P0	P1	P2	P3	P4
Média	4,8	0,9	12,2	11,7	12,1	0,9	0,3	11,1	11,1	10,9	2,2	0,0	12,1	12,7	12,9
Máximo	13,0	9,3	14,0	14,0	14,3	4,7	1,0	12,7	12,7	13,3	10,3	0,3	13,7	13,7	14,0
Mínimo	0,0	0,0	9,7	9,0	10,0	0,0	0,0	9,3	9,3	9,7	0,0	0,0	10,0	11,7	12,0
Desvio padrão	5,0	2,5	1,3	1,5	1,4	1,7	0,4	1,1	1,1	1,2	3,7	0,1	1,4	0,7	0,8
n	13	13	13	13	13	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Enxofre total	Concentração de enxofre (mgS.L ⁻¹)														
	P0	P1	P2	P3	P4	P0	P1	P2	P3	P4	P0	P1	P2	P3	P4
Média	7,8	6,2	12,2	11,8	12,1	5,2	6,4	11,2	11,2	10,9	7,6	8,6	12,1	12,7	12,9
Máximo	14,7	15,3	14,0	14,0	14,3	8,2	10,2	12,7	12,7	13,3	11,7	9,9	13,7	13,7	14,0
Mínimo	3,8	1,9	9,7	9,0	10,0	3,4	3,7	9,4	9,3	9,7	5,7	7,2	10,0	11,7	12,0
Desvio padrão	4,0	3,3	1,3	1,5	1,4	1,5	2,2	1,1	1,1	1,2	2,0	0,8	1,4	0,7	0,8
n	13	13	13	13	13	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7

Nota: P0- Esgoto bruto, P1- Efluente da zona anaeróbia-afluente da zona aeróbia, P2- Efluente da zona aeróbia-afluente da zona nitrificante, P3- Efluente da zona nitrificante-afluente da zona anóxica, P4- Efluente a zona anóxica (efluente final). O enxofre total = S-H₂S + S-SO₄²⁻. As concentrações foram expressas como enxofre presente no sulfeto e sulfato.

Godoi et al. (2015) avaliaram a influência da sulfetogênese na metanogênese em reatores anaeróbios de leito estruturado, um reator controle foi alimentado com água residuária contendo a concentração nutricional necessária para biomassa anaeróbia (25 mgS-SO₄²⁻.L⁻¹), o reator sulfetogênico/metanogênico que recebeu água residuária com razão DQO/sulfato igual a 3, 4 e 5. Os autores verificaram que, considerando a matéria orgânica removida exclusivamente

por metanogênese, a geração de metano foi similar em ambos os reatores. Portanto, a sulfetogênese não afetou significativamente ou não inibiu a metanogênese nas condições avaliadas.

A remoção da matéria orgânica via oxidação por sulfato pode ser estimada aplicando-se a equivalência entre o sulfato e o oxigênio como aceptores de elétrons (LENS et al., 1998). O sulfato pode receber 8 elétrons, que o torna equivalente a 2 mols de oxigênio, ou seja, 0,67 g DQO/g SO_4^{2-} (4×16 g Oxigênio / 96 g Sulfato), ou 2 g DQO/g S- SO_4^{2-} (4×16 g Oxigênio / 32 g S-Sulfato), de acordo com a equação 35.

$$\text{DQO}_{\text{S-SO}_4} = 2 \times [\text{S-SO}_4^{2-} \text{ removido}] \quad (35)$$

Como a concentração de sulfato era pequena no esgoto bruto, mas ocorria aumento da concentração de sulfeto na zona anaeróbia, é provável que no esgoto bruto havia formas de enxofre com diferentes estados de oxidação entre o sulfato e o sulfeto de hidrogênio, por exemplo, tiosulfato ou sulfito (MUYZER; STAMS, 2008), bem como o aumento do sulfeto pode ser proveniente da degradação de proteínas. Para estimar a remoção de matéria orgânica por sulfetogênese não foi considerado o sulfeto presente no esgoto bruto, os dados podem ser observados na Tabela 31.

Tabela 31 – Estimativa da remoção de matéria orgânica via metanogênese-sulfetogênese na zona anaeróbia do RAANA piloto.

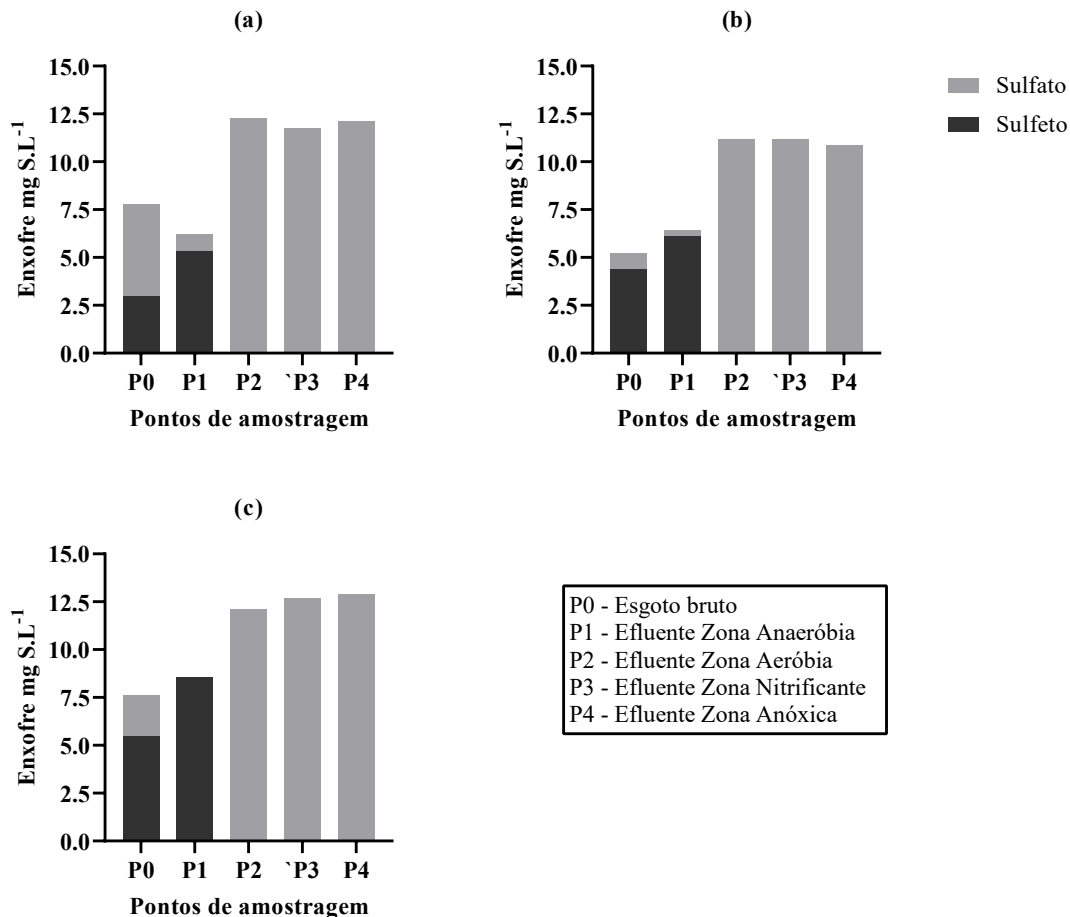
Fase	1	2	3
Relação g DQO/g S	74	92	64
Carga de DQO ($\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$)	1,15	1,13	1,44
Carga de Enxofre ($\text{kgS-SO}_4^{2-} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$)	0,007	0,006	0,011
Remoção $\text{mgDQOCH}_4 \cdot \text{L}^{-1}$	210	283	305
Remoção $\text{mgDQOs-so}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$	4,75	3,49	6,19
Remoção via metanogênese (%)	97,7	98,8	98,0
Remoção via sulfetogênese (%)	2,3	1,2	2,0

Observa-se que a remoção da matéria orgânica por sulfetogênese foi marginal igual a 2,3; 1,2 e 2,0 % para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. O grau de remoção da matéria orgânica por sulfetogênese é diretamente dependente da relação DQO/S- SO_4^{2-} do esgoto, quando a relação é maior que 2 g DQO/g S- SO_4^{2-} , como observado neste estudo, a remoção satisfatória da matéria orgânica e do sulfato acontece se a sulfetogênese ocorrer com a metanogênese

(LENS et al., 1998). Deve-se destacar que, em termos de remoção global de matéria orgânica, a zona anaeróbia teve desempenho muito satisfatório e que a quantidade de sulfeto de hidrogênio na forma de gás, mesmo sendo baixa, foi suficiente para desnitrificação autotrófica na zona anóxica.

Na Fase 1 a concentração média de sulfeto no esgoto bruto foi $2,94 \pm 1,18 \text{ mgS-H}_2\text{S.L}^{-1}$ e $5,31 \pm 1,99 \text{ mgS-H}_2\text{S.L}^{-1}$ no efluente anaeróbio, o sulfato variou de $4,85 \pm 5,0 \text{ mgS-SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$ para $0,92 \pm 2,5 \text{ mgS-SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$ (Figura 42), indicando que, além da metanogênese, o processo de sulfetogênese também contribuiu para remoção de matéria orgânica (LENS et al., 1998).

Figura 42 – Concentração média de enxofre (enxofre medido como sulfeto + sulfato) nas zonas biológicas, nas diferentes fases do experimento: (a) Fase 1, (b) Fase 2 e (c) Fase 3.



Ainda na Fase 1, devido à oxidação do sulfeto na zona aeróbia, a concentração diminuiu consideravelmente para $0,02 \pm 0,02 \text{ mgS-H}_2\text{S.L}^{-1}$, com remoção de $99,60 \pm 0,5 \%$. A remoção de sulfeto entre 95 e 99 % é comum nos reatores aeróbios que não são submetidos a concentrações elevadas de sulfeto dissolvido que podem causar toxicidade

(VIKROMVARASIRI; PISUTPAISAL, 2016). A oxidação do sulfeto na zona aeróbia resultou no aumento da concentração de sulfato para $12,23 \pm 1,3 \text{ mgS-SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$, que mudou pouco até o efluente final.

De acordo com a configuração do RAANA piloto o efluente da zona anaeróbia seguia para zona aeróbia, possibilitando a oxidação do sulfeto dissolvido antes de sair no efluente do reator ou liberar para atmosfera, tornando as zonas biológicas barreiras que controlavam a emissão de gases odoríferos gerados do tratamento do esgoto sanitário (LEWKOWSKA et al., 2016).

A concentração de enxofre variou consideravelmente entre o esgoto bruto e o efluente do RAANA piloto. Ao analisar o balanço de enxofre entre esses dois pontos de monitoramento foi observado que ocorreu incremento de enxofre, que aumentou em média $4,9 \text{ mgS} \cdot \text{L}^{-1}$. Entre o efluente da zona aeróbia e efluente da zona nitrificante houve pouca mudança na forma e quantidade do enxofre, principalmente devido à oxidação do sulfeto que ocorreu na zona aeróbia, transformando praticamente todo sulfeto dissolvido em sulfato. Para zona anóxica foi observado pequeno incremento de enxofre que mudou de $11,8 \pm 0,6 \text{ mgS} \cdot \text{L}^{-1}$ para $12,0 \pm 0,7 \text{ mgS} \cdot \text{L}^{-1}$, que pode ser associado ao biogás coletado na zona anaeróbia e que passava através da zona anóxica antes de sair do RAANA piloto.

As concentrações de enxofre na Fase 1 foram iguais a $7,8 \pm 4,0$; $6,2 \pm 3,3$; $12,2 \pm 1,3$; $11,8 \pm 1,5$ e $12,1 \pm 1,4 \text{ mgS} \cdot \text{L}^{-1}$. Para Fase 2, foram iguais a $5,2 \pm 1,5$; $6,4 \pm 2,2$, $11,2 \pm 1,1$; $11,2 \pm 1,1$ e $10,9 \pm 1,2 \text{ mgS} \cdot \text{L}^{-1}$. Para Fase 3 foram iguais a $7,6 \pm 2,0$; $8,6 \pm 0,8$; $12,1 \pm 1,4$; $12,7 \pm 0,7$ e $12,9 \pm 0,8 \text{ mgS} \cdot \text{L}^{-1}$, para o esgoto bruto e efluentes anaeróbio, aeróbio, nitrificante e anóxico, respectivamente.

Na Figura 42 observa-se que ocorreu aumento do enxofre entre a zona anaeróbia e zona aeróbia devido à parcela do enxofre que não foi detectada na análise de sulfeto no esgoto bruto e efluente anaeróbio. Provavelmente ocorria perda de sulfeto por volatilização durante a diluição da amostra, conforme indicado no procedimento de análise. Ou seja, o enxofre adicional não surgiu no efluente, mas só pôde ser quantificado adequadamente quando o sulfeto foi oxidado a sulfato.

Na Fase 2 a concentração média de sulfeto do esgoto bruto foi de $4,36 \pm 2,39 \text{ mgS-H}_2\text{S} \cdot \text{L}^{-1}$, e no efluente anaeróbio foi de $6,11 \pm 2,23 \text{ mgS-H}_2\text{S} \cdot \text{L}^{-1}$, o sulfato variou de $0,86 \text{ mgS-SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ para $0,29 \text{ mgS-SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$. Com a oxidação do sulfeto dissolvido na zona aeróbia, a concentração de sulfeto diminuiu de $6,11 \pm 2,23 \text{ mgS-H}_2\text{S} \cdot \text{L}^{-1}$ para $0,02 \pm 0,01 \text{ mgS-H}_2\text{S} \cdot \text{L}^{-1}$, com remoção de $99,65 \pm 0,1 \%$, a concentração média de sulfato variou de $0,29 \pm 0,36 \text{ mgS-SO}_4^{2-}$

.L⁻¹ para $11,14 \pm 1,05$ mgS-SO₄²⁻.L⁻¹, que apresentou pouca variação até o efluente final do RAANA piloto.

Na Fase 3 a concentração média de sulfeto do esgoto bruto foi de $5,44 \pm 1,99$ mgS-H₂S.L⁻¹, no efluente anaeróbio igual a $8,53 \pm 0,88$ mgS-H₂S.L⁻¹, o sulfato variou de $2,19 \pm 3,7$ mgS-SO₄²⁻.L⁻¹ para $0,05 \pm 0,1$ mgS-SO₄²⁻.L⁻¹ na zona anaeróbia. Com a oxidação do sulfeto na zona aeróbia, a concentração diminuiu de $8,53 \pm 0,88$ mgS-H₂S.L⁻¹ para $0,02 \pm 0,02$ mgS-H₂S.L⁻¹, com remoção de $99,79 \pm 0,2$ %. Na zona aeróbia a concentração média de sulfato variou de $0,05 \pm 0,1$ mgS-SO₄²⁻.L⁻¹ a $12,10 \pm 1,4$ mgS-SO₄²⁻.L⁻¹, permanecendo pouco variável até o efluente final.

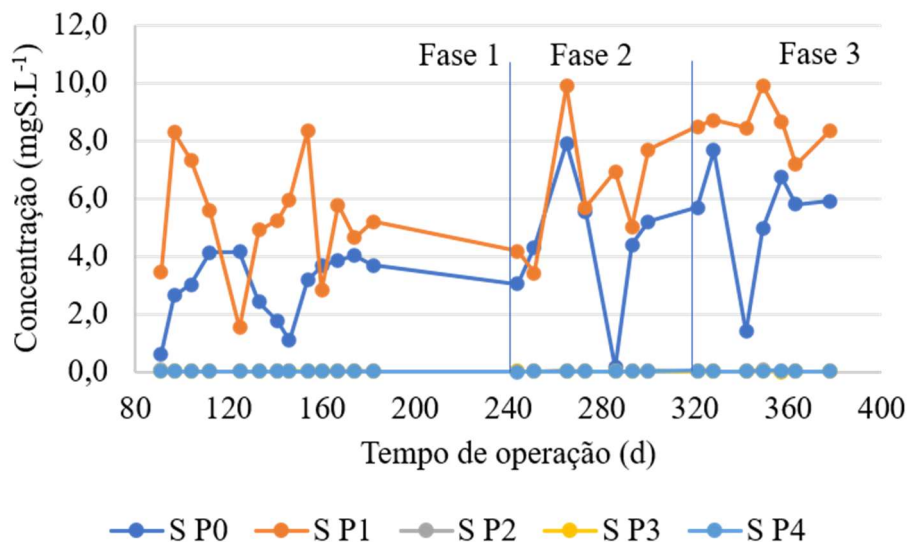
Os resultados verificados para oxidação do sulfeto estão de acordo com dados da literatura. De acordo com Lewkowska et al. (2016), o processo aeróbio, como o lodos ativados, pode neutralizar odores por meio da oxidação dos compostos odoríferos, que é influenciada pelo pH, oxigênio dissolvido e quantidade de biomassa, mas em geral a remoção do sulfeto dissolvido varia entre 96 a 100 %.

5.6.2. Variação temporal do sulfeto e sulfato

As concentrações de sulfeto variaram significativamente no esgoto ao passar no RAANA piloto. Na Figura 43 pode-se verificar as variações para o sulfeto de hidrogênio. Na Fase 1 as concentrações foram de $2,94 \pm 1,2$ mgS-H₂S.L⁻¹ para o esgoto bruto e de $5,31 \pm 1,2$ mgS-H₂S.L⁻¹ para o efluente anaeróbio, $0,02 \pm 0,02$ mgS-H₂S.L⁻¹ no efluente da zona aeróbia, $0,01 \pm 0,01$ mgS-H₂S.L⁻¹ no efluente da zona nitrificante e $0,02 \pm 0,001$ mgS-H₂S.L⁻¹ no efluente da zona anóxica. Na zona anaeróbia ocorreu aumento de 80 %, redução de 99,60 % na zona aeróbia e pouca variação de sulfeto entre o efluente aeróbio, nitrificado e desnitrificado.

Na Fase 2 as concentrações médias foram de $4,36 \pm 2,39$ mgS-H₂S.L⁻¹ para o esgoto bruto e $6,11 \pm 2,23$ mgS-H₂S.L⁻¹ para o efluente anaeróbio, $0,02 \pm 0,01$ mgS-H₂S.L⁻¹ no efluente da zona aeróbia, $0,01 \pm 0,004$ mgS-H₂S.L⁻¹ no efluente da zona nitrificante e $0,01 \pm 0,01$ mgS-H₂S.L⁻¹ no efluente da zona anóxica. Ocorreu aumento de 40 % na zona anaeróbia e redução de 99,65 % na zona aeróbia.

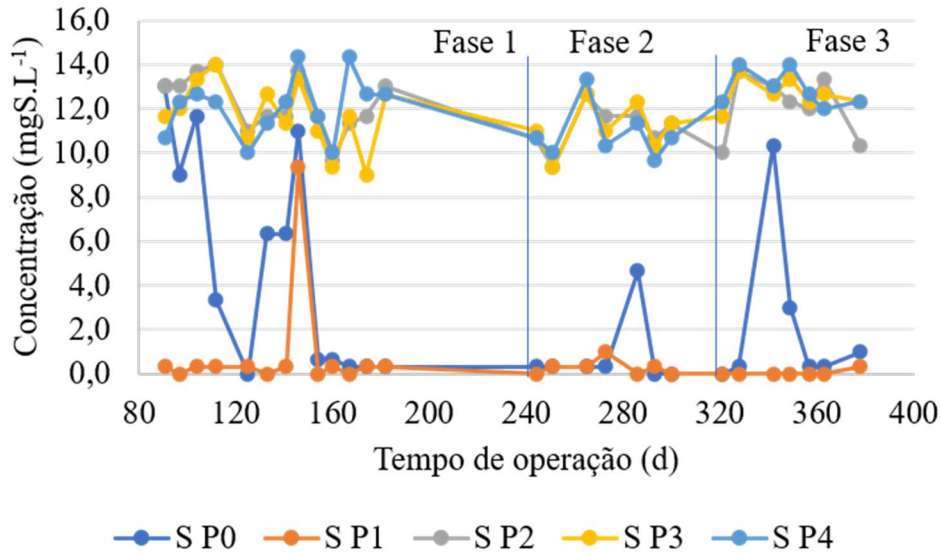
Figura 43 – Concentrações de sulfeto dissolvido nos diferentes pontos do RAANA piloto durante as fases de monitoramento.



Na Fase 3 as concentrações médias foram de $5,44 \pm 1,99$ mgS-H₂S.L⁻¹ para o esgoto bruto e $8,53 \pm 0,8$ mgS-H₂S.L⁻¹ para o efluente anaeróbico, $0,02 \pm 0,02$ mgS-H₂S.L⁻¹ no efluente da zona aeróbia, $0,02 \pm 0,01$ mgS-H₂S.L⁻¹ no efluente da zona nitrificante e $0,02 \pm 0,01$ mgS-H₂S.L⁻¹ no efluente anóxico. Foi verificado que a concentração de sulfeto aumentou 56 % na zona anaeróbia e reduziu 99,79 % na zona aeróbia, o mesmo comportamento das fases anteriores com pouca variação de sulfeto entre o efluente aeróbio e anóxico.

A variação temporal das concentrações de sulfato pode ser verificada na Figura 44. A concentração de sulfato teve pouca mudança entre o esgoto bruto e o esgoto tratado na zona anaeróbia, as alterações ocorreram por redução biológica do sulfato gerando sulfeto como subproduto (GHORBEL et al., 2017). As concentrações médias de sulfato no esgoto bruto foram iguais a $4,8 \pm 5,0$ mgS-SO₄²⁻.L⁻¹, $0,86 \pm 1,69$ mgS-SO₄²⁻.L⁻¹ e $2,2 \pm 3,7$ mgS-SO₄²⁻.L⁻¹, para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente, e $0,9 \pm 2,5$ mgS-SO₄²⁻.L⁻¹, $0,29 \pm 0,36$ mgS-SO₄²⁻.L⁻¹ e $0,05 \pm 0,1$ mgS-SO₄²⁻.L⁻¹, no efluente anaeróbico.

Figura 44 – Concentrações de sulfato nos diferentes pontos do RAANA piloto durante as diferentes fases de monitoramento.

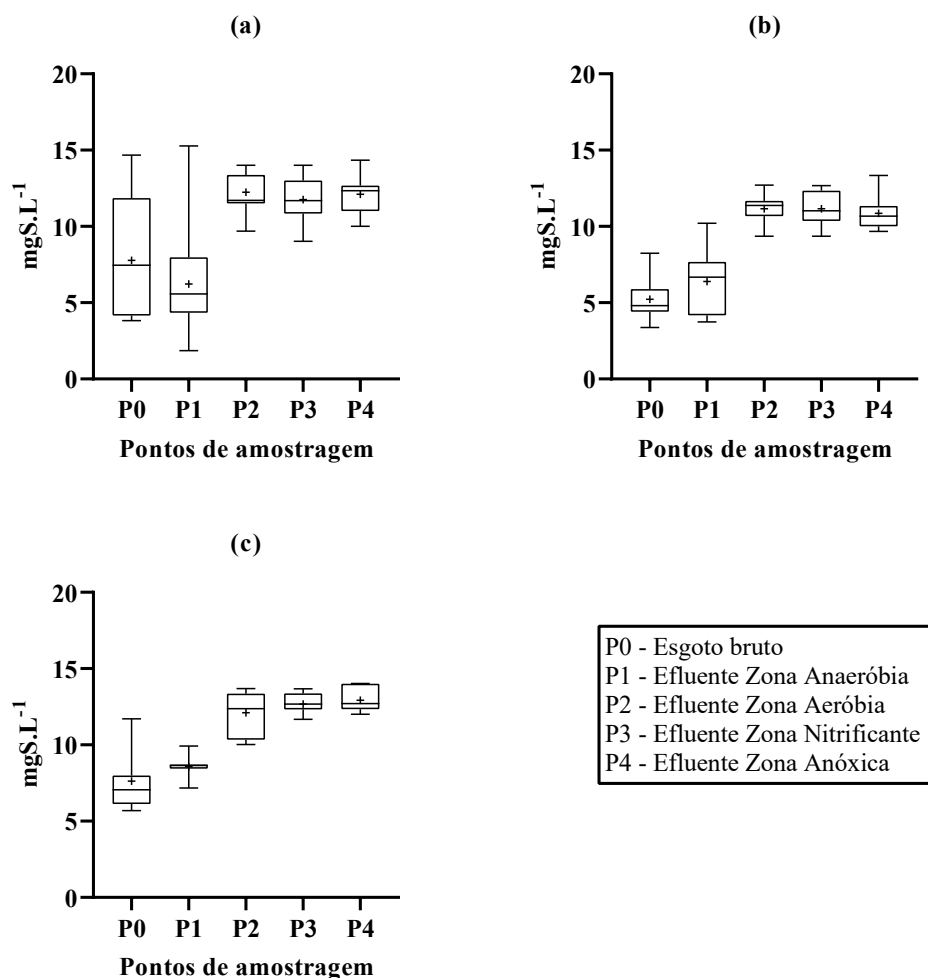


A partir da zona aeróbia houve pouca mudança para o sulfato, a saber, $12,2 \pm 1,3$; $11,7 \pm 1,5$ e $12,1 \pm 1,4$ mgS-SO₄²⁻.L⁻¹ na Fase 1, $11,1 \pm 1,1$; $11,1 \pm 1,1$ e $10,9 \pm 1,2$ mgS-SO₄²⁻.L⁻¹ na Fase 2 e $12,1 \pm 1,4$; $12,7 \pm 0,7$ e $12,9 \pm 0,8$ mgS-SO₄²⁻.L⁻¹ na Fase 3, nas zonas aeróbia, nitrificante e anóxica, respectivamente.

A maior mudança ocorreu quando o sulfeto foi oxidado a sulfato na zona aeróbia, mas depois praticamente manteve a concentração constante até o efluente final. Segundo Deng et al. (2009), a oxidação do sulfeto a enxofre elementar gera alcalinidade, no entanto na zona aeróbia ocorreu a oxidação completa do sulfeto a sulfato, que consome 2 mol de alcalinidade para 1 mol de sulfeto oxidado (LENS et al., 1998; SEKINE et al., 2020). A oxidação aeróbia do sulfeto, apesar de ser interessante para controlar a emissão de gás com odor desagradável (LEWKOWSKA et al., 2016), contribuiu negativamente para oxidação de nitrogênio amoniacal na zona aeróbia e nitrificante, pois diminuiu a disponibilidade de alcalinidade para nitrificação (HEM; RUSTEN; ØDEGAARD, 1994).

Tomando a distribuição do enxofre representada na Figura 45, observa-se que as maiores variações ocorreram no esgoto bruto e no efluente da zona anaeróbia. Na Fase 1 ocorreu diminuição da concentração na zona anaeróbia que variou de $7,8 \pm 4,0$ mgS.L⁻¹ para $6,2 \pm 3,7$ mgS.L⁻¹. Nas zonas seguintes houve pouca mudança na concentração de enxofre.

Figura 45 – Distribuição das concentrações de enxofre (sulfato + sulfeto) nos diferentes pontos do RAANA piloto durante as fases de monitoramento: (a) Fase 1, (b) Fase 2 e (c) Fase 3.



A diferença observada entre a zona anaeróbia e zona aeróbia foi subestimada em decorrência da diluição da amostra, previamente explicado. O enxofre nos pontos P2, P3 e P4 foi predominante na forma de sulfato e variou pouco até o efluente final do RAANA piloto, inclusive depois da desnitrificação autotrófica na Fase 2 e Fase 3.

5.6.3. Integração dos ciclos do nitrogênio e enxofre e os efeitos na alcalinidade e pH

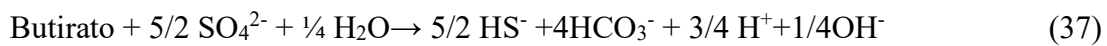
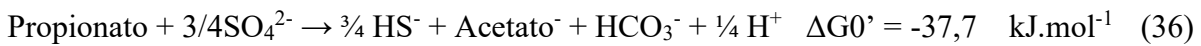
Os processos biológicos modificam os estados de oxidação do enxofre e do nitrogênio e podem alterar o pH e a alcalinidade do meio reacional, inclusive quando há integração dos ciclos dos elementos químicos. Neste tópico as alterações foram discutidas de maneira geral, pois em meio reacional complexo como o esgoto sanitário não há como verificar o grau que

cada processo, ocorrendo simultaneamente, influencia no valor de pH e alcalinidade a bicarbonato.

ZONA ANAERÓBIA:

Esses processos podem ter ocorrido na zona anaeróbia, que teve aumento da alcalinidade. Verifica-se na Figura 46 a distribuição de alcalinidade nas diferentes zonas biológicas do RAANA piloto. Na zona anaeróbia a alcalinidade média aumentou 30 ± 15 , 30 ± 10 e 43 ± 14 mgCaCO₃.L⁻¹ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente.

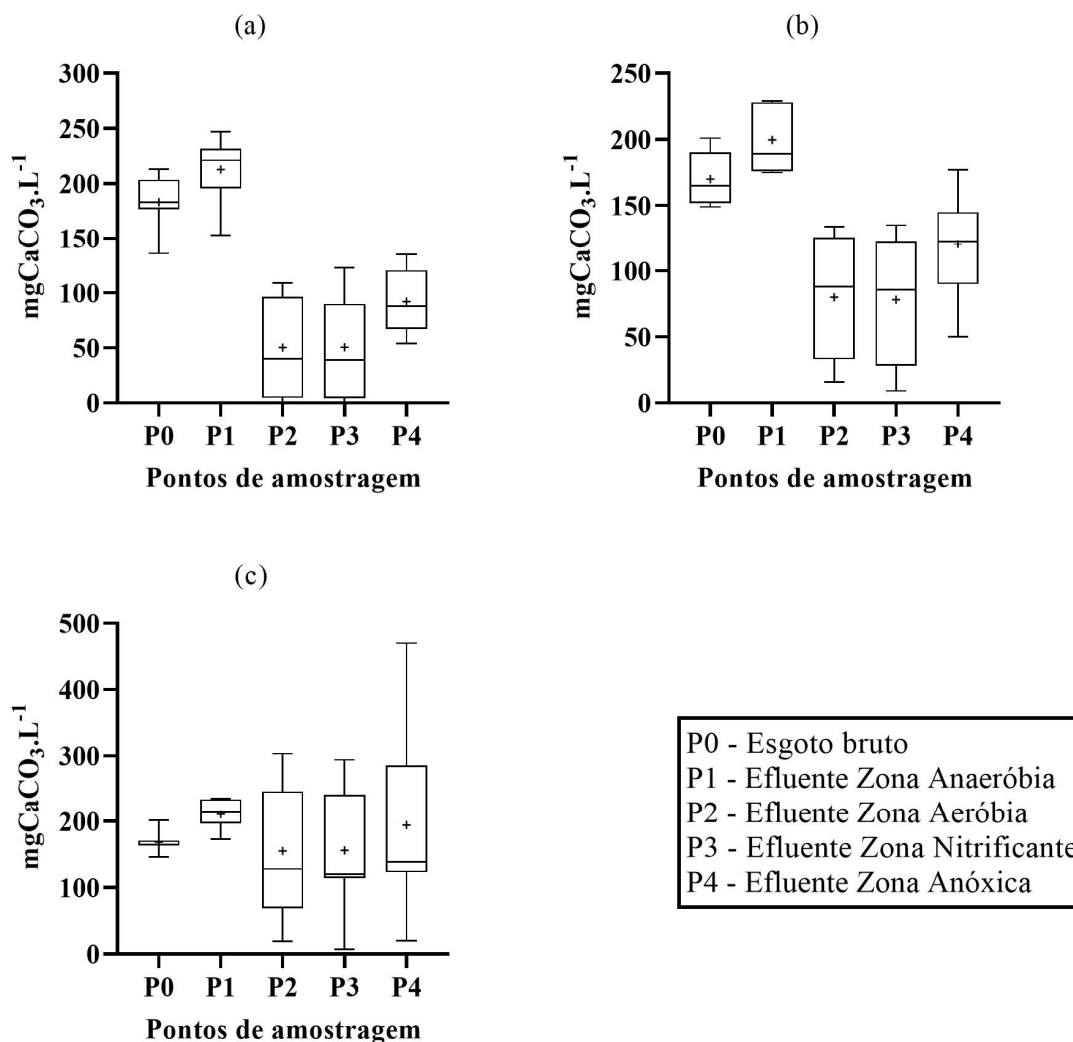
- A amonificação gera 3,54 mgCaCO₃/mgN-NH₄⁺ formado. Mendonça et al. (2006) verificaram grande potencial para amonificação no tratamento de esgoto por processo anaeróbio em reator de leito expandido.
- A metanogênese gera alcalinidade devido à remoção dos ácidos voláteis e geração de bicarbonato.
- A sulfetogênese a partir propionato e butirato gera alcalinidade. Lens et al. (1998) apresentam a equação 36 e equação 37 para sulfetogênese:



Com relação ao pH é normal ocorrer aumento devido à remoção dos ácido orgânicos voláteis e geração de bicarbonato (SLOMPO et al., 2019). Deve ser considerado a contribuição da amonificação e sulfetogênese via propionato (LENS et al., 1998). Verifica-se na Figura 47 que ocorreu redução do valor de pH na zona anaeróbia, (reduziu de 7,5 para 7,1; 7,3 para 7,1 e 7,3 para 7,1 na Fase 1, 2 e 3). Segundo Lew et al. (2004), a diminuição do pH em reatores anaeróbios pode indicar acúmulo de ácidos voláteis, porém, a possibilidade de acúmulo de ácidos voláteis foi descartada, pois o RAANA piloto foi inoculado com lodo metanogênico (HIRASAWA et al., 2008; CENTURION et al., 2018).

Figura 46 – Variação da alcalinidade nos diferentes pontos do RAANA piloto:

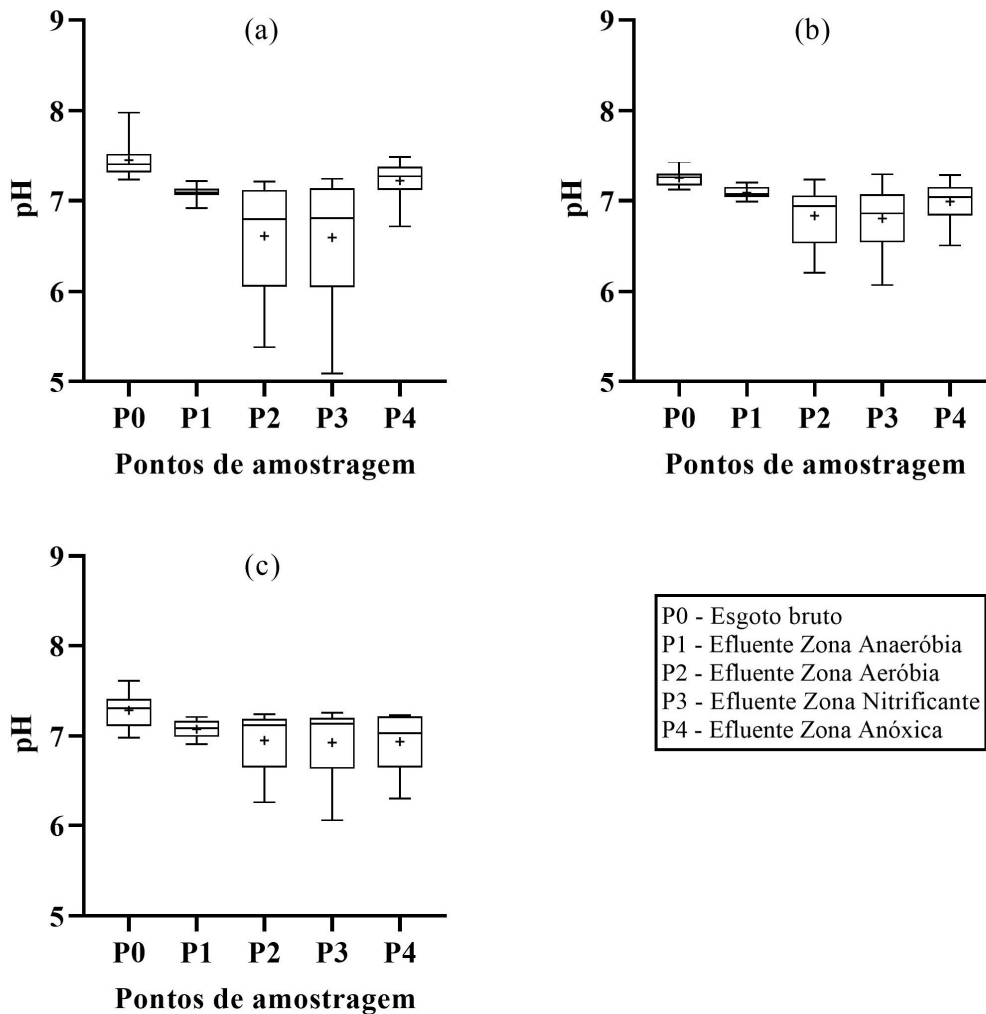
(a) Fase 1, (b) Fase 2 e (c) Fase 3.



Acredita-se que o menor valor de pH no efluente anaeróbio foi influenciado por CO₂ dissolvido, que alterou o equilíbrio do sistema carbônico. Devido à instalação do separador de fases modificado 1, formou-se um bolsão de biogás na parte superior da zona anaeróbia, de onde o gás era transportado para fora da zona anaeróbia por pressão hidrostática do RAANA piloto. A pressão aplicada no bolsão foi igual a 3,1 mca, o que pode ter influenciado na maior dissolução do CO₂ segundo a lei de Henry. Quanto mais CO₂ dissolvido há formação de mais ácido para equilibrar a reação do sistema carbônico, conseqüentemente diminuindo o valor do pH no efluente da zona anaeróbia comparado ao pH afluente.

Figura 47 – Variação do pH no esgoto bruto e nas diferentes zonas biológicas do RAANA piloto:

(a) Fase 1, (b) Fase 2 e (c) Fase 3.



ZONA AERÓBIA:

Na zona aeróbia tanto o valor de pH quanto a alcalinidade diminuíram, demonstrando predominância dos processos que consomem alcalinidade, que variou de $213 \pm 28 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ para $50 \pm 42 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, na Fase 1, de $200 \pm 24 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ para $80 \pm 44 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, na Fase 2 e de $211 \pm 22 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ para $155 \pm 101 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, na Fase 3. Essa redução da alcalinidade confirmou a ocorrência do processo de nitrificação na zona aeróbia.

- A oxidação da amônia consome $7,14 \text{ mgCaCO}_3/\text{mgN-NH}_4^+$ (METCALF & EDDY, 2016).
- A oxidação aeróbia sulfeto até sulfato consome alcalinidade (SEKINE et al.,

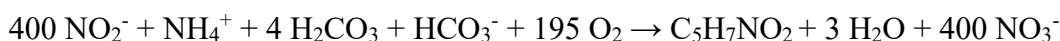
2020).

- Eventos de nitrificação e desnitrificação simultâneas que podem ter ocorrido por via mixotrófica (DENG et al., 2009). No processo de remoção por via simultânea ocorre consumo e recuperação de alcalinidade, o que torna difícil desenvolver o balanço de alcalinidade e prever a alteração de valor do pH.

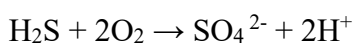
Nitritação:



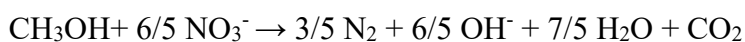
Nitratação:



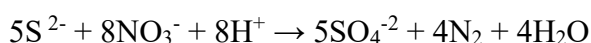
Oxidação aeróbia do sulfeto:



Desnitrificação heterotrófica com metanol:



Desnitrificação autotrófica do sulfeto e nitrato:



As variações de valor do pH na zona aeróbia foram de 7,09 para 6,61, na Fase 1, de 7,09 para 6,84, na Fase 2 e de 7,07 para 6,95, na Fase 3. A diminuição do valor da alcalinidade ocorreu devido ao consumo do bicarbonato, que pode ser usado como fonte de carbono inorgânico no processo nitrificante (EPA, 1993). A redução do valor de pH ocorreu por não haver alcalinidade suficiente para tamponar o meio reacional. O sistema gás carbônico-água forma ácido carbônico que se dissocia em bicarbonato e íons H^+ , no entanto o bicarbonato continua sendo utilizado na nitrificação e o H^+ diminui o valor de pH.

ZONA NITRIFICANTE

Na zona nitrificante o valor da alcalinidade e do pH foram muito similares aos valores de pH e alcalinidade a bicarbonado efluente da zona aeróbia. A zona nitrificante contribuiu

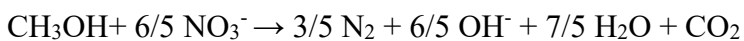
pouco para oxidação do nitrogênio, provavelmente devido à inibição por disponibilidade de alcalinidade abaixo do necessário.

ZONA ANÓXICA

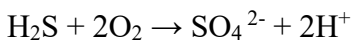
O processo desnitrificante tem como característica a recuperação de alcalinidade a bicarbonato e elevação do valor de pH, tanto na desnitrificação heterotrófica quanto na autotrófica (EPA, 1993). A geração de alcalinidade a bicarbonato na zona anóxica resultou na variação de $51 \pm 43 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ para $92 \pm 29 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, na Fase 1, $78 \pm 46 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ para $121 \pm 41 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, na Fase 2, e $156 \pm 96 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ para $195 \pm 146 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, na Fase 3. As variações do pH foram de 6,59 para 7,22, na Fase 1, de 6,80 para 6,99, na Fase 2 e de 6,93 para 6,94, na Fase 3.

- A desnitrificação heterotrófica gera $3,54 \text{ mgCaCO}_3/\text{mgN-NH}_4^+$ (METCALF & EDDY, 2016).
- A oxidação aeróbia do sulfeto até sulfato consome alcalinidade (SEKINE et al., 2020). Esse processo poderia ocorrer na base da zona anóxica.
- A desnitrificação autotrófica gera alcalinidade (DENG et al., 2009).
- A desnitrificação heterotrófica com metano gera alcalinidade (ISLAS-LIMA; THALASSO; GÓMEZ-HERNANDEZ, 2004).

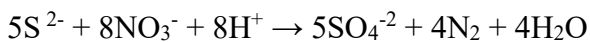
Desnitrificação heterotrófica com metanol:



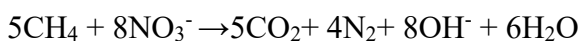
Oxidação aeróbia do sulfeto:



Desnitrificação autotrófica do sulfeto e nitrato:



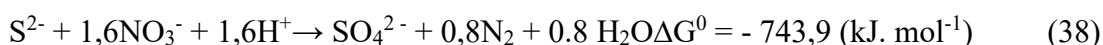
Desnitrificação heterotrófica do metano e nitrato:



O aumento do valor de alcalinidade e de pH na zona anóxica confirmou que a desnitrificação ocorreu. A recuperação média de alcalinidade por desnitrificação foi praticamente a mesma para a Fase 1 e Fase 2, nas quais foram recuperados aproximadamente $42 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. O resultado similar não era esperado, pois na Fase 1 o fornecimento de etanol foi suficiente para desnitrificar todo o nitrito e nitrato e na Fase 2 o fornecimento de etanol foi suficiente para remover até $10 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$. Na Fase 2 as remoções acima de $10 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ foram correlacionadas com a desnitrificação heterotrófica e autotrófica usando os subprodutos do biogás.

O nitrato nas Fases 1 e 2 representou a remoção média de nitrogênio de $15,4 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ e $13,4 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, o que explica a recuperação de alcalinidade similar verificada nas duas fases experimentais ($42 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$).

Durante a Fase 3 também foi verificado que ocorreu a recuperação de alcalinidade a bicarbonato. Vale lembrar que para esta fase não houve fornecimento de etanol, ou seja, a remoção do nitrogênio foi associada à desnitrificação autotrófica e heterotrófica devido ao sulfeto de hidrogênio e ao metano do biogás. Segundo Fajardo et al. (2012), na desnitrificação autotrófica o nitrato é reduzido a nitrogênio gasoso e o sulfeto é oxidado a sulfato, gerando alcalinidade no meio reacional (equação 38).

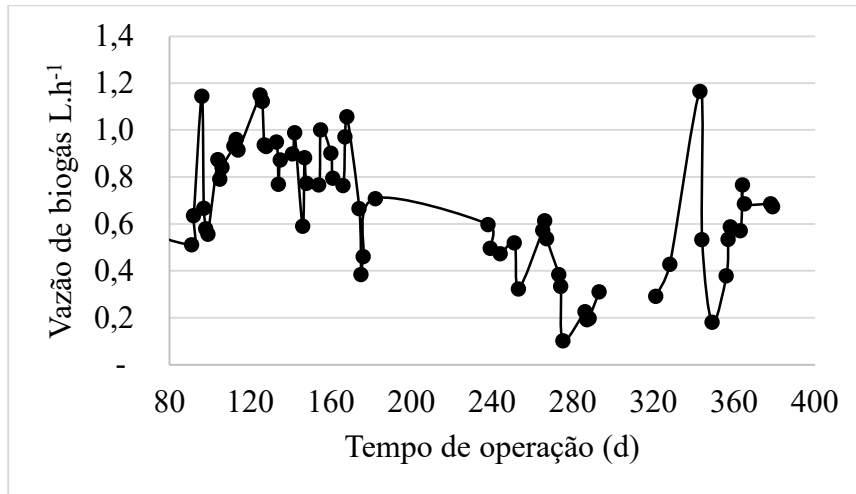


Devido à baixa concentração de sulfeto no biogás, não foi possível remover grandes quantidades de nitrogênio do esgoto sanitário na zona anóxica, o que pode limitar a aplicação do processo, porém em termos de controle de sulfeto de hidrogênio a zona anóxica foi muito eficiente, como descrito no tópico sobre tratamento do biogás (5.6.4).

5.6.4. Geração e tratamento do biogás

A inoculação do RAANA piloto acelerou a estabilização da zona anaeróbia. Na fase de partida do reator ocorreram vazamentos na linha de coleta do biogás, depois dos reparos foi observada geração contínua de biogás. Na Figura 48 pode-se verificar a vazão de biogás para todo o período de monitoramento.

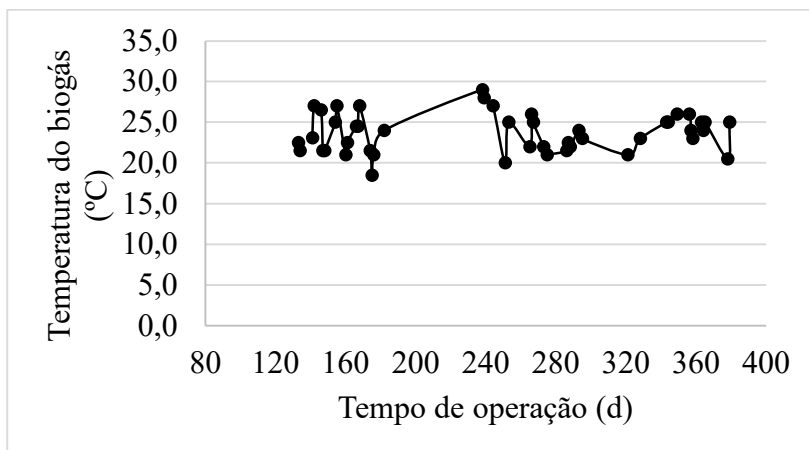
Figura 48 – Vazão de biogás no RAANA piloto durante o período experimental.



A vazão média de biogás observada foi de $0,65 \pm 0,3$ L.h⁻¹. A quantidade de biogás gerado é diretamente relacionada ao total de matéria orgânica digerida, seja por metanogênese ou geração de sulfeto de hidrogênio (LENS et al., 1998). A vazão registrada pode ter interferência física, pois o volume de biogás gerado para cada grama de matéria orgânica removida varia com a temperatura e a pressão.

A temperatura média foi igual a $23,7 \pm 2,3$ °C (Figura 49). Esses valores foram pontuais e eram conferidos no momento da verificação do volume de biogás no medidor Ritter. Em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) (0 °C, 1 atm) são gerados 350 mL de metano por grama de DQO removida. Nesta pesquisa para a menor temperatura e pressão (18,5 °C, 0,91 atm) poderia gerar 0,41 L de metano/g DQOremovida e para maior temperatura e pressão (29 °C, 0,91 atm) poderia gerar 0,43 L de metano/g DQOremovida.

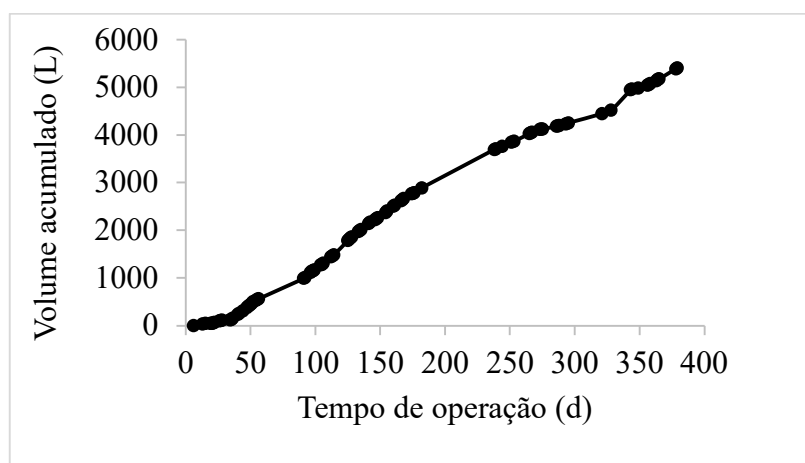
Figura 49 – Variação da temperatura do biogás da zona anaeróbia



Araujo et al. (2008), operando um reator UASB híbrido com TDH de 40, 50 e 60 h para tratamento de água residuária de indústria de produtos para uso doméstico e pessoal, sob CNPT, verificaram a geração de 0,32 L biogás/g DQO removida.

O volume acumulado de biogás, conforme representado na Figura 50, aos 379 dias de monitoramento, foi igual a 5409 L.

Figura 50 – Volume acumulado de biogás.



O sulfeto presente no biogás foi quantificado seguindo a metodologia do azul de metileno, com coleta de sulfeto em fase gasosa (FILHO et al., 2010). A concentração média de sulfeto no biogás bruto variou de $0,44 \pm 0,32$ mgS-H₂S.L⁻¹, na Fase 1, $0,71 \pm 0,30$ mgS-H₂S.L⁻¹, na Fase 2 e $0,74 \pm 0,23$ mgS-H₂S.L⁻¹, na Fase 3. A concentração média de sulfeto foi igual a $0,59 \pm 0,32$ mgS-H₂S.L⁻¹ para todo o período experimental, compatível com os dados da literatura, Chinalia et al. (2012) coletaram biogás em reator UASB tratando esgoto sanitário para desnitrificação autotrófica com sulfeto igual a $0,41$ mgS-H₂S.L⁻¹.

As concentrações de sulfeto no biogás tratado (*headspace* do RAANA piloto) foram iguais a $0,04 \pm 0,02$ mgS-H₂S.L⁻¹, na Fase 1, $0,02 \pm 0,01$ mgS-H₂S.L⁻¹, na Fase 2 e $0,03 \pm 0,02$ mgS-H₂S.L⁻¹, na Fase 3. Os resultados estão na Tabela 32.

Tabela 32 – Concentrações de sulfeto no biogás bruto e tratado nas três fases de monitoramento e estatística descritiva.

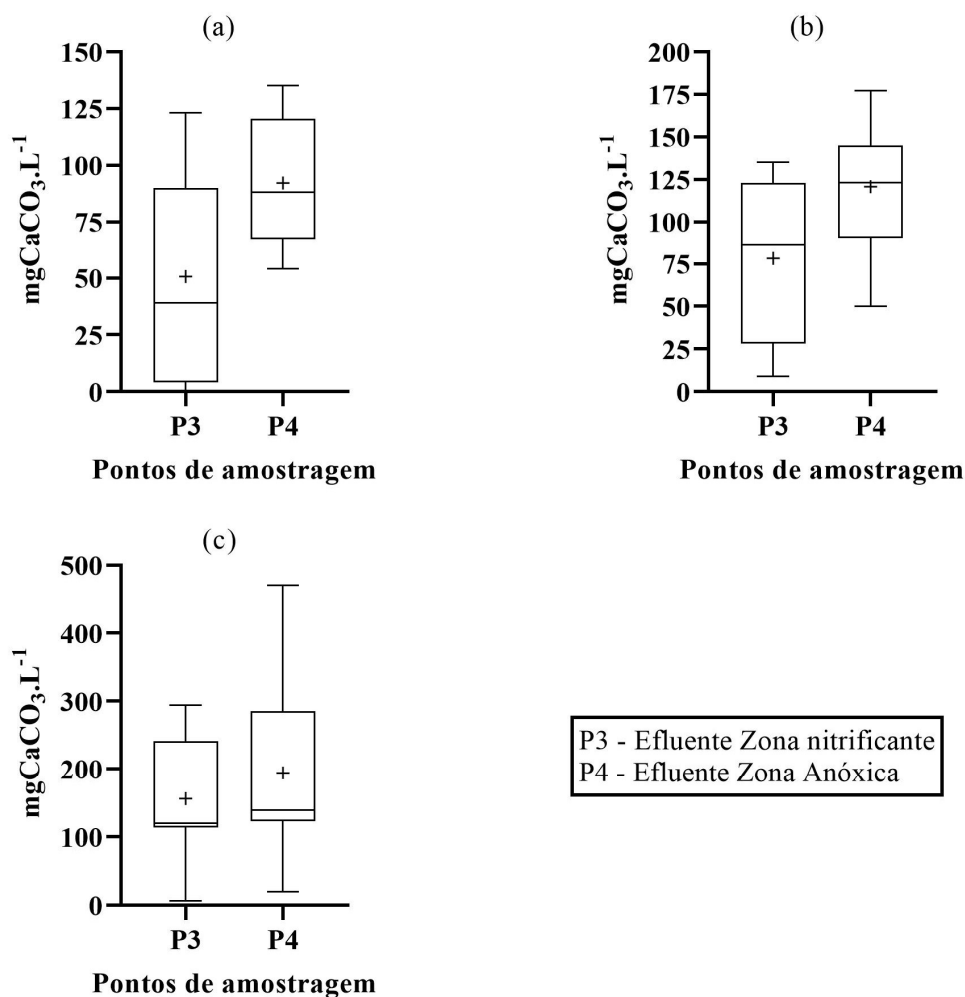
	Fase 1			Fase 2			Fase 3		
	Bruto (mgS-H ₂ S.L ⁻¹)	Tratado	Remoção (%)	Bruto (mgS-H ₂ S.L ⁻¹)	Tratado	Remoção (%)	Bruto (mgS-H ₂ S.L ⁻¹)	Tratado	Remoção (%)
	0,6	0,05	91	0,95	0,03	97	0,81	0,08	90
	0,1	0,03	77	0,74	0,03	96	0,53	0,01	99
	1,1	0,06	95	1,12	0,02	98	0,64	0,02	97
	0,2	0,04	83	0,72	0,02	97	0,51	0,02	97
	0,2	0,02	87	0,39	0,02	96	0,68	0,04	95
	0,3	0,02	94	0,80	0,01	99	0,83	0,02	98
	0,3	0,02	94	0,28	0,02	93	1,19	0,03	98
	0,6	0,03	96	-	-	-	-	-	-
	0,1	0,04	75	-	-	-	-	-	-
	0,7	0,05	93	-	-	-	-	-	-
	0,4	0,01	97	-	-	-	-	-	-
	0,2	0,02	87	-	-	-	-	-	-
	0,8	0,10	87	-	-	-	-	-	-
Média	0,44	0,04	89	0,71	0,02	97	0,74	0,03	96
Máximo	1,15	0,10	97	1,12	0,03	99	1,19	0,08	99
Mínimo	0,13	0,01	75	0,28	0,01	93	0,51	0,01	90
Desvio padrão	0,32	0,02	7	0,30	0,01	2	0,23	0,02	3
n	13	13	-	7	7	-	7	7	-

Nota: O biogás Bruto foi coletado antes de entrar na zona anóxica e o biogás tratado foi coletado acima da zona anóxica (*headspace*) do reator.

A remoção de sulfeto do biogás foi igual a 89 ± 7 %, 97 ± 2 % e 96 ± 3 %, para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente. Esses desempenhos são menores que os reportados na literatura (99,9-100 %) (CHINALIA et al., 2012; PANTOJA FILHO et al., 2014). Porém, o tratamento do biogás na zona anóxica do RAANA piloto foi muito promissor, gerando efluente gasoso com odor imperceptível para sulfeto de hidrogênio.

O sulfeto pode ser facilmente oxidado a sulfato em ambiente com elevada concentração de oxigênio. Segundo Lewkowska et al. (2016), o biogás com sulfeto pode ser insuflado junto com o ar no fundo do reator aeróbio, técnica adotada neste trabalho, porém o biogás era insuflado na base da zona anóxica via diferença de pressão hidrostática da coluna de esgoto sanitário no RAANA piloto. A concepção do RAANA piloto não permitiu que o biogás saísse do reator sem passar através da zona anóxica para desnitrificação. A desnitrificação alterou o valor de alcalinidade na zona anóxica, que pode ser verificada na Figura 51.

Figura 51 – Variação da alcalinidade na zona anóxica do RAANA piloto: (a) Fase 1, (b) Fase 2 e (c) Fase 3.



De acordo com Crone et al. (2016), a utilização da matéria orgânica por bactérias redutoras de sulfato pode diminuir o potencial de geração do metano na digestão anaeróbia. No entanto, o sulfato é muito comum no esgoto sanitário, o que resulta na presença do sulfeto no biogás, causando problemas de corrosão de partes metálicas e mau odor nas proximidades das estações de tratamento de esgoto.

A oxidação do sulfeto na zona anóxica ocorreu em todas as fases do estudo. Na Fase 1 a recuperação de alcalinidade foi influenciada pelo processo de desnitrificação heterotrófica. Na Fase 2, ocorreu recuperação de alcalinidade devido à desnitrificação autotrófica e heterotrófica, sendo que o etanol adicionado era suficiente para remover 10 mgN.L⁻¹.

Na Fase 3, sem etanol, a recuperação de alcalinidade foi menor comparada às fases anteriores, o que pode ter relação com a baixa concentração de sulfeto para desnitrificação. No

entanto, a análise deve ser mais criteriosa, pois a alcalinidade na zona anóxica do RAANA piloto foi resultado do balanço de processos biológicos e físico-químicos que ocorreram simultaneamente, como a dissolução de CO₂ por recirculação do biogás.

Os processos envolvendo sulfeto na zona anóxica tiveram o sulfeto originário do biogás. Segundo Díaz et al. (2010), se a oxidação do sulfeto presente no biogás ocorre via oxigênio dissolvido, gerando enxofre elementar, não há consumo de alcalinidade (equação 12). Porém, se a reação prosseguir a sulfato, então resulta no consumo de alcalinidade (equação 13), que também ocorre quando o sulfeto é diretamente oxidado a sulfato (equação 14).

De acordo com Rajapakse e Scutt (1999), a desnitrificação heterotrófica via metano contribui para recuperação de alcalinidade (equação 10 e equação 11). A vazão média de biogás foi de $0,65 \pm 0,3 \text{ L.h}^{-1}$, que foi recirculado na zona anóxica a taxa de 180 L.h^{-1} para diminuir a deficiência causada por baixa solubilidade do metano. A recirculação resultou em 277 passagens do volume de biogás na zona anóxica, mas provavelmente também aumentou a dissolução do CO₂, que pode ser até 60 vezes mais solúvel que o metano (CRONE et al., 2016). A maior concentração de CO₂ aumenta a concentração de ácido carbônico que resulta no consumo de alcalinidade (CRONE et al., 2016).

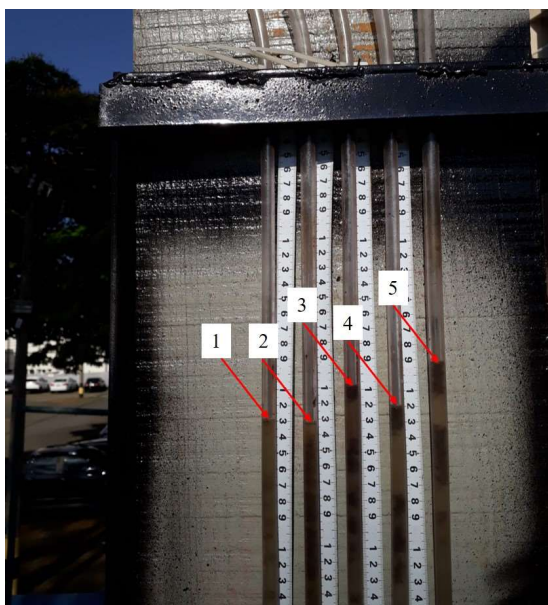
Segundo Li et al. (2009), na presença de nitrito e nitrato a desnitrificação autotrófica a partir do sulfeto também contribui para recuperação da alcalinidade (equação 15 e equação 17). O oxigênio é um excelente oxidante, porém a desnitrificação autotrófica pode ocorrer mesmo em concentrações baixas de oxigênio dissolvido, menor que $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (SUBLETTE; KOLHATKAR; RATERMAN, 1998). Possivelmente sob condições limitadas de oxigênio e concentrações elevadas de nitrato a reação mais provável depende da energia livre, que é $\Delta G^{\circ} = -798,2 \text{ kJ}$ para oxidação via oxigênio e $\Delta G^{\circ} = -3693 \text{ kJ}$ para oxidação via nitrato (LI; ZHAO; LIU, 2009; DÍAZ et al., 2010). Isso esclarece a oxidação do sulfeto via nitrato, em ambiente com concentração baixa de oxigênio dissolvido e elevada de nitrato.

Baseado nos diferentes processos que podem ter ocorrido, considerando as dificuldades para analisar o metano, bem como entendendo a influência de cada processo na alcalinidade é possível afirmar que na zona anóxica do RAANA piloto ocorreu pelo menos a desnitrificação autotrófica.

5.7. Monitoramento da perda de carga no RAANA piloto

O monitoramento dos piezômetros ocorreu entre os dias 31/01/2019 e 05/10/2019, total de 247 dias e 487 dias desde o início da operação. O piezômetro (1) foi posicionado a uma altura intermediária da zona anaeróbia (4,02 m abaixo da saída do efluente tratado), o piezômetro (2) no início da zona aeróbia (2,77 m abaixo da saída do efluente tratado), o piezômetro (3) no final da zona aeróbia (2,30 m abaixo da saída do efluente tratado), o piezômetro (4) no final da zona nitrificante (1,10 m abaixo da saída do efluente tratado), e o piezômetro (5) no final da zona anóxica (0,08 m abaixo da saída do efluente tratado). O quadro de piezômetros pode ser verificado na Figura 52.

Figura 52 – Registro do nível/pressão do esgoto nos diferentes pontos de monitoramentodo RAANA piloto.



OBS.: (1) Altura intermediária da zona anaeróbia, (2) Final da zona anaeróbia-início da zona aeróbia, (3) Final da zona aeróbia-início da zona nitrificante, (4) Final da zona nitrificante-início da zona anóxica e (5) Final da zona anóxica.

As peneiras instaladas nos reatores MBBR para a retenção dos meios suporte na zona de reação causam perda de carga que altera o perfil hidráulico dos reatores. Isto pode limitar a capacidade do escoamento através do reator, precisando de maiores cuidados operacionais.

A perda de carga total do RAANA piloto foi de 4,0 cm. Entre os pontos monitorados onde estavam instalados os piezômetros 1 e 2 praticamente não houve perda de carga (0,1 cm

de diferença de nível). As maiores perdas de carga ocorreram nos outros pontos de monitoramento, entre os piezômetros 2 e 3, usados para monitorar a zona aeróbia e a transição da zona anaeróbia para zona aeróbia (separador de fases modificado 1), onde foi registrado aproximadamente 2,4 cm de perda de carga. Entre os pontos 3 e 4 localizava-se a zona nitrificante, que era separada da zona aeróbia por placa perfurada, a perda de carga observada foi de 1,3 cm. Entre os pontos 4 e 5 monitorou-se a zona anóxica e separador de fases modificado 2, a perda de carga foi de 2,9 cm. Então as maiores perdas de carga foram decorrentes do fluxo do esgoto através dos separadores de fases e placa perfurada.

De acordo com Mcquarrie et al. (2011), para projeto de reatores MBBR a perda de carga típica admitida varia entre 0,05 e 0,15 m, então pode-se afirmar que as perdas de carga observadas neste trabalho foram insignificantes para o período de monitoramento, indicando que o RAANA piloto não teve tendência ao entupimento.

5.8. Perfil da concentração de oxigênio dissolvido e pH nas diferentes zonas biológicas do RAANA piloto.

5.8.1. Perfil da concentração de oxigênio dissolvido e pH na etapa de adaptação.

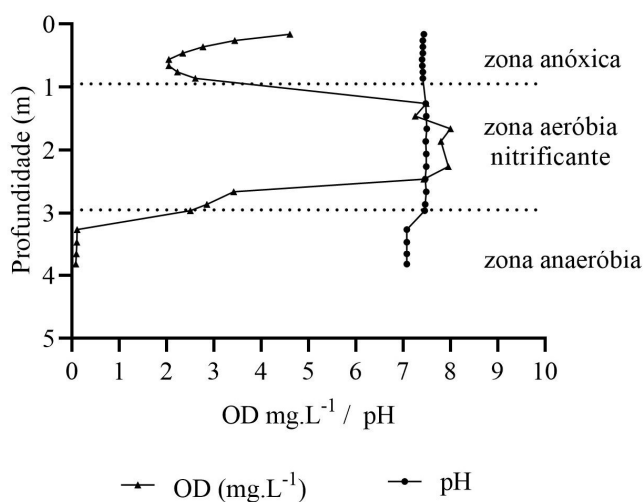
A concentração de oxigênio dissolvido próximo à superfície da zona anóxica era elevada e foi diminuindo à medida que a profundidade aumentou. Vale lembrar que a zona aerada possuía dois pontos de aeração em alturas diferentes, um na base da zona aeróbia próximo a 2,85 m de profundidade e o segundo instalado na base da zona nitrificante próximo a 2,25 m de profundidade, o que explica as concentrações de OD eventualmente maiores entre 0,95 e 2,25 m comparadas com as concentrações de OD entre 2,25 e 2,85 m. As concentrações médias de OD foram de $2,76 \pm 0,88 \text{ mg.L}^{-1}$, $6,08 \pm 2,39 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,10 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$, para as zonas anóxica, aeróbia-nitrificante e anaeróbia, respectivamente.

Além do oxigênio dissolvido foi feito o perfil do pH, que devido à limitação do comprimento do cabo do eletrodo só foi monitorado até 4,2 m de profundidade, mas foi suficiente para avaliar as alterações desde a zona anaeróbia até a zona desnitrificante.

Os valores médios de pH foram de $7,42 \pm 0,01$, $7,48 \pm 0,01$ e $7,08 \pm 0,01$, para as zonas anóxica, aeróbia-nitrificante e anaeróbia, respectivamente. Esses valores não representam a ocorrência dos processos biológicos nas respectivas zonas, o que pode ser decorrente do pouco tempo de funcionamento e estabelecimento da microbiota na forma de biofilme.

O monitoramento do perfil de oxigênio dissolvido foi fundamental para analisar uma hipótese do trabalho, de que a separação física adequada das diferentes zonas biológicas poderia favorecer a formação de ambientes mais propícios aos processos pretendidos para cada zona, sem ocorrer grandes interferências entre as zonas biológicas. As interferências geralmente são causadas por difusão excessiva do oxigênio dissolvido para outros ambientes não aerados (REZAEI et al., 2005; DEL POZO; DIEZ, 2005; CHAN et al., 2009). A seguir, observa-se o perfil realizado no 6º dia de operação do RAANA piloto (Figura 53).

Figura 53 – Perfil da concentração de oxigênio dissolvido e valores de pH em diferentes alturas do RAANA piloto (dia 6).



Abaixo de 2,85 m de profundidade encontrava-se a zona anaeróbia do RAANA piloto, onde foi verificado que a concentração de oxigênio dissolvido diminuiu gradativamente até o último ponto de medição a 3,8 m, variando entre 0,11 mg.L⁻¹ e 0,08 mg.L⁻¹. A maior concentração de OD foi medida próxima ao separador de fases modificado 1. Esse separador dividiu a zona anaeróbia da zona aeróbia, na qual foi medido 2,5 mg.L⁻¹ de OD a 2,95 m de profundidade, ou seja, pode-se afirmar que a separação das zonas biológicas ocorreu eficientemente.

Os autores Ha e Ong (2007) não observaram problemas operacionais durante o monitoramento de um biofiltro submerso com zonas sobrepostas (anaeróbia, anóxica e aeróbia) sem separação física. Os autores não informaram, mas provavelmente o meio granular formado por areia de 5 mm evitou a mistura entre as zonas biológicas. Inclui-se a utilização conjunta de culturas anaeróbia e aeróbia em reator UASB para tratamento de água residuária com matéria

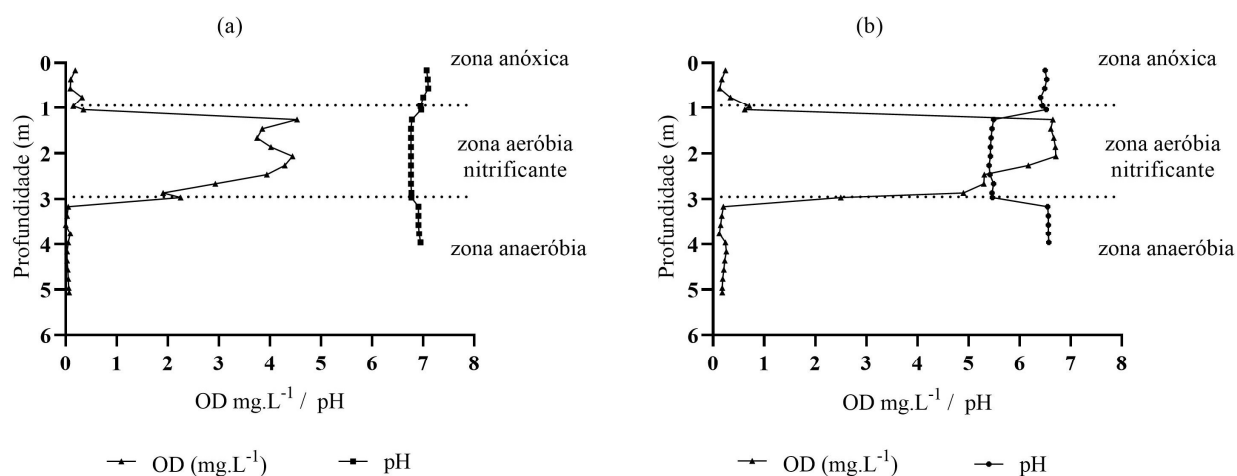
orgânica recalcitrante é encorajada (KATO; FIELD; LETTINGA, 1997). Segundo Krayzelova et al. (2014), que operaram um reator UASB microaerado, nenhum efeito negativo foi observado na atividade metanogênica do lodo. A aeração era suficiente para oxidar o sulfeto a enxofre elementar ($0,5 \text{ molO}_2/1,0 \text{ molS}^2$). De acordo com os autores, a formação de camadas biológicas no grânulo, que era colonizado por microrganismos anaeróbios facultativos na parte mais externa e nas camadas mais internas encontravam-se os microrganismos metanogênicos estritamente anaeróbios, protegia as camadas mais internas do oxigênio dissolvido. Porém, Rezaee et al. (2005) relataram que, durante a operação de um reator com biofilme e zona anaeróbia-aeróbia sobrepostas, a digestão anaeróbia foi limitada devido à presença de oxigênio dissolvido, que foi medido inclusive no fundo da zona anaeróbia do biorreator.

A zona anóxica apresentou altas concentrações de oxigênio dissolvido para um ambiente que se pretendia favorecer a desnitrificação. A princípio o oxigênio dissolvido igual a $2,76 \pm 0,88 \text{ mg.L}^{-1}$ foi considerado normal, e ocorreu por causa da colonização ainda incipiente do biofilme na zona aeróbia, que resultou na taxa de utilização de OD reduzida, mantendo-se concentrações razoáveis de OD que adentravam a zona anóxica, resultados semelhantes foram encontrados na literatura (GONZALEZ et al., 2011; DIAS et al., 2018). Porém, depois de realizar análise mais detalhada foi constatado a entrada de bolhas de ar na zona anóxica, provenientes da zona aerada, além do crescimento de algas. Esses problemas foram resolvidos em agosto de 2018, antes do início da Fase 1.

5.8.2. Perfil da concentração de oxigênio dissolvido e pH: Fase 1

A partir dos dados apresentados no perfil do RAANA piloto, pode-se confirmar que os separadores de fases modificados foram eficazes para evitar mistura entre as zonas biológicas. A seguir, observam-se os perfis que foram feitos no 104º e 154º dia de operação (Figura 54).

Figura 54 – Perfil da concentração de oxigênio dissolvido e valores de pH em diferentes alturas do RAANA piloto – Fase 1: (a) dia 104 e (b) dia 154.



As concentrações médias de oxigênio dissolvido para o perfil do 104º dia foram iguais a $0,17 \pm 0,09 \text{ mg.L}^{-1}$, $3,3 \pm 1,31 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,05 \pm 0,02 \text{ mg.L}^{-1}$, e para o perfil do 154º dia foram de $0,32 \pm 0,23 \text{ mg.L}^{-1}$, $5,29 \pm 2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,19 \pm 0,04 \text{ mg.L}^{-1}$ para as zonas anóxica, aeróbia-nitrificante e anaeróbia, respectivamente.

O valor de pH variou nos perfis do 104º dia – $7,04 \pm 0,06$; $6,78 \pm 0,06$ e $6,92 \pm 0,02$ – e do 154º dia – $6,48 \pm 0,05$; $5,55 \pm 0,32$ e $6,56 \pm 0,01$, para as zonas anóxica, aeróbia-nitrificante e anaeróbia, respectivamente. Os dois perfis de pH indicaram claramente a variação relacionada ao processo de nitrificação, diminuição do valor de pH na zona aeróbia-nitrificante e aumento na zona anóxica por causa da recuperação de alcalinidade a bicarbonato.

A zona anóxica apresentou concentrações de oxigênio dissolvido mais adequadas para o desenvolvimento da desnitrificação. De acordo com Santos e Daniel (2020), a biomassa utiliza o oxigênio dissolvido nas primeiras camadas dos biofiltros, exercendo influência direta no processo de nitrificação-desnitrificação, concentrações de OD menores que $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ favorecem a remoção do nitrato (METCALF & EDDY, 2016). Outras vias metabólicas para desnitrificação podem ser mais tolerantes ao OD, a desnitrificação autotrófica a partir do sulfeto foi possível com concentrações de oxigênio menores que $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (SUBLETTE; KOLHATKAR; RATERMAN, 1998).

Para a zona aerada, as concentrações de oxigênio foram suficientes tanto para oxidação da matéria orgânica remanescente da zona anaeróbia quanto para nitrificação. Na zona anaeróbia foi verificado que a concentração de oxigênio dissolvido diminuía gradativamente até o fim do tubo sonda, variando entre $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$ e de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ a $0,12 \text{ mg.L}^{-1}$.

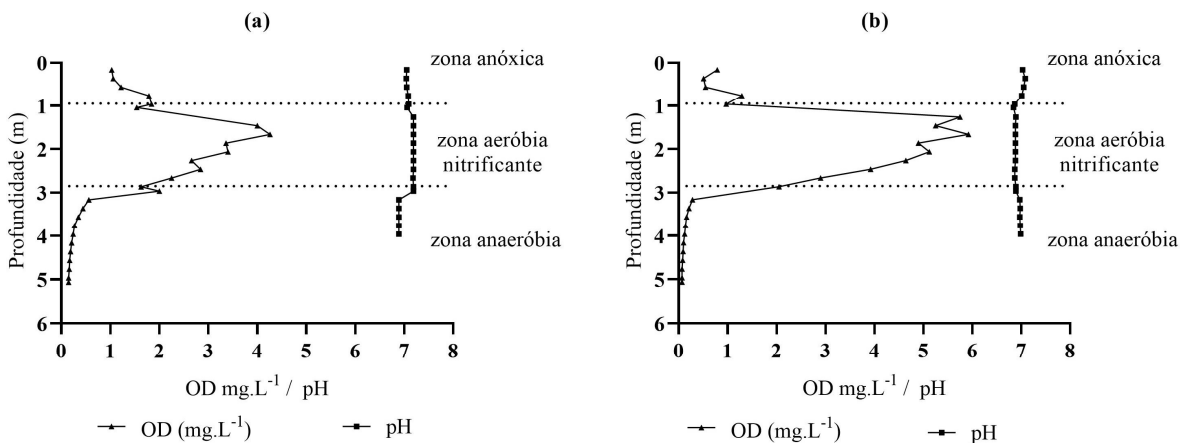
¹ para o perfil do 104º e 154º dia, respectivamente.

A separação hidráulica foi eficiente em estudo hidrodinâmico de um reator com zonas anaeróbia e anóxica sobrepostas, a instalação de defletor diminui a seção de escoamento e a mistura entre as zonas anaeróbia e anóxica (DÍEZ-MONTERO et al., 2015). Nesta fase da pesquisa, as concentrações médias de oxigênio dissolvido em cada zona biológica foram muito distintas (Figura 54). Portanto, pode-se afirmar que os separadores de fases modificados foram eficientes.

5.8.3. Perfis da concentração de oxigênio dissolvido e pH: Fase 2

Os perfis realizados nos dias 251 e 300 (Figura 55) demonstraram que as zonas biológicas continuavam separadas em termos de concentração de oxigênio dissolvido. Para o perfil do dia 251 as concentrações de OD na zona anaeróbia foram baixas, em média $0,26 \pm 0,13 \text{ mg.L}^{-1}$, comparadas com a concentração de $2,79 \pm 0,95 \text{ mg.L}^{-1}$ na zona aeróbia-nitrificante e diminuíram novamente na zona anóxica, para concentração média de $1,39 \pm 0,4 \text{ mg.L}^{-1}$, que favoreceram a desnitrificação por consórcio microbiano (PATUREAU et al., 2000). Os valores médios de pH no perfil do 251º dia foram iguais a $7,06 \pm 0,02$; $7,18 \pm 0,04$ e $6,89 \pm 0,01$, para zona anóxica, aeróbia-nitrificante e anaeróbia, respectivamente. O valor de pH maior na zona aeróbia-nitrificante pode ser resultante do processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas.

Figura 55 – Perfil da concentração de oxigênio dissolvido e valores de pH em diferentes alturas do RAANA piloto – Fase 2: (a) dia 251 e (b) dia 300.

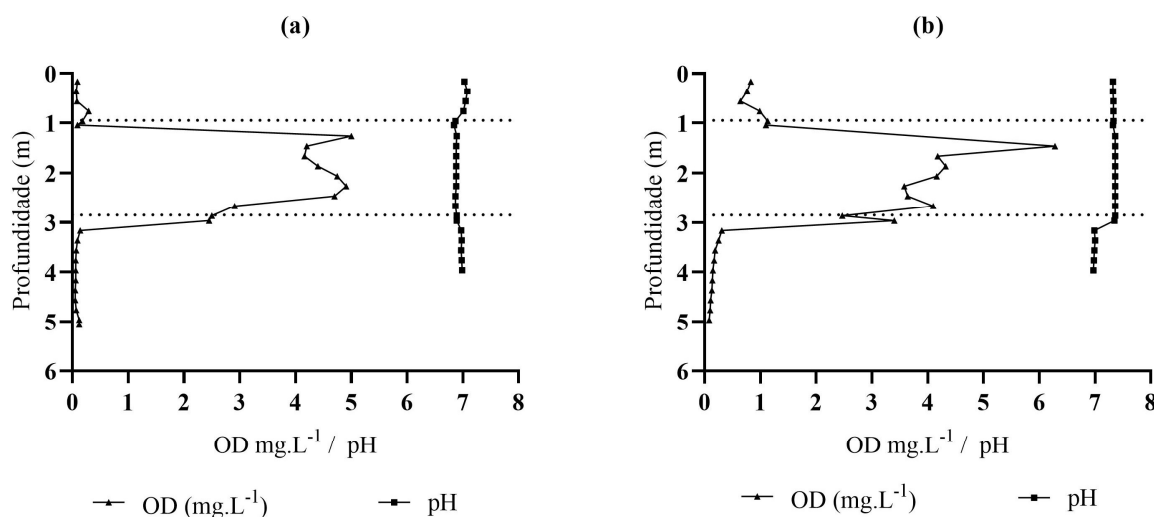


Para o perfil do 300º dia a concentração média de OD na zona anaeróbia foi igual a $0,13 \pm 0,07 \text{ mg.L}^{-1}$, na zona aeróbia-nitrificante foi $4,51 \pm 1,23 \text{ mg.L}^{-1}$ e novamente diminuiu na zona anóxica para $0,82 \pm 0,32 \text{ mg.L}^{-1}$, essa concentração de OD não limita a desnitrificação (PATUREAU et al., 2000). Os valores médios de pH foram iguais a $7,01 \pm 0,08$; $6,88 \pm 0,01$ e $6,98 \pm 0,01$, para zona anóxica, aeróbia-nitrificante e anaeróbia, respectivamente. A variação do pH ocorreu como esperado para os processos biológicos de cada zona, indicando de forma mais clara que ocorreu nitrificação e desnitrificação nas diferentes zonas do RAANA piloto.

5.8.4. Perfil da concentração de oxigênio dissolvido e pH: Fase 3

Os perfis realizados nos dias 328 e 349 serviram para confirmar a separação das zonas biológicas ao longo do período operacional do RAANA piloto (Figura 56). As concentrações de oxigênio dissolvido no perfil do 328º dia foram de $0,14 \pm 0,09 \text{ mg.L}^{-1}$, $3,64 \pm 1,51 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,08 \pm 0,03 \text{ mg.L}^{-1}$, e para o perfil do 349º dia foram de $0,87 \pm 0,19 \text{ mg.L}^{-1}$, $3,72 \pm 1,33 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,16 \pm 0,07 \text{ mg.L}^{-1}$ para as zonas anóxica, aeróbia-nitrificante e anaeróbia, respectivamente.

Figura 56 – Perfil da concentração de oxigênio dissolvido e valores de pH em diferentes alturas do RAANA piloto – Fase 3: (a) dia 328 e (b) dia 349.



Os valores médios de pH para perfil do 328º dia foram de $7,01 \pm 0,08$; $6,88 \pm 0,01$ e $6,98 \pm 0,01$ e para o perfil do 349º dia foram de $7,33 \pm 0,01$; $7,36 \pm 0,01$ e $6,99 \pm 0,01$, para zona anóxica, aeróbia-nitrificante e anaeróbia, respectivamente. O perfil do pH para o 328º dia deixou evidente a variação decorrente da ação do processo biológico de nitrificação seguido da desnitrificação. Esse comportamento não foi observado para o perfil do 349º dia. Ressalta-se

que na Fase 3 não houve adição de fonte externa de carbono, o que resultou em desnitrificação menos eficiente e influência menor no valor de pH da zona anóxica.

5.9. Análise geral do RAANA piloto

Comparando a configuração e desempenho do RAANA piloto com outros reatores biológicos empregados no tratamento de esgoto, verificou-se que o reator apresentou grande potencial para efetuar o tratamento adequado do esgoto, sem a necessidade de instalação de reatores em série que operam separadamente (sem zonas sobrepostas) e demandam maior área per capita. Outros destaques são que, por exemplo, dependendo das características da água residuária a ser tratada, há possibilidade de redução dos custos, devido à pouca ou nenhuma necessidade de efetuar recirculação de efluente, bem como redução de custos para aquisição de fonte externa de carbono para desnitrificação. Na

Tabela 33 são apresentados resultados obtidos por diferentes pesquisas que avaliaram reatores híbridos/combinados, com zonas anaeróbia, anóxica e aeróbia.

Além do tratamento do esgoto sanitário, a configuração do RAANA pode ter aplicação no tratamento de águas residuárias mais concentradas, necessitando de poucas adaptações como, por exemplo, a recirculação de líquidos de uma zona para outra, visando o melhor aproveitamento de subprodutos no próprio reator, como o sulfeto dissolvido para desnitrificação. Outra possibilidade para integrar ciclos biogeoquímicos é efetuar o desvio de parte do efluente da zona anaeróbia para zona anóxica (fornecendo matéria orgânica residual e sulfeto de hidrogênio), favorecendo a remoção do nitrogênio por desnitrificação mixotrófica.

Atualmente encontra-se quantidade razoável de artigos sobre reatores biológicos com zonas sobrepostas, porém, dentre os que foram verificados, nenhum aborda a mesma sequência de zonas biológicas propostas para o RAANA piloto. Comparando com trabalhos da literatura, verificou-se que a sequência das zonas biológicas anaeróbia-aeróbia-nitrificante-anóxica necessita de pelo menos dois reatores em série para tratar a água residuária visando a remoção de matéria orgânica e nitrogênio (HA; ONG, 2007; DÍEZ-MONTERO et al., 2015; LEYVA-DÍAZ et al., 2016; SOUZA; OKADA; FORESTI, 2018; GUERRERO; ZAIAT, 2018). Poucos estudos exploraram a remoção da matéria orgânica, nitrogênio e sulfeto de hidrogênio, como no RAANA piloto (PANTOJA FILHO et al., 2014; SOUZA; OKADA; FORESTI, 2018)

Tabela 33 – Comparação entre diferentes estudos com reatores com zonas biológicas combinadas

Informações	Fontes					
	(AZIMI et al., 2007b)	(ZHANG et al., 2005)	(MENDONÇA, 2004)	(GIUSTINA; MIRANDA; MONTEGGI A, 2010)	(SOUZA; OKADA; FORESTI, 2018)	Este estudo
Reator	Piloto	Bancada	Escala plena	Piloto	Piloto	Piloto
Volume (L)	2.000	5	160.000	70	1580 + 390	364
Efluente	Esgoto sanitário 1,23 na zona nitrificante e desnitrificante	Esgoto	Esgoto sanitário	Esgoto sanitário	Esgoto sanitário	Esgoto sanitário
TDH (h)	3	Ni	5,38	12,3	29	14,55 a 18,19
nº zonas	(Anaeróbia-anóxica-aeróbia)	(Anaeróbia-aeróbia)	2 (Anaeróbia-aeróbia)	3 (Anaeróbia-anóxica-aeróbia)	2 (Anaeróbia-anóxica) e 1(aeróbia)	4 (Anaeróbia-aeróbia-nitrificante-anóxica)
Meio suporte	Bee-Cell 2000	Manta de lodo e porcelana	Carvão ativado granular	Anel Pall	Biobob ®	Biobob ® - PZE500
Recirculação (R)	Não	Não	R = 2 (zona aeróbia para zona anóxica)	Não	R = 0,5 (zona aeróbia para zona anóxica)	Não
Desempenho DQO (%)	80	80	79	81	Ni	86,5 a 91,6
Desempenho N (%)	95	100	30	Ni	41,5	31,4 a 52,1
Desempenho S (%)	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	99
Problema relatado	Não	Não	Não	Não	Problema hidrodinâmico	Limitação da nitrificação por pouca alcalinidade

Nota: Ni = Não informado.

Nos últimos anos, os diversos problemas relacionados à demanda de tratamento de esgoto doméstico de forma adequada têm influenciado a realização de pesquisas abrangendo o desenvolvimento de reatores que ocupam menos área e mais eficientes. A tecnologia que vem ganhando muito espaço no Brasil e que resulta em instalações que demandam menos área por usuário é o MBBR, provavelmente por causa da possibilidade de instalação de reator com zonas anaeróbia, aeróbia e anóxica, com elevadas concentrações de biomassa comparado com outras opções técnicas.

De acordo com Saidi et al. (2017), que avaliaram um sistema de tratamento em escala plena para reuso de águas cinzas, a opção por MBBR em série proporcionou o alcance de qualidade aceitável para reuso do efluente. A instalação resultou em demanda de área igual a $0,15 \text{ m}^2.\text{hab}^{-1}$.

Neste estudo, a área necessária para instalação do sistema de tratamento foi igual a $0,018 \text{ m}^2.\text{hab}^{-1}$ (considerando a vazão de 25 L.h^{-1} , área em planta do RAANA piloto e geração de esgoto estimada em $150 \text{ L.hab}^{-1}.\text{d}^{-1}$). Essa demanda de área por habitante atendido ($0,018 - 0,15 \text{ m}^2.\text{hab}^{-1}$) proporciona a montagem de estações compactas para tratamento de esgoto.

5.10. Desempenho do sistema de desinfecção e oxidação

5.10.1. Desinfecção com aplicação de ácido peracético e cloro

No período em que os ensaios de desinfecção e oxidação foram realizados, o RAANA piloto não estava sendo monitorado para avaliar a remoção de matéria orgânica, nitrogênio, sulfeto e tratamento do biogás. Então as características do esgoto foram analisadas para o esgoto bruto, efluente do RAANA piloto e efluente do reator UASB, que estão apresentadas na Tabela 34.

Tabela 34 – Características do esgoto bruto, efluente do RAANA piloto e do reator UASB

Variável	unidade	Esgoto bruto	Efluente	
			RAANA	UASB
DQOt	mg.L^{-1}	278	59	385
DQOf	mg.L^{-1}	190	46	90
COD	mg.L^{-1}	57	13	23
N-NH ₄ ⁺	mg.L^{-1}	51,9	25,9	46,54
Sulfeto	$\mu\text{gS.L}^{-1}$	7.120	14	4.250
<i>E. coli</i>	UFC/100 mL	$4,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^4$	$6,8 \times 10^5$
Coliformes totais	UFC/100 mL	$1,7 \times 10^7$	$5,1 \times 10^5$	$1,9 \times 10^6$

Os ensaios de desinfecção com ácido peracético (APA) e cloro foram realizados com as doses de 5, 10 e 15 mg.L^{-1} e com os tempos de contato de 5, 10 e 15 minutos, tanto para os testes em batelada quanto para fluxo contínuo, os quais apresentaram desempenhos diferentes, que podem ser observados na Figura 57 e Figura 58.

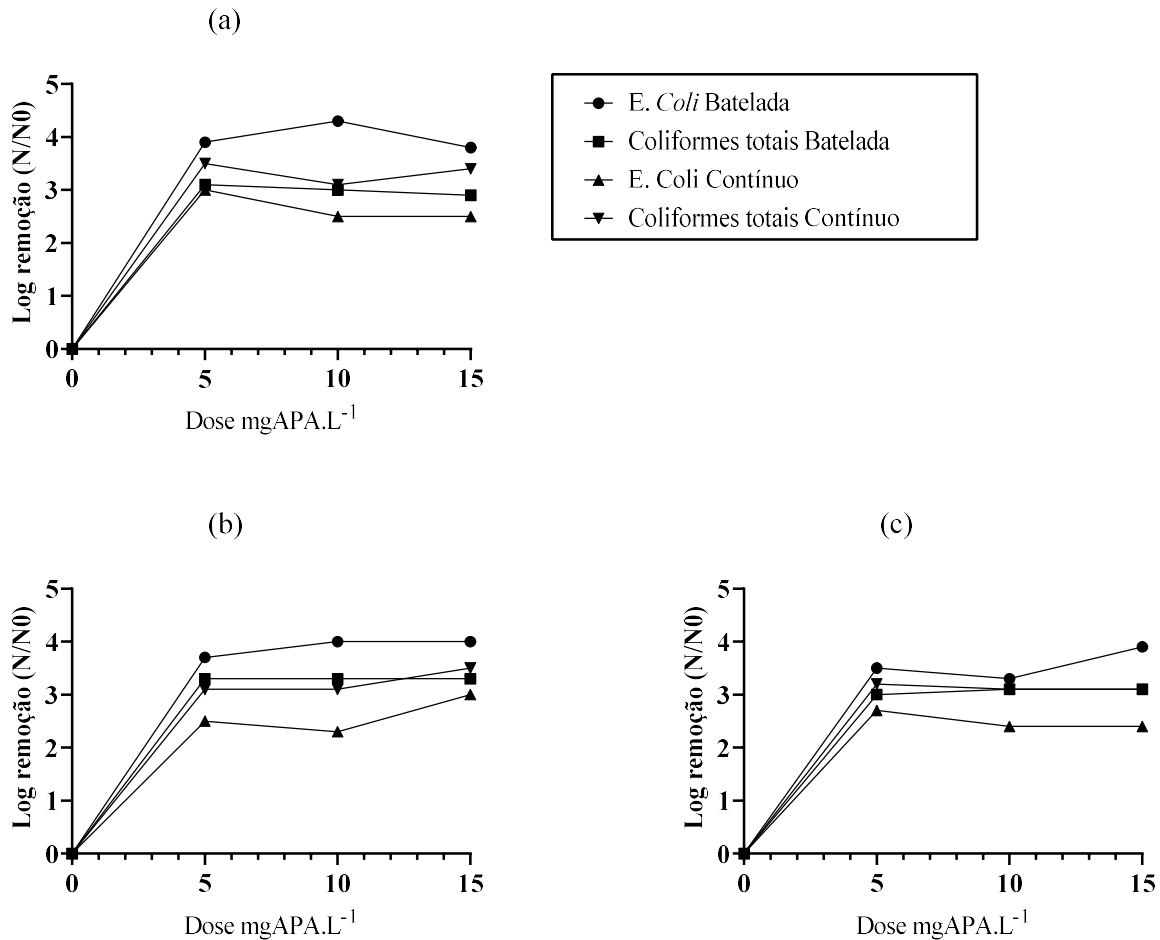
Para os ensaios com ácido peracético não foi observado diferença significativa de inativação para os coliformes totais. Comparando todos os tratamentos em batelada com os de fluxo contínuo não foi verificado tendência clara de um método de desinfecção ser melhor que o outro.

As inativações de coliformes totais nos ensaios em batelada utilizando APA foram iguais a 3,1 log, 3,0 log e 2,9 log com o tempo de contato de 5 min e nos ensaios de fluxo contínuo foram de 3,5 log, 3,1 log e 3,4 log para as doses de 5, 10 e 15 mgAPA.L⁻¹, respectivamente. Nos ensaios com tempo de contato de 10 min, as inativações foram iguais a 3,3 log em todos os tratamentos em batelada e foram de 3,1 log, 3,1 log e 3,5 log nos ensaios de fluxo contínuo para as doses de 5, 10 e 15 mgAPA.L⁻¹. Para os ensaios com 15 min de tempo de contato as inativações foram iguais a 3,0 log, 3,1 log e 3,1 log para os tratamentos em batelada e 3,2 log, 3,1 log e 3,1 log nos ensaios de fluxo contínuo, com as doses de 5, 10 e 15 mgAPA.L⁻¹, respectivamente. Ressalta-se que todos os resultados obtidos estão de acordo com dados de inativação de coliformes totais apresentados na literatura (DE SANCTIS et al., 2016).

Os melhores resultados para inativação para *E. coli* em batelada foram de 4,3 log (10 mgAPA.L⁻¹, 5 min), 4,0 log (10 e 15 mgAPA.L⁻¹, 10 min) e 3,9 log (15 mgAPA.L⁻¹, 15 min). Para os tratamentos em fluxo contínuo as inativações de *E. coli* foram de 3,0 log (5 mgAPA.L⁻¹, 5 min), 3,0 log (15 mgAPA.L⁻¹, 10 min) e 2,7 log (5 mgAPA.L⁻¹, 15 min). Os resultados obtidos estão de acordo com as inativações apresentadas na literatura (LUUKKONEN et al., 2015, DE SANCTIS et al., 2016).

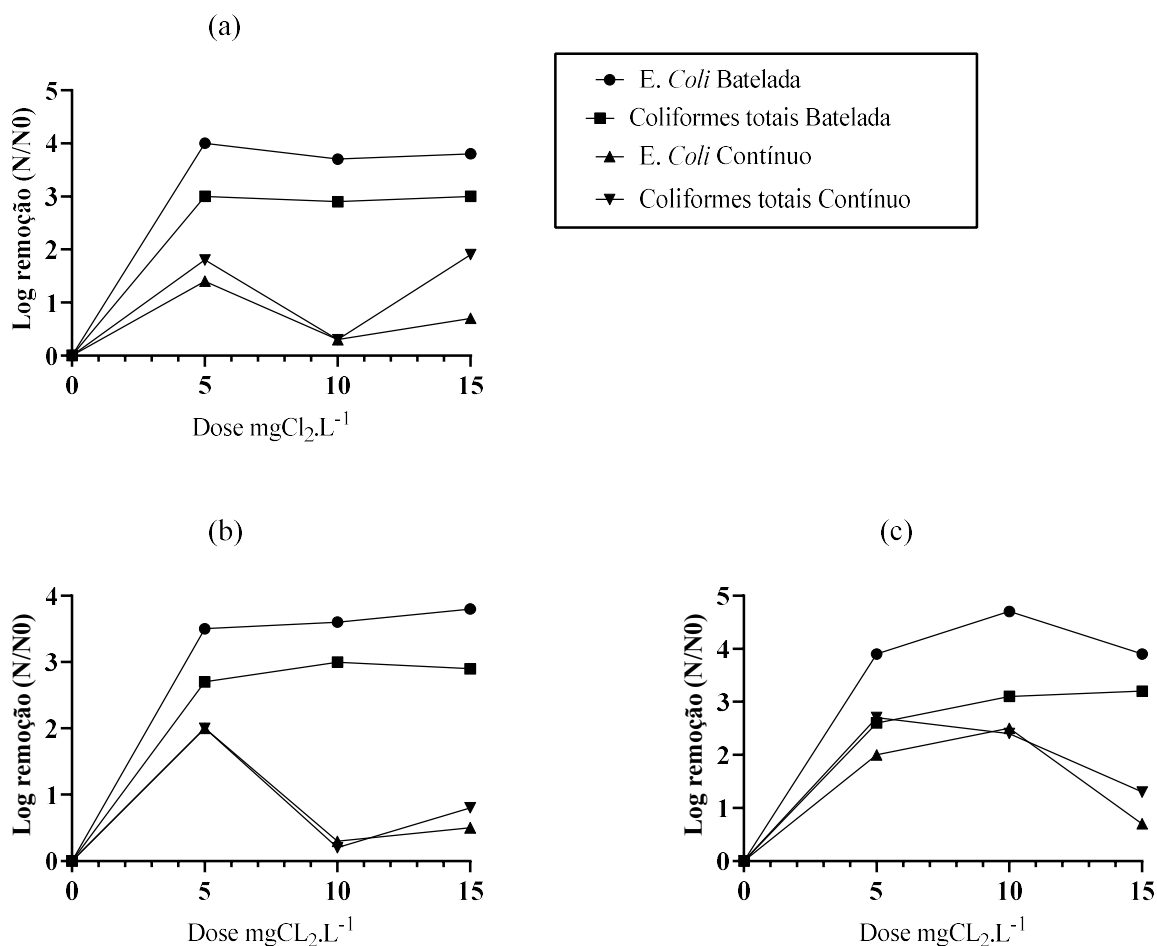
De acordo com Flores et al. (2014), que testaram APA comercial (APA + peróxido de hidrogênio), apenas o peróxido de hidrogênio e apenas o APA (previamente inibiram peróxido presente na mistura do APA comercial) para avaliar o mecanismo de inativação da *E. coli*, foi verificado que o ácido peracético comercial teve desempenho maior do que apenas o APA ou apenas o peróxido de hidrogênio. Neste estudo, o bom desempenho para inativação dos microrganismos com ácido peracético pode ser atribuído aos efeitos sinérgicos entre o APA e o peróxido de hidrogênio.

Figura 57 – Ensaio de desinfecção em batelada e fluxo contínuo com APA no efluente do RAANA piloto: (a) log de remoção para 5 min, (b) log de remoção para 10 min e (c) log de remoção para 15 min.



Para os ensaios com efluente do RAANA piloto aplicando cloro, efetuados em batelada, não foram observadas grandes diferenças entre os tratamentos para inativação de *E. coli* e coliformes totais. Com os testes em batelada as inativações máximas observadas de *E. coli*, para cada tempo de contato, foram de 4,0 log (5 mgCl₂.L⁻¹, 5 min), 3,8 log (15 mgCl₂.L⁻¹, 10 min) e 4,7 log (10 mgCl₂.L⁻¹, 15 min). Para inativação dos coliformes totais os desempenhos foram de 3,0 log (15 mgCl₂.L⁻¹, 5 min), 3,0 log (10 mgCl₂.L⁻¹, 10 min) e 3,1 log (15 mgCl₂.L⁻¹, 15 min).

Figura 58 – Ensaio de desinfecção em batelada e fluxo contínuo com cloro no efluente do RAANA piloto: (a) log de remoção para 5 min, (b) log de remoção para 10 min e (c) log de remoção para 15 min.



No ensaio para inativação de *E. coli* em fluxo contínuo foram obtidos desempenhos de 1,4 log (5 mgCl₂.L⁻¹, 5 min), 2,0 log (5 mgCl₂.L⁻¹, 10 min) e 2,5 log (10 mgCl₂.L⁻¹, 15 min). Para os tratamentos com inativação dos coliformes totais foram de 1,9 log (15 mgCl₂.L⁻¹, 5 min), 2,0 log (5 mgCl₂.L⁻¹, 10 min) e 2,7 log (5 mgCl₂.L⁻¹, 15 min).

De acordo com Quartaroli et al. (2018), que avaliaram a desinfecção de esgoto tratado em sistema de wetlands, usando hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio, com as mesmas doses e tempos de contato deste trabalho, o desempenho ficou entre 1,8 e 5,9 log para inativação de coliformes totais e 0,9 e 5,3 log para *E. coli*. Os resultados obtidos nos testes estão de acordo com as inativações apresentadas na literatura.

A maior inativação de *E. coli* foi de 4,7 log (10 mgCl₂.L⁻¹, 15 min), no ensaio em batelada, e a menor foi de 1,4 log (5 mgCl₂.L⁻¹, 5 min), no sistema de fluxo contínuo. Para os

coliformes totais a melhor inativação foi de 4,7 log (15 mgCl₂.L⁻¹, 15 min) no ensaio em batelada e a menor inativação foi de 1,9 log (15 mgCl₂.L⁻¹, 5 min), no sistema de fluxo contínuo.

Os melhores tratamentos para desinfecção com APA resultaram nas concentrações residuais de microrganismos que podem ser verificados na Tabela 35. O melhor resultado para *E. coli* em batelada foi de 1,0x10¹ (UFC/100mL) (10 mgAPA.L⁻¹, 15 min) e para *E. coli* em fluxo contínuo foi de 1,0x10² (UFC/100mL) (10 mgAPA.L⁻¹, 15 min). O melhor resultado para coliformes totais em batelada foi de 2,7x10² (UFC/100mL) (10 mgAPA.L⁻¹, 10 min) e para coliformes totais em fluxo contínuo foi de 3,0x10² (UFC/100mL) (5 mgAPA.L⁻¹, 5 min).

Tabela 35 – Residual de microrganismos nos ensaios de desinfecção com APA

		Dose aplicada Batelada (mgAPA.L ⁻¹)			Dose aplicada Contínuo (mgAPA.L ⁻¹)			
		5	10	15	5	10	15	
Tempo de contato	Coliformes totais (UFC/100mL)			Coliformes totais (UFC/100mL)				
	5 min	7,0x10 ²	9,0x10 ²	1,2x10 ³	5 min	3,0x10 ²	7,0x10 ²	4,0x10 ²
	10 min	3,4x10 ²	2,7x10 ²	2,8x10 ²	10 min	7,0x10 ²	8,0x10 ²	3,0x10 ²
	15 min	5,4x10 ²	4,8x10 ²	4,3x10 ²	15 min	3,0x10 ²	3,0x10 ²	8,0x10 ²
	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)			<i>E. coli</i> (UFC/100mL)				
	5 min	1,7x10 ¹	1,1x10 ¹	1,5x10 ¹	5 min	1,0x10 ²	3,0x10 ²	3,0x10 ²
	10 min	3,0x10 ¹	1,0x10 ¹	1,0x10 ¹	10 min	3,0x10 ²	5,0x10 ²	1,0x10 ²
	15 min	3,5x10 ¹	5,5x10 ¹	1,3x10 ¹	15 min	1,0x10 ²	1,0x10 ²	4,0x10 ²

Os melhores tratamentos para desinfecção com cloro resultaram nas concentrações residuais de microrganismos que podem ser verificados na Tabela 36. O melhor resultado para *E. coli* em batelada foi de 4,5x10⁰ (UFC/100mL) (10 mgCl₂.L⁻¹, 15 min) e para *E. coli* em fluxo contínuo foi de 6,0x10¹ (UFC/100mL) (10 mgCl₂.L⁻¹, 10 min). O melhor resultado para coliformes totais em batelada foi de 2,6x10² (UFC/100mL) (15 mgCl₂.L⁻¹, 15 min) e para coliformes totais em fluxo contínuo foi de 1,0x10³ (UFC/100mL) (5 mgCl₂.L⁻¹, 15 min).

Tabela 36 – Residual de microrganismos nos ensaios de desinfecção com cloro

		Dose aplicada Batelada (mgCl ₂ .L ⁻¹)			Dose aplicada Contínuo (mgCl ₂ .L ⁻¹)			
		5	10	15	5	10	15	
Tempo de contato		Coliformes totais (UFC/100mL)			Coliformes totais (UFC/100mL)			
	5 min	4,3x10 ²	4,6x10 ²	3,8x10 ²	5 min	1,6x10 ⁴	2,4x10 ⁵	1,1x10 ⁴
	10 min	9,1x10 ²	4,4x10 ²	4,9x10 ²	10 min	8,8x10 ³	6,1x10 ⁵	1,5x10 ⁵
	15 min	1,1x10 ³	3,1x10 ²	2,6x10 ²	15 min	1,0x10 ³	1,9x10 ³	2,3x10 ⁴
		<i>E. coli</i> (UFC/100mL)			<i>E. coli</i> (UFC/100mL)			
	5 min	2,5x10 ¹	4,5x10 ¹	3,0x10 ¹	5 min	3,7x10 ³	1,0x10 ⁴	2,0x10 ⁴
10 min	6,0x10 ¹	5,5x10 ¹	3,0x10 ¹	10 min	2,2x10 ²	5,0x10 ⁴	7,0x10 ³	
15 min	3,5x10 ¹	4,5x10 ⁰	2,5x10 ¹	15 min	1,9x10 ²	6,0x10 ¹	4,4x10 ³	

Considerando os testes em batelada e fluxo contínuo, verificou-se entre todos os tratamentos que houve maior diferença para inativação de *E. coli* e menor para coliformes totais. Na maioria dos ensaios em batelada os desempenhos foram maiores que nos ensaios em fluxo contínuo, quando comparados os mesmos tempos de contato e as mesmas doses aplicadas. Esse resultado pode ser explicado devido à mistura mais eficiente no teste em batelada do que no sistema contínuo, que é sujeito ao escoamento disperso, resultando em rendimento menor que o tratamento em batelada.

A concentração do desinfetante é variável durante o tempo de contato, então pode-se correlacionar o potencial de desinfecção com a demanda do desinfetante, que é a diferença entre a dose aplicada e a concentração residual depois de concluído o tempo de contato. Pode ser assumido que as diferenças para as demandas de desinfetante foram decorrentes das características iniciais do esgoto, como verificado na literatura (AMERIAN et al., 2019).

As demandas de ácido peracético foram maiores para os ensaios em fluxo contínuo comparado aos testes em batelada, essa diferença foi observada em todas as combinações de dose aplicada e tempo de contato (Tabela 37).

No ensaio em fluxo contínuo e dose de 10 mgAPA.L⁻¹ as demandas variaram de 7,0 a 7,4 mgAPA.L⁻¹, mais que o dobro comparado com a dose de 5 mgAPA.L⁻¹, que teve demanda entre 2,3 e 2,5 mgAPA.L⁻¹ e com a dose de 15 mgAPA.L⁻¹ que teve demanda entre 2,8 e 3,5 mgAPA.L⁻¹. A diferença entre as demandas de ácido peracético nos ensaios em fluxo contínuo, com destaque para maior demanda na dose de 5 mgAPA.L⁻¹, pode ter relação com a variação da qualidade do esgoto no momento do teste. De acordo com Veschetti et al. (2003), que investigaram a desinfecção de esgoto sanitário em sistema de fluxo contínuo com APA (doses

entre 0,5 e 4,0 mgAPA.L⁻¹, tempos de contato entre 8 e 38 min), verificou-se que a demanda de APA não foi influenciada pelo tempo de contato, sugerindo que ocorreu reação rápida entre o desinfetante e os compostos presentes no esgoto sanitário.

Tabela 37 – Concentrações residuais e demandas exercidas de ácido peracético (APA) para as diferentes doses e tempos de contato nos ensaios em batelada e fluxo contínuo.

	Dose aplicada Batelada (mgAPA.L ⁻¹)			Dose aplicada Contínuo (mgAPA.L ⁻¹)				
	5	10	15	5	10	15		
Tempo de contato	Residual (mgAPA.L ⁻¹)			Residual (mgAPA.L ⁻¹)				
	5 min	3,4	8,5	12,6	5 min	2,7	3,0	12,2
	10 min	3,5	8,7	13,5	10 min	2,6	2,6	12,2
	15 min	3,3	8,4	12,7	15 min	2,5	2,6	11,6
	Demanda (mgAPA.L ⁻¹)			Demanda (mgAPA.L ⁻¹)				
	5 min	1,6	1,5	2,4	5 min	2,3	7,0	2,8
10 min	1,5	1,3	1,5	10 min	2,4	7,4	2,8	
15 min	1,7	1,6	2,3	15 min	2,5	7,4	3,5	

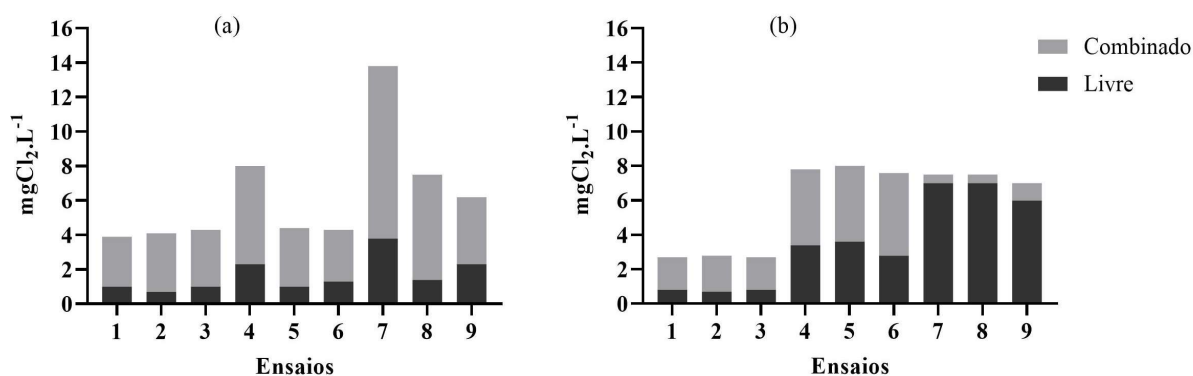
As demandas variaram significativamente para o cloro (Tabela 38), provavelmente por causa das características do esgoto tratado. Nos ensaios de fluxo contínuo foi verificado que as demandas eram próximas entre si, mesmo para os diferentes tempos de contato, o que não foi observado nos ensaios em batelada.

Tabela 38 – Concentrações residuais e demandas exercidas de cloro total para as diferentes doses e diferentes tempos de contato nos os ensaios em batelada e fluxo contínuo com efluente do RAANA piloto.

	Dose aplicada Batelada (mgCl ₂ .L ⁻¹)			Dose aplicada Contínuo (mgCl ₂ .L ⁻¹)				
	5	10	15	5	10	15		
Tempo de contato	Residual (mgCl ₂ .L ⁻¹)			Residual (mgCl ₂ .L ⁻¹)				
	5 min	3,9	8,0	13,8	5 min	2,7	7,8	7,5
	10 min	4,0	4,35	7,45	10 min	2,8	8,0	7,5
	15 min	4,2	4,2	6,15	15 min	2,7	7,6	7,0
	Demanda (mgCl ₂ .L ⁻¹)			Demanda (mgCl ₂ .L ⁻¹)				
	5 min	1,1	2,0	1,2	5 min	2,3	2,2	7,5
10 min	1,0	5,65	7,55	10 min	2,2	2,0	7,5	
15 min	0,8	5,8	8,85	15 min	2,3	2,4	8,0	

O cloro pode, após a mistura com esgoto, permanecer como cloro residual livre e cloro residual combinado (NARKIS et al., 1995). Na Figura 59 pode-se verificar as formas de cloro livre e combinado nos diferentes tratamentos.

Figura 59 – Residual de cloro na forma livre e combinado nos ensaios de desinfecção no efluente do RAANA piloto: (a) Ensaios em batelada e (b) Ensaios em fluxo contínuo.



Nota: 1 (5 mgCl₂.L⁻¹, 5 min); 2 (5 mgCl₂.L⁻¹, 10 min); 3 (5 mgCl₂.L⁻¹, 15 min); 4 (10 mgCl₂.L⁻¹, 5 min); 5 (10 mgCl₂.L⁻¹, 10 min); 6 (10 mgCl₂.L⁻¹, 15 min); 7 (15 mgCl₂.L⁻¹, 5 min); 8 (15 mgCl₂.L⁻¹, 10 min) e 9 (15 mgCl₂.L⁻¹, 15 min).

A remoção do nitrogênio amoniacal no RAANA piloto foi em torno de 50 %, o que explica a formação de cloro combinado, tanto nos ensaios em batelada quanto em fluxo contínuo. Para os tratamentos em fluxo contínuo, considerando as mesmas doses, verificou-se que os residuais foram semelhantes, indicando que a formação do cloro combinado ocorria logo em seguida à mistura com o esgoto, como verificado na literatura (VESCHETTI et al., 2003).

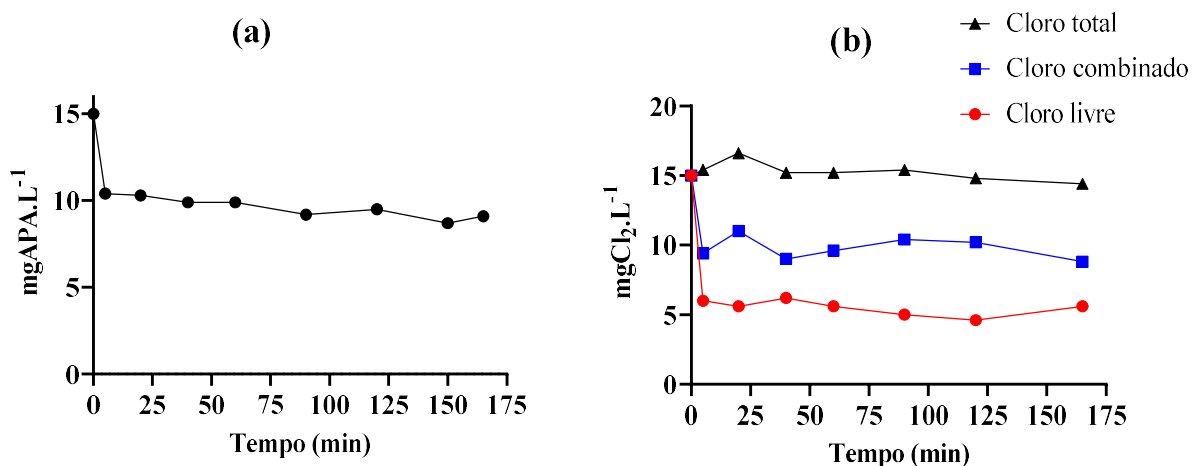
A desinfecção da água residuária tem algumas finalidades como, por exemplo: prevenir a disseminação de doenças de veiculação hídrica, proteger fontes de água para potabilidade, garantir os usos da água com contato primário, entre outros. A concentração de oxidante residual é necessária para alcançar o objetivo da desinfecção, porém as concentrações residuais também podem ser tóxicas para vida aquática (COSTA et al., 2014; LUUKKONEN; PEHKONEN, 2017). Então, a remoção dos residuais de oxidante é necessária para proteção da vida aquática.

5.10.2. Avaliação da persistência do ácido peracético e cloro e no esgoto sanitário desinfetado

Para avaliar a decomposição do desinfetante, durante os ensaios de desinfecção, as concentrações dos desinfetantes foram medidas em diferentes tempos de contato (0 - 165 min), a dose aplicada foi de 15 mgAPA.L^{-1} e $15 \text{ mgCl}_2.\text{L}^{-1}$, verificar Figura 60. Os testes foram desenvolvidos usando o mesmo efluente dos tratamentos para desinfecção em fluxo contínuo, pois o tanque de contato foi projetado para tempo de detenção igual a 15 min.

A maior demanda de desinfetante foi observada no teste com APA. O cloro permaneceu tanto na forma livre quanto combinado, com a maior parcela na forma de cloro combinado. Para ambos os oxidantes a demanda foi rapidamente exercida em até 5 min, sendo de $9,0 \text{ mgCl}_2.\text{L}^{-1}$ em termos de cloro livre e de $4,6 \text{ mgAPA.L}^{-1}$ para o APA. Após a demanda inicial, foi observado declínio lento da concentração para os dois oxidantes, o que está de acordo com estudos anteriores (AMERIAN et al., 2019; QUARTAROLI et al., 2018). Após o tempo de contato de 165 min, ainda havia concentração considerável dos desinfetantes no efluente. O cloro permaneceu em $13,4 \text{ mgCl}_2.\text{L}^{-1}$, considerando a forma de cloro total, sendo $3,4 \text{ mgCl}_2.\text{L}^{-1}$ na forma livre e $10,0 \text{ mgCl}_2.\text{L}^{-1}$ na forma de cloro combinado. O residual de ácido peracético foi de $9,0 \text{ mgAPA.L}^{-1}$.

Figura 60 – Avaliação da persistência dos oxidantes: (a) Concentrações de APA e (b) Concentrações de cloro.



O ácido peracético decompõe-se em ácido acético, peróxido de hidrogênio e água

(KITIS, 2004). O APA pode ser degradado por via biológica gerando dióxido de carbono e o peróxido de hidrogênio decompõe-se em oxigênio e água (CHHETRI; BONNERUP; ANDERSEN, 2016). Nenhum destes compostos provenientes da decomposição do ácido peracético são considerados tóxicos para organismos aquáticos (LIBERTI, 1999).

O esgoto tratado por processo de lodo ativado foi desinfetado com ácido peracético (dose de 13 mgAPA.L⁻¹), na dose aplicada ocorreu a formação de aldeídos, os quais ficaram abaixo do limite permitido na Itália (1,0 mgHCHO.L⁻¹). Subprodutos halogenados não foram detectados (DELL'ERBA et al., 2007). Embora conste na literatura trabalhos indicando que não ocorre efeito adverso decorrente da aplicação do ácido peracético, o uso deve ocorrer com ressalva. Costa et al. (2014) investigaram os efeitos tóxicos devido ao uso de APA como agente desinfetante de esgoto e concluíram que os efeitos significativamente nocivos diminuíram a sobrevivência do *D. rerio*.

Para o ácido peracético, a maior demanda ocorreu nos primeiros 5 min de tempo de contato, que consumiu 4,6 mgAPA.L⁻¹. No tempo de contato total de 165 min foi verificado a persistência do ácido peracético, o que contraria informações da literatura sobre a degradação do oxidante (CHHETRI et al., 2014; CHHETRI et al., 2016). Portanto, indicando a necessidade de remoção do APA depois da desinfecção para diminuir efeitos adversos aos organismos aquáticos.

5.10.3. Remoção de compostos odoríferos

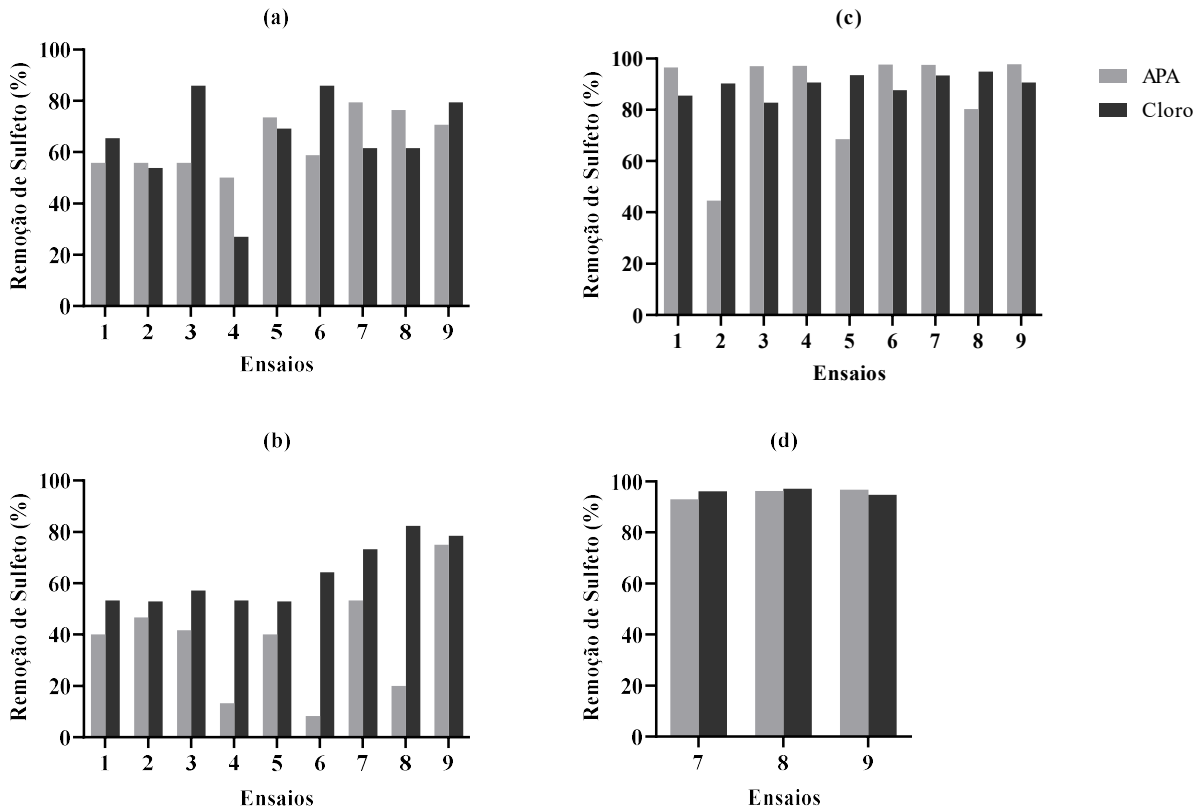
Deve ser lembrado que o estudo de remoção de sulfeto foi desenvolvido com o efluente do RAANA piloto. Devido à necessidade de avaliar o efeito combinado do oxidante (desinfecção e remoção do sulfeto), também foi avaliado o controle do sulfeto de hidrogênio com efluente de um reator UASB piloto.

O sulfeto de hidrogênio foi oxidado eficientemente tanto por APA quando por cloro, com alta eficiência de oxidação observada especialmente no efluente do reator UASB. Para o tratamento em batelada foi verificada remoção de 97,7 % e 94,6 % com APA e cloro, respectivamente. No sistema de fluxo contínuo a remoção observada foi de 96,7 % e 97,1 % para APA e cloro, respectivamente. Na Figura 61 podem ser verificados os desempenhos para remoção de sulfeto nos ensaios com efluente do reator UASB e do RAANA piloto.

Para o efluente do RAANA piloto, nos tratamentos em batelada, foi verificada a remoção de 79,41 % e 85,9 para APA e cloro, respectivamente. No sistema de fluxo contínuo

a remoção observada foi de 75 % e 82,35 % para APA e cloro, respectivamente.

Figura 61 - Efeito dos desinfetantes (APA e cloro), dose e tempo de contato na remoção de sulfeto: (a) Ensaios em batelada com efluente do RAANA piloto, (b) Ensaios em fluxo contínuo com efluente do RAANA piloto, (c) Ensaios em batelada com efluente do UASB e (d) Ensaios em fluxo contínuo com efluente do UASB.



Nota: Os tratamentos foram os seguintes - 1 ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 5 min), 2 ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 10 min), 3 ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 15 min), 4 ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 5 min), 5 ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 10 min), 6 ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 15 min), 7 ($15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 5 min), 8 ($15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 10 min) e 9 ($15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 15 min).

A concentração de sulfeto de hidrogênio no efluente do reator UASB variou significativamente durante os testes. As médias de sulfeto observadas nos ensaios em batelada foram de $2492 \mu\text{gS}\cdot\text{L}^{-1}$ para o tratamento com ácido peracético e de $833 \mu\text{gS}\cdot\text{L}^{-1}$ para o tratamento com cloro. Para os ensaios em fluxo contínuo as médias de sulfeto foram de $4220 \mu\text{gS}\cdot\text{L}^{-1}$ para o tratamento com ácido peracético e de $2820 \mu\text{gS}\cdot\text{L}^{-1}$ para o tratamento com cloro, indicando boa capacidade de remoção do sulfeto por oxidação, com destaque para o ácido peracético nas maiores concentrações iniciais de sulfeto de hidrogênio.

Para o efluente do RAANA piloto verificou-se que todas as doses do agente oxidante

e todos os tempos de contato resultaram em algum efeito na remoção do sulfeto de hidrogênio, sendo mais perceptível nos ensaios com a dose de 15 mg.L⁻¹ nos ensaios em fluxo contínuo, tanto para o cloro quanto o ácido peracético (Tabela 39).

Tabela 39 – Ensaios para remoção de sulfeto no efluente do RAANA piloto.

Oxidante		Concentração de sulfeto (µgS.L ⁻¹)				Dose aplicada		
		Tempo de contato (min)	Bruto (µg.L ⁻¹)	Tratado (µg.L ⁻¹)	Branco (µg.L ⁻¹)	5	10	15
						(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)
RAANA piloto batelada	Cloro	5	3990	13	8,0	4,5	9,5	5,0
		10	3990	13	8,0	6,0	4,0	5,0
		15	3170	39	12,0	5,5	5,5	8,0
	APA	5	7160	17	16,0	7,5	8,5	3,5
		10	7160	17	16,0	7,5	4,5	4,0
		15	7160	17	16,0	7,5	7,0	5,0
RAANA piloto contínuo	Cloro	5	7970	15	-	7,0	7,0	4,0
		10	7970	17	-	8,0	8,0	3,0
		15	6950	14	-	6,0	5,0	3,0
	APA	5	7430	15	-	9,0	13,0	7,0
		10	7120	15	-	8,0	9,0	12,0
		15	7120	12	-	7,0	11,0	3,0

Nota: Os tratamentos foram os seguintes - 1 (5 mg.L⁻¹, 5 min), 2 (5 mg.L⁻¹, 10 min), 3 (5 mg.L⁻¹, 15 min), 4 (10 mg.L⁻¹, 5 min), 5 (10 mg.L⁻¹, 10 min), 6 (10 mg.L⁻¹, 15 min), 7 (15 mg.L⁻¹, 5 min), 8 (15 mg.L⁻¹, 10 min) e 9 (15 mg.L⁻¹, 15 min).

Nos ensaios em fluxo contínuo a concentração de sulfeto no efluente do RAANA piloto variou de 12 a 17 µgS-H₂S.L⁻¹. Devido à configuração do tanque de contato não foi possível quantificar o sulfeto desprendido do efluente por agitação no misturador estático. A remoção do sulfeto no teste de fluxo contínuo aparentemente não teve correlação com a dose aplicada e tempo de contato, exceto para dose de 5 mgAPA.L⁻¹, em que as concentrações de sulfeto diminuíram com o aumento do tempo de contato. A dose do agente oxidante foi efetiva com 5, 10 e 15 mgAPA.L⁻¹. Os melhores tratamentos em batelada foram o 3 (5 mgCl₂.L⁻¹, 15 min) e 7 (15 mgAPA.L⁻¹, 5 min) e para os tratamentos em fluxo contínuo foram o 8 (15 mgCl₂.L⁻¹, 10 min) e 9 (15 mgAPAL⁻¹, 15 min).

Para o efluente do reator UASB também foi verificado que todas as doses do agente oxidante e todos os tempos de contato resultaram em algum efeito na remoção do sulfeto. Nos testes em batelada foi observado que em todos os tratamentos a remoção de sulfeto aumentou à medida que a dose do oxidante aumentou. Para os ensaios em fluxo contínuo com a dose de 15 mgAPAL⁻¹ foi verificado que a remoção foi maior à medida que o tempo de contato

aumentou. Os dados podem ser observados na Tabela 40. Os melhores tratamentos em batelada foram o 8 (15 mgCl₂.L⁻¹, 10 min) e 9 (15 mgAPA.L⁻¹, 15 min) e para os tratamentos em fluxo contínuo foram o 8 (15 mgCl₂.L⁻¹, 10 min) e 8 (15 mgAPAL⁻¹, 10 min).

Tabela 40 – Ensaio para remoção de sulfeto no efluente do reator UASB.

Sistema	Oxidante	Tempo de contato (min)	Concentração de sulfeto µgS.L ⁻¹					
			Bruto (µg.L ⁻¹)	Tratado (µg.L ⁻¹)	Branco (µg.L ⁻¹)	Dose aplicada		
						5 (mg.L ⁻¹)	10 (mg.L ⁻¹)	15 (mg.L ⁻¹)
UASB batelada	Cloro	5	1060	648	400	93,5	61	43
		10	1466	1022	179	100,5	66	52,5
		15	7840	830	546	143,5	103	77,5
	APA	5	3300	3700	632	131	107,5	93
		10	3300	434	454	240,5	136,5	85,5
		15	3080	3350	380	100	80	76,5
UASB contínuo	Cloro	5	7120	2820	-	-	-	110
		10	7120	2820	-	-	-	80
		15	7120	2820	-	-	-	150
	APA	5	7120	4250	-	-	-	300
		10	7120	4250	-	-	-	160
		15	7120	4250	-	-	-	140

Nota: Os tratamentos foram os seguintes - 1 (5 mg·L⁻¹, 5 min), 2 (5 mg·L⁻¹, 10 min), 3 (5 mg·L⁻¹, 15 min), 4 (10 mg·L⁻¹, 5 min), 5 (10 mg·L⁻¹, 10 min), 6 (10 mg·L⁻¹, 15 min), 7 (15 mg·L⁻¹, 5 min), 8 (15 mg·L⁻¹, 10 min) e 9 (15 mg·L⁻¹, 15 min).

A remoção de sulfeto no tratamento de águas residuárias é de grande importância para prevenir a emissão de gases odoríferos e evitar corrosão. O sulfeto pode ser removido via aplicação de oxidantes químicos como o cloro, peróxido de hidrogênio e ácido peracético (CADENA; PETERS, 1988; TALAIEKHOZANI et al., 2016; LUUKKONEN; PROKKOLA; PEHKONEN, 2020). O APA e o cloro podem reagir com o sulfeto na água residuária para eliminar o odor fétido característico do sulfeto de hidrogênio.

O gradiente de mistura de 800 s⁻¹ durante os teste em batelada também contribuiu para remoção do sulfeto, que ocorreu via stripping e oxidação pelo oxigênio introduzido durante a agitação. Segundo Luther et al. (2011), a oxidação direta do sulfeto por oxigênio dissolvido é possível, mas há necessidade de metais de ferro e manganês, pelo menos em quantidade traços, para catalisar a reação. A injeção de ar no decantador de um reator UASB permitiu obter remoções de sulfeto de hidrogênio entre 40 % e 60 %, que foram atribuídas à ocorrência de stripping e oxidação química via oxigênio dissolvido na água residuária (GLÓRIA et al., 2016).

Em geral, os ensaios com APA demonstraram boa capacidade para remoção do sulfeto de hidrogênio. De acordo com Kitis (2004), a remoção do sulfeto por APA pode ser relacionada ao potencial de oxidação do ácido peracético, que é superior ao potencial do cloro. Outro contribuinte, o peróxido de hidrogênio presente na solução em equilíbrio com APA, também é oxidante e pode agir na oxidação do sulfeto de hidrogênio (TALAIEKHOZANI et al., 2016).

Baseado na equação 39 apresentada por Cadena e Peters (1988) e no valor de pH efluente do reator UASB (6,6) e do efluente do RAANA piloto (7,1), são necessários 2,1 g de cloro para oxidar 1,0 g de sulfeto de hidrogênio. Então a dose de 5, 10 ou 15 mg.L⁻¹ deveria ser suficiente para oxidação completa do sulfeto, o que não foi observado, indicando a ocorrência de reações concorrentes que consumiram o cloro.



De acordo com Cadena e Peters, (1988), a cinética da oxidação do sulfeto por cloro é muito rápida, o equilíbrio químico ocorre em até 5 minutos depois da adição do oxidante. Com as doses de APA e cloro que foram aplicadas poderia ser alcançada a remoção completa do sulfeto, mas provavelmente a oxidação do sulfeto foi limitada por causa da capacidade do APA e do cloro reagirem com outros compostos orgânicos e inorgânicos presentes no esgoto, como observado na literatura (KITIS, 2004; DELL'ERBA et al., 2007; FLORES et al., 2014; TALAIEKHOZANI et al., 2016; QUARTAROLI et al., 2018; AMERIAN et al., 2019; LUUKKONEN; PROKKOLA; PEHKONEN, 2020).

5.10.4. Variação da matéria orgânica no efluente por aplicação de ácido peracético e cloro

Um das preocupações com uso do ácido peracético é que a solução possui dois compostos orgânicos, o próprio ácido peracético e o ácido acético, o que pode alterar a qualidade do efluente tratado em termos de concentração de carbono orgânico dissolvido (COD). Na Tabela 41 pode-se observar a variação da matéria orgânica nos diferentes tratamentos aplicados ao efluente do RAANA piloto.

Tabela 41 – Concentração de carbono orgânico dissolvido nos diferentes tratamentos com APA e cloro nos ensaios em batelada e fluxo contínuo.

		Carbono orgânico dissolvido (mgCOD.L ⁻¹)					
Oxidante	Tempo de contato (min)	Bruto (mg.L ⁻¹)	Tratado (mg.L ⁻¹)	Dose aplicada			
				5 (mg.L ⁻¹)	10 (mg.L ⁻¹)	15 (mg.L ⁻¹)	
RAANA piloto batelada	APA	5	54	12	19	25	33
		10	54	12	18	26	33
		15	54	12	19	25	34
	Cloro	5	42	15	10	10	10
		10	42	15	11	11	11
		15	43	11	12	11	13
RAANA piloto contínuo	APA	5	35	13	16	18	18
		10	35	13	24	23	24
		15	35	13	25	27	28
	Cloro	5	35	13	15	14	14
		10	35	13	14	14	14
		15	35	13	13	16	12

Nota: Os tratamentos foram os seguintes - 1 (5 mg·L⁻¹, 5 min), 2 (5 mg·L⁻¹, 10 min), 3 (5 mg·L⁻¹, 15 min), 4 (10 mg·L⁻¹, 5 min), 5 (10 mg·L⁻¹, 10 min), 6 (10 mg·L⁻¹, 15 min), 7 (15 mg·L⁻¹, 5 min), 8 (15 mg·L⁻¹, 10 min) e 9 (15 mg·L⁻¹, 15 min).

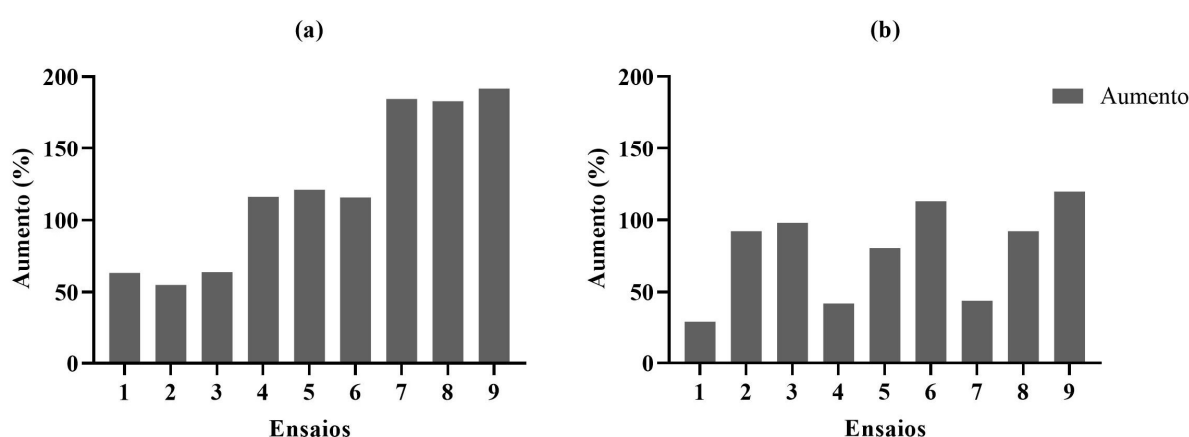
Nos tratamentos em batelada com o cloro ocorreu redução e aumento do COD, sendo o melhor desempenho observado no tratamento 7 (15 mgCl₂.L⁻¹, 5 min) com 30 % de remoção, o pior foi o tratamento 3 (5 mgCl₂.L⁻¹, 15 min) com aumento de 11,5 %, não foi observado correlação entre as variações de COD e as doses ou tempos de contato. Para os ensaios em batelada com ácido peracético foi verificado que ocorreu aumento da concentração de carbono orgânico dissolvido para todos os tratamentos. O aumento de COD teve correlação direta com a dose de APA aplicada, como pode ser observado no tratamento 9 (15 mgAPA.L⁻¹, 15 min), que foi de 191 %.

Nos tratamentos em fluxo contínuo com o cloro também houve redução e aumento do COD. O melhor desempenho foi observado no tratamento 9 (15 mgCl₂.L⁻¹, 15 min), com 6 % de remoção, o pior foi o tratamento 6 (10 mgCl₂.L⁻¹, 15 min), com aumento de 22,8 %. Para os ensaios em fluxo contínuo com o ácido peracético também foi verificado que ocorreu aumento da concentração de carbono orgânico, embora menos pronunciado que os testes em batelada. O maior aumento para o COD ocorreu no tratamento 9 (15 mgAPA.L⁻¹, 15 min), que foi igual a 119 %.

O aumento da concentração de matéria orgânica foi observado no estudo de Quartaroli

et al. (2018), que avaliaram a desinfecção de esgoto sanitário com aplicação de cloro. Segundo os autores, a desinfecção com cloro pode resultar na formação de subprodutos organo-clorados, e as moléculas de carbono passam a ser oxidáveis nos métodos para estimar a matéria orgânica. O aumento da concentração de carbono orgânico dissolvido por aplicação do APA pode ser verificado na Figura 62.

Figura 62 – Matéria orgânica analisada como carbono orgânico dissolvido: (a) Tratamentos em batelada e (b) Tratamentos em fluxo contínuo.



Nota: 1 (5 mg·L⁻¹, 5 min), 2 (5 mg·L⁻¹, 10 min), 3 (5 mg·L⁻¹, 15 min), 4 (10 mg·L⁻¹, 5 min), 5 (10 mg·L⁻¹, 10 min), 6 (10 mg·L⁻¹, 15 min), 7 (15 mg·L⁻¹, 5 min), 8 (15 mg·L⁻¹, 10 min) e 9 (15 mg·L⁻¹, 15 min).

O aumento da concentração de matéria orgânica nos tratamentos em batelada foi proporcional às doses de 5, 10 e 15 mgAPA.L⁻¹. A concentração de matéria orgânica no efluente do RAANA piloto variou entre 11 e 15 mgCOD.L⁻¹. Para dose de 5 mgAPA.L⁻¹ foi observado aumento de até 63,8 %, para dose de 10 mgAPA.L⁻¹ foi observado aumento de 121 % e para dose de 15 mgAPA.L⁻¹ o aumento foi de até 191,8 %, resultando em concentração final de matéria orgânica de 34 mgCOD.L⁻¹.

O aumento da concentração de matéria orgânica nos tratamentos em fluxo contínuo variou entre 16 e 28 mgCOD.L⁻¹. Para dose de 5 mgAPA.L⁻¹ foi observado aumento de 98 %, para dose de 10 mgAPA.L⁻¹ foi observado aumento de 80,6 % e para dose de 15 mgAPA.L⁻¹ o incremento foi de até 119,7 %.

Para evitar custos elevados com ácido peracético e não provocar o aumento excessivo de matéria orgânica no efluente tratado, as doses propostas são de 1, 2 e 3 mgAPA.L⁻¹ (DE SANCTIS et al., 2016). Essas doses são muito menores que as aplicadas neste trabalho e podem ser menores que o necessário para ação conjunta de inativação dos microrganismos e oxidação

do sulfeto de hidrogênio.

Para o efluente do RAANA piloto desinfetado, mesmo com os aumentos de matéria orgânica acima de 100 %, a concentração final de matéria orgânica dissolvida não foi elevada o suficiente para afirmar que houve diminuição da qualidade do esgoto tratado.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi investigado o tratamento de esgoto sanitário em reator com zonas biológicas anaeróbia, aeróbia, nitrificante e anóxica sobrepostas, denominado RAANA. O estudo teve como objetivo principal a remoção da matéria orgânica, nitrogênio e sulfeto de hidrogênio seguido da aplicação dos oxidantes ácido peracético e cloro para desinfecção e oxidação de compostos odoríferos. A partir dos resultados experimentais foi possível concluir o seguinte:

- A carga orgânica volumétrica COV removida na zona anaeróbia do RAANA piloto foi de $0,9 \pm 0,1 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, $0,8 \pm 0,2 \text{ kgDQO. m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e $1,1 \pm 0,2 \text{ kgDQO. m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Na zona aeróbia a COV removida foi de $3,0 \pm 1,4 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, $3,9 \pm 2,5 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e $3,6 \pm 1,0 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Na zona nitrificante a COV removida foi de $0,8 \pm 1,2 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, $1,7 \pm 1,8 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e $2,4 \pm 1,8 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. A remoção global de matéria orgânica no RAANA piloto foi de $91,6 \pm 3,3 \%$, $86,5 \pm 4,0 \%$ e $89,8 \pm 2,6 \%$ para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente.
- A eficiência observada para remoção de nitrogênio total foi de $15,8 \pm 9,3 \%$, $19,0 \pm 2,8 \%$ e $20,3 \pm 3,5 \%$ para zona aeróbia e $35,1 \pm 20,2 \%$, $36,5 \pm 10,7 \%$ e $7,7 \pm 4,0 \%$ para zona anóxica. A remoção global no RAANA piloto foi $49,4 \pm 14,1 \%$, $52,1 \pm 8,1 \%$ e $31,4 \pm 5,7 \%$, para as Fases 1, 2 e 3, respectivamente.
- A oxidação de sulfeto de hidrogênio (dissolvido no efluente anaeróbio) na zona aeróbia foi de $99,6 \pm 0,5 \%$ (Fase 1), $99,65 \pm 0,1 \%$ (Fase 2) e $99,79 \pm 0,2 \%$ (Fase 3). A remoção de sulfeto de hidrogênio (presente no biogás) na zona anóxica foi de $88,9 \pm 7,2 \%$ (Fase 1), $96,6 \pm 1,9 \%$ (Fase 2) e $96,2 \pm 3,0 \%$ (Fase 3). Em termos gerais, o RAANA piloto foi muito eficiente no controle da emissão do sulfeto.
- A partir dos dados pode-se afirmar que o biogás foi utilizado no processo de desnitrificação. Na Fase 2, na qual foi utilizado em conjunto com etanol, ambos foram oxidados na desnitrificação mixotrófica. Na Fase 3, o biogás também foi utilizado para desnitrificação, porém o processo apresentou baixo desempenho por causa da baixa concentração de sulfeto no biogás. Não foi possível afirmar que o metano foi utilizado como fonte de carbono na desnitrificação.

- A partir dos perfis de oxigênio dissolvido e valor do pH pode-se concluir que os separadores de fases modificados 1 e 2 foram eficientes.
- A partir dos tratamentos aplicados para desinfecção do efluente do RAANA piloto foi possível concluir que tanto o ácido peracético quanto o cloro foram eficazes. O melhor resultado usando APA em batelada foi de 4,3 log para E. coli e 3,3 log para coliformes totais, fluxo contínuo foi de 3,0 log para E. coli e 3,5 log para coliformes totais. Usando cloro em batelada foi de 4,7 log para E. coli e 4,7 log para coliformes totais, ensaio de fluxo contínuo foi de 2,5 log para E. coli e 2,7 log para coliformes totais.
- Para oxidação química do sulfeto de hidrogênio os melhores resultados foram 85,9 % com o cloro e 79,4 % com ácido peracético.
- O sistema proposto, composto por RAANA piloto, seguido por desinfecção química, é uma alternativa para tratamento adequado de esgoto sanitário, com possibilidade de lançamento do efluente com grau elevado de tratamento e desodorizado.

7. RECOMENDAÇÕES

- Recomenda-se avaliar o funcionamento do RAANA para tratamento de esgoto sanitário mais concentrado.
- Verificar a aplicação do reator para tratamento de água residuária industrial, preferencialmente mais concentrado em termos de sulfato.
- Operar o reator sob condições de oxigênio dissolvido mais controladas na zona aeróbia, para favorecer o processo de nitrificação de desnitrificação simultânea.
- Avaliar a remoção do nitrogênio na zona anóxica, por meio da alimentação de parcela do efluente da zona anaeróbia.
- Avaliar a operação do reator sem alimentação de fonte externa de carbono.
- Avaliar o funcionamento do reator com taxas de enchimento diferentes para o meio suporte.
- Avaliar a microbiologia de cada zona do reator.
- Avaliar a operação do reator com decantador acima da zona anóxica para clarificação do efluente tratado.
- Avaliar o efeito do oxigênio dissolvido durante a oxidação do sulfeto com cloro ou ácido peracético.
- Avaliar o processo de oxidação e desinfecção com tempos de contato maiores no Sistema de fluxo contínuo.
- Avaliar a oxidação de sulfeto e outros compostos odoríferos com aplicação de oxidantes diferentes do APA e cloro.

REFERÊNCIAS

AMERIAN, T. et al. Effects of total suspended solids, particle size, and effluent temperature on the kinetics of peracetic acid decomposition in municipal wastewater. *Water Science and Technology*, v. 80, n. 12, p. 2299–2309, 2019.

ANTONELLI, M. et al. Peracetic acid for secondary effluent disinfection: A comprehensive performance assessment. *Water Science and Technology*, v. 68, n. 12, p. 2638–2644, 2013.

APHA. Standard Methods for examination of Water and Wastewater. In: 22nd. ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2012.

APPELS, L. et al. Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 5, p. 4124–4130, 2011.

ARAUJO JUNIOR, M. M. DE et al. Reduction of sludge generation by the addition of support material in a cyclic activated sludge system for municipal wastewater treatment. *Bioresource Technology*, v. 143, p. 483–489, 2013.

ARAUJO, D. J. et al. Anaerobic treatment of wastewater from the household and personal products industry in a hybrid bioreactor. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 25, n. 3, p. 443–451, 2008.

AYGUN, A.; NAS, B.; BERKTAY, A. Influence of high organic loading rates on COD removal and sludge production in moving bed biofilm reactor. *Environmental Engineering Science*, v. 25, n. 9, p. 1311–1316, 2008.

AZIMI, A. A. et al. Enhanced COD and nutrient removal efficiency in a hybrid integrated fixed film activated sludge process. *Iranian Journal of Science and Technology, Transaction B: Engineering*, v. 31, n. 5, p. 523–533, 2007a.

AZIZI, M. et al. Competitive kinetics study of sulfide oxidation by chlorine using sulfite as reference compound. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 94, p. 141–152, 2015.

AZIZI, S.; VALIPOUR, A.; SITHEBE, T. Evaluation of different wastewater treatment processes and development of a modified attached growth bioreactor as a decentralized approach for small communities. *The Scientific World Journal*, v. 2013, 2013.

BHATTACHARJEE, A. S. et al. Methane dependent denitrification- from ecosystem to laboratory-scale enrichment for engineering applications. *Water Research*, v. 99, n. 2, p. 244–252, 2016.

BHATTI, Z. A. et al. UASB reactor startup for the treatment of municipal wastewater followed by advanced oxidation process. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 3, p. 715–726, 2014.

BRANDT, E. M. F. et al. Contribuição para o aprimoramento de projeto, construção e operação de reatores UASB aplicados ao tratamento de esgoto sanitário - Parte 4: Controle de corrosão e emissões gasosas. *Revista DAE*, v. 66, n. 214, p. 56–72, 2018.

BRANDT, E. M. F. et al. The use of novel packing material for improving methane oxidation in biofilters. *Journal of Environmental Management*, v. 182, p. 412–420, 2016.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430 de 13 de Maio de 2011. [s.l: s.n.].

CADENA, F.; PETERS, R. W. Water Environment Federation All use subject to JSTOR Terms and Conditions Toxicity leachates of landfill described by numerous. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 60, n. 7, p. 1259–1269, 1988.

CAMPOS, J. L. et al. Nitrification at high ammonia loading rates in an activated sludge unit. *Bioresource Technology*, v. 68, n. 2, p. 141–148, 1999.

CARMEN, F. et al. Post-treatment of fish canning effluents by sequential nitrification and autotrophic denitrification processes. *Process Biochemistry*, v. 48, n. 9, p. 1368–1374, 2013.

CAVALLINI, G. S. et al. Utilização do ácido peracético na desinfecção de esgoto sanitário: uma revisão. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 33, n. 1, p. 27–40, 2012.

CENTURION, V. B. et al. Anaerobic co-digestion of commercial laundry wastewater and domestic sewage in a pilot-scale EGSB reactor: The influence of surfactant concentration on

microbial diversity. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 127, n. November 2017, p. 77–86, 2018.

CHAN, Y. J. et al. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, n. 1–2, p. 1–18, 2009.

CHERNICHARO, C. A. DE et al. Contribuição para o aprimoramento de projeto, construção e operação de reatores UASB aplicados ao tratamento de esgoto sanitário - Parte 1: Tópicos de Interesse. *Revista DAE*, v. 66, n. 214, p. 5–16, 2018.

CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores anaeróbios*. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997.

CHHETRI, R. K. et al. Chemical disinfection of combined sewer overflow waters using performic acid or peracetic acids. *Science of the Total Environment*, v. 490, p. 1065–1072, 2014.

CHHETRI, R. K.; BONNERUP, A.; ANDERSEN, H. R. Combined Sewer Overflow pretreatment with chemical coagulation and a particle settler for improved peracetic acid disinfection. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 37, p. 372–379, 2016.

CHINALIA, F. A. et al. A two-stage aerobic/anaerobic denitrifying horizontal bioreactor designed for treating ammonium and H₂S simultaneously. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 168, n. 6, p. 1643–1654, 2012.

CHRISTIANSON, L. et al. Nitrate removal effectiveness of fluidized sulfur-based autotrophic denitrification biofilters for recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering*, v. 68, p. 10–18, 2015.

COLLIVIGNARELLI, M. C.; ABBÀ, A.; BERTANZA, G. Oxygen transfer improvement in MBBR process. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 11, p. 10727–10737, 2019.

COSTA, C. et al. Denitrification with methane as electron donor in oxygen-limited bioreactors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 53, n. 6, p. 754–762, 2000.

COSTA, J. B. et al. Toxicity on aquatic organisms exposed to secondary effluent disinfected with chlorine, peracetic acid, ozone and UV radiation. *Ecotoxicology*, v. 23, n. 9, p. 1803–1813, 2014.

CRONE, B. C. et al. Significance of dissolved methane in effluents of anaerobically treated low strength wastewater and potential for recovery as an energy product: A review. *Water Research*, v. 104, p. 520–531, 2016.

CRUZ, P. C. F. et al. Performance of an Upflow Anaerobic Filter Under Continuous Flow Filled With Polyurethane Foam for Domestic Wastewater Treatment. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, v. 4, n. 2, p. 1–10, 2012.

DANIEL, L. A. Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. Rio de Janeiro: ABES, 2001. 155 p. [s.l: s.n.].

DE SANCTIS, M. et al. Integration of an innovative biological treatment with physical or chemical disinfection for wastewater reuse. *Science of the Total Environment*, v. 543, p. 206–213, 2016.

DEL POZO, R.; DIEZ, V. Integrated anaerobic-aerobic fixed-film reactor for slaughterhouse wastewater treatment. *Water Research*, v. 39, n. 6, p. 1114–1122, 2005.

DELL'ERBA, A. et al. Disinfection by-products formation during wastewater disinfection with peracetic acid. *Desalination*, v. 215, n. 1–3, p. 177–186, 2007.

DENG, L. et al. Process of simultaneous hydrogen sulfide removal from biogas and nitrogen removal from swine wastewater. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 23, p. 5600–5608, 2009.

DI BIASE, A. et al. Moving bed biofilm reactor technology in municipal wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 247, n. May, p. 849–866, 2019.

DIAS, J. et al. Influence of carrier media physical properties on start-up of moving attached growth systems. *Bioresource Technology*, v. 266, p. 463–471, 1 out. 2018.

DÍAZ, I. et al. Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 20, p. 7724–7730, 2010.

DÍEZ-MONTERO, R. et al. Feasibility of hydraulic separation in a novel anaerobic-anoxic upflow reactor for biological nutrient removal. *Bioprocess and biosystems engineering*, v. 38, n. 1, p. 93–103, 2015.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile Acids By Direct Titration. *Water Pollution Control*, v. 33, n. 4, p. 356–365, 1961.

EL-REHAILI, A. M. Response of BOD, COD and TOC of secondary effluents to chlorination. *Water Research*, v. 29, n. 6, p. 1571–1577, 1995.

EPA. Process design manual for nitrogen control. Cincinnati. [s.l: s.n.]. v. 1

FAJARDO, C. et al. Autotrophic denitrification with sulphide in a sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Management*, v. 113, p. 552–556, 2012.

FILHO, J. L. R. P. et al. Performance evaluation of packing materials in the removal of hydrogen sulphide in gas-phase biofilters: Polyurethane foam, sugarcane bagasse, and coconut fibre. *Chemical Engineering Journal*, v. 158, n. 3, p. 441–450, 2010.

FLORES, M. J. et al. A novel approach to explain the inactivation mechanism of *Escherichia coli* employing a commercially available peracetic acid. *Water Science and Technology*, v. 69, n. 2, p. 358–363, 2014.

FORMISANO, F. et al. Inactivation of *Escherichia coli* and Enterococci in urban wastewater by sunlight/PAA and sunlight/H₂O₂ processes. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 104, p. 178–184, 2016.

FREITAS, D. C. et al. Efeito do tempo de retenção hidráulica no comportamento hidrodinâmico de um reator anaeróbio-aeróbio tratando efluente de abatedouro bovino. *Acta Scientiarum - Technology*, v. 39, n. 4, p. 469–476, 2017.

FUX, C. et al. Efficient and stable nitrification and denitrification of ammonium-rich sludge dewatering liquor using an SBR with continuous loading. *Water Research*, v. 40, n. 14, p. 2765–2775, 2006.

GEHR, R.; CHEN, D.; MOREAU, M. Performic acid (PFA): Tests on an advanced primary effluent show promising disinfection performance. *Water Science and Technology*, v. 59, n. 1, p. 89–96, 2009.

GHORBEL, L. et al. Determination of critical operational conditions favoring sulfide production from domestic wastewater treated by a sulfur-utilizing denitrification process. *Journal of Environmental Management*, v. 198, p. 16–23, 2017.

GIUSTINA, S. V. DELLA; MIRANDA, L. A. S.; MONTEGGIA, L. O. Removal of organic matter and suspended solids by a new configuration of biological aerated filter in the post-treatment of UASB reactor effluent. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 15, n. 3, p. 257–266, 2010.

GLÓRIA, R. M. et al. Stripping and dissipation techniques for the removal of dissolved gases from anaerobic effluents. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 33, n. 4, p. 713–721, 2016.

GODOI, L. A. G.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. Sulfidogenesis interference on methane production from carbohydrate-rich wastewater. *Water Science and Technology*, v. 72, n. 9, p. 1644–1652, 2015.

GOGINA, E.; GULSHIN, I. Simultaneous Nitrification and Denitrification with Low Dissolved Oxygen Level and C/N ratio *Procedia Engineering*, 2016.

GONG, L. et al. Biomass characteristics and simultaneous nitrification–denitrification under long sludge retention time in an integrated reactor treating rural domestic sewage. *Bioresource Technology*, v. 119, p. 277–284, 1 set. 2012.

GONZALEZ, B. C. et al. The use of microsensors to study the role of the loading rate and surface velocity on the growth and the composition of nitrifying biofilms. *Water Science and Technology*, v. 64, n. 8, p. 1607–1613, 2011.

GRANATTO, C. F. et al. Scale-up evaluation of anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonate from sanitary sewage in expanded granular sludge bed reactor. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 138, n. August 2018, p. 23–32, 2019.

GUERRERO, R. B. S.; ZAIAT, M. Wastewater post-treatment for simultaneous ammonium removal and elemental sulfur recovery using a novel horizontal mixed aerobic-anoxic fixed-bed reactor configuration. *Journal of Environmental Management*, v. 215, p. 358–365, 2018.

GUPTA, S. K.; GUPTA, S. K.; SINGH, G. Anaerobic hybrid reactor: A promising technology for treatment of distillery spent wash. *International Journal of Environment and Pollution*, v. 43, n. 1–3, p. 221–235, 2010.

HA, J. H.; ONG, S. K. Nitrification and denitrification in partially aerated biological aerated filter (BAF) with dual size sand media. *Water Science and Technology*, v. 55, n. 1–2, p. 9–17, 2007.

HARTMANN, C. M. et al. Avaliação de alternativas para redução da concentração de sulfeto de hidrogênio na corrente líquida de estação anaeróbia de tratamento de esgoto. 25o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES, Anais..., Recife, 2009. Anais...2009

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

HIRASAWA, J. S. et al. Application of molecular techniques to evaluate the methanogenic archaea and anaerobic bacteria in the presence of oxygen with different COD:Sulfate ratios in a UASB reactor. *Anaerobe*, v. 14, n. 4, p. 209–218, 2008.

HUANG, J. J. et al. Inactivation and regrowth of antibiotic-resistant bacteria by PAA disinfection in the secondary effluent of a municipal wastewater treatment plant. *Biomedical and Environmental Sciences*, v. 26, n. 10, p. 865–868, 2013.

ISLAS-LIMA, S.; THALASSO, F.; GÓMEZ-HERNANDEZ, J. Evidence of anoxic methane oxidation coupled to denitrification. *Water Research*, v. 38, n. 1, p. 13–16, 2004.

KATO, M. T.; FIELD, J. A.; LETTINGA, G. Anaerobe Tolerance to Oxygen and the Potentials of Anaerobic and Aerobic Cocultures for Wastewater Treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 14, n. 4, p. 395–407, dez. 1997.

KITIS, M. Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review. *Environment international*, v. 30, n. 1, p. 47–55, 2004.

KOENIG, A.; LIU, L. H. Kinetic model of autotrophic denitrification in sulphur packed-bed reactors. *Water Research*, v. 35, n. 8, p. 1969–1978, 2001.

KOIVUNEN, J.; TANSKI, H. H. Peracetic acid (PAA) disinfection of primary, secondary and tertiary treated municipal wastewaters. *Water Research*, v. 39, n. 18, p. 4445–4453, 2005.

KRAYZELOVA, L. et al. Microaeration for hydrogen sulfide removal in UASB reactor. *Bioresource Technology*, v. 172, p. 297–302, 2014.

LAI, E. et al. Nitrogen removal of high strength wastewater via nitrification/denitrification using a sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, v. 50, n. 10, p. 27–33, 2004.

LENS, P. N. L. et al. Critical Reviews in Environmental Science and Technology Biotechnological Treatment of Sulfate-Rich Wastewaters Biotechnological Treatment of Sulfate-Rich Wastewaters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 28, n. 1, p. 41–88, 1998.

LEW, B. et al. UASB reactor for domestic wastewater treatment at low temperatures: A comparison between a classical UASB and hybrid UASB-filter reactor. *Water Science and Technology*, v. 49, n. 11–12, p. 295–301, 2004.

LEWKOWSKA, P. et al. Characteristics of odors emitted from municipal wastewater treatment plant and methods for their identification and deodorization techniques. *Environmental Research*, v. 151, p. 573–586, 2016.

LEYVA-DÍAZ, J. C. et al. Anaerobic/anoxic/oxic configuration in hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor for nutrient removal from municipal wastewater. *Ecological Engineering*, v. 91, p. 449–458, 2016.

LEYVA-DÍAZ, J. C. et al. Anaerobic/anoxic/oxic configuration in hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor for nutrient removal from municipal wastewater. *Ecological Engineering*, v. 91, p. 449–458, 2016.

LI, W.; ZHAO, Q. LIANG; LIU, H. Sulfide removal by simultaneous autotrophic and heterotrophic desulfurization-denitrification process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 2–3, p. 848–853, 2009.

LIBERTI, L. AND N. M. Advanced Treatment and Disinfection for Municipal Wastewater Reuse in Agriculture. *Water Science and Technology*, v. 40, n. 4–5, p. 235–245, 1999.

LOBATO, L. C. DA S. et al. Contribuição para o aprimoramento de projeto, construção e operação de reatores UASB aplicados ao tratamento de esgoto sanitário - Parte 3: Gerenciamento de lodo e espuma. *Revista DAE*, v. 66, n. 214, p. 30–55, 2018.

LUTHER, G. W. et al. Thermodynamics and kinetics of sulfide oxidation by oxygen: A look at inorganically controlled reactions and biologically mediated processes in the environment. *Frontiers in Microbiology*, v. 2, n. APR, 2011.

LUUKKONEN, T. et al. Comparison of organic peracids in wastewater treatment: Disinfection, oxidation and corrosion. *Water Research*, v. 85, p. 275–285, 2015.

LUUKKONEN, T.; PEHKONEN, S. O. Peracids in water treatment: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 47, n. 1, p. 1–39, 2017.

LUUKKONEN, T.; PROKKOLA, H.; PEHKONEN, S. O. Peracetic acid for conditioning of municipal wastewater sludge: Hygienization, odor control, and fertilizing properties. *Waste Management*, v. 102, p. 371–379, 2020.

MADIGAN, M. T.; MARKITO, J. M.; J, P. “Microbiologia de Brock”. São Paulo.: [s.n.].

MANE, S. et al. Performance evolution of different MBBR media in wastewater treatment. *International Research Journal of Engineering and Technology*, v. 05, n. June, p. 209–212, 2018.

MAO, Y. et al. Accelerated startup of moving bed biofilm process with novel electrophilic suspended biofilm carriers. *Chemical Engineering Journal*, v. 315, p. 364–372, 2017.

MCQUARRIE, J. et al. Moving Bed Biofilm Reactor Technology: Process Applications, Design, and Performance. *Water Environment Research*, v. 83, n. 6, p. 560–575, 2011.

MENDONÇA, N. M. et al. Behaviour of a full-scale expanded bed reactor with overlaid anaerobic and aerobic zones for domestic wastewater treatment. *Water Science and Technology*, v. 54, n. 2, p. 269–275, 2006.

MENDONÇA, N. M. Tratamento de esgoto sanitário empregando reator de leito expandido em escala plena com zonas anaeróbia e aeróbia sobrepostas: concepção, construção e operação. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. [s.l.: s.n.].

METCALF & EDDY. Tratamento de efluentes e recuperação de recursos, 5a ed. 5a ed. [s.l.] McGraw-Hill: New York, 2016.

METCALF & EDDY. Wastewater engineering: treatment and reuse, 4th ed. 4th. ed. [s.l.] McGraw-Hill: New York, 2003.

MIAO, L. et al. Recent advances in nitrogen removal from landfill leachate using biological treatments – A review. *Journal of Environmental Management*, v. 235, n. November 2018, p. 178–185, 2019.

MODIN, O.; FUKUSHI, K.; YAMAMOTO, K. Denitrification with methane as external carbon source. *Water Research*, v. 41, n. 12, p. 2726–2738, 2007.

MONTALVO, S. et al. Autotrophic denitrification with sulfide as electron donor: Effect of zeolite, organic matter and temperature in batch and continuous UASB reactors. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 108, p. 158–165, 2016.

MORAES, B. S.; SOUZA, T. S. O.; FORESTI, E. Effect of sulfide concentration on autotrophic denitrification from nitrate and nitrite in vertical fixed-bed reactors. *Process Biochemistry*, v. 47, n. 9, p. 1395–1401, 2012.

MUYZER, G.; STAMS, A. J. M. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature Reviews Microbiology*, v. 6, n. 6, p. 441–454, 2008.

NARKIS, N. et al. Effect of suspended solids on wastewater disinfection efficiency by chlorine dioxide. *Water Research*, v. 29, n. 1, p. 227–236, 1995.

NETTO, A. P. O.; ZAIAT, M. Treatment of Domestic Sewage in an Anaerobic-Aerobic Fixed-bed Reactor with Recirculation of the Liquid Phase. *Clean - Soil, Air, Water*, v. 40, n. 9, p. 965–971, 2012.

OBAJA, D.; MACÉ, S.; MATA-ALVAREZ, J. Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggery wastewater. *Bioresource Technology*, v. 96, n. 1, p. 7–14, 2005.

ØDEGAARD, H.; GISVOLD, B.; STRICKLAND, J. The influence of carrier size and shape in the moving bed biofilm process. *Water Science and Technology*, v. 41, n. 4–5, p. 383–391, 2000.

ØDEGAARD, H.; RUSTEN, B.; WESTRUM, T. A new MBBR - Applications and results. *Water Science and Technology*, v. 29, p. 157–165, 1994.

OLIVEIRA, L. D. Avaliação do processo de nitrificação em um filtro biológico aerado submerso alimentado com efluente de RALF. [s.l: s.n.].

OTTE, S. et al. Nitrogen, carbon, and sulfur metabolism in natural Thioploca samples. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 65, n. 7, p. 3148–3157, 1999.

PANTOJA FILHO, J. L. R. et al. Nitrogen and residual organic matter removal from anaerobic reactor effluent in a fixed-bed reactor with biogas for denitrification. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 90, n. 12, p. 2227–2233, 2014.

PATUREAU, D. et al. Effect of dissolved oxygen and carbon-nitrogen loads on denitrification by an aerobic consortium. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 54, n. 4, p. 535–542, 2000.

PENG, Y.; ZHU, G. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 73, n. 1, p. 15–26, 2006.

QUARTAROLI, L. et al. Wastewater Chlorination for Reuse, an Alternative for Small Communities. *Water Environment Research*, v. 90, n. 12, p. 2100–2105, 2018.

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

READ-DAILY, B.; TANK, J.; NERENBERG, R. Stimulating denitrification in a stream mesocosm with elemental sulfur as an electron donor. *Ecological Engineering*, v. 37, n. 4, p. 580–588, 2011.

REVSBECH, N. P. An oxygen microsensor with a guard cathode. *Limnology and Oceanography*, v. 34, n. 2, p. 474–478, 1989.

REZAEE, A. et al. Hospital Wastewater Treatment Using an Integrated Anaerobic Aerobic Fixed Film Bioreactor. *American Journal of Environmental Sciences*, v. 1, n. 4, p. 259–263, 2005.

RIPLEY, A. L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. alkalimetric Improved for anaerobic digestion wastes monitoring of. *Water Pollution Control Federation*, v. 58, n. 5, p. 406–411, 1986.

ROBERTSON, L. A. et al. Simultaneous Nitrification and Denitrification in Aerobic Chemostat Cultures of *Thiosphaera pantotropha*. *Applied and environmental microbiology*, v. 54, n. 11, p. 2812–8, 1 nov. 1988.

ROCHA-RIOS, J. et al. Methane biodegradation in a two-phase partition internal loop airlift reactor with gas recirculation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 86, n. 3, p. 353–360, 2011.

RYU, H. D. et al. Enhanced nitrification at short hydraulic retention time using a 3-stage biological aerated filter system incorporating an organic polishing reactor. *Separation and Purification Technology*, v. 136, p. 199–206, 2014.

SAIA, F. T. et al. Microbial community in a pilot-scale bioreactor promoting anaerobic digestion and sulfur-driven denitrification for domestic sewage treatment. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 39, n. 2, p. 341–352, 2016.

SAIDI, A. et al. Organic matter degradation in a greywater recycling system using a multistage moving bed biofilm reactor (MBBR). *Water Science and Technology*, v. 76, n. 12, p. 3328–3339, 2017.

SANTOS, A. D. et al. Moving bed biofilm reactor (MBBR) for dairy wastewater treatment. *Energy Reports*, v. 6, p. 340–344, 2020.

SANTOS, P. R.; DANIEL, L. A. A review: organic matter and ammonia removal by biological activated carbon filtration for water and wastewater treatment. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 17, n. 1, p. 591–606, 2020.

SEARS, K. et al. Impacts of reduced sulfur components on active and resting ammonia oxidizers. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 31, n. 8, p. 369–378, 2004.

SEKINE, M. et al. Simultaneous biological nitrification and desulfurization treatment of ammonium and sulfide-rich wastewater: Effectiveness of a sequential batch operation. *Chemosphere*, v. 244, p. 125381, 2020.

SILVA, G. H. R. et al. UASB reactor effluent disinfection by ozone and chlorine. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, v. 50, n. 12, p. 1215–1222, 2015.

SLOMPO, N. D. M. et al. Black water treatment by an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: A pilot study. *Water Science and Technology*, v. 80, n. 8, p. 1505–1511, 2019.

SNIS. Brasil. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento – SNS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: 24o Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2018. Brasília: SNS/MDR, 2019. 180 p.: il. [s.l: s.n.].

SOUZA, T. S. O. Desnitrificação autotrófica usando sulfeto como doador de elétrons para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores anaeróbios utilizados no tratamento de esgotos sanitários. [s.l: s.n.].

SOUZA, T. S. O.; FORESTI, E. Sulfide-oxidizing autotrophic denitrification: An evaluation for nitrogen removal from anaerobically pretreated domestic sewage. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 170, n. 5, p. 1094–1103, 2013.

SOUZA, T. S. O.; OKADA, D. Y.; FORESTI, E. Proof of concept and improvement of a triple chamber biosystem coupling anaerobic digestion, nitrification and mixotrophic endogenous denitrification for organic matter, nitrogen and sulfide removal from domestic sewage. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 41, n. 12, p. 1839–1850, 2018.

SUBHA, N. et al. Efficacy of peracetic acid in rapid disinfection of resilon and gutta-percha cones compared with sodium hypochlorite, chlorhexidine, and povidone-iodine. *Journal of Endodontics*, v. 39, n. 10, p. 1261–1264, 2013.

SUBLETTE, K. L.; KOLHATKAR, R.; RATERMAN, K. Technological aspects of the microbial treatment of sulfide-rich wastewaters: A case study. *Biodegradation*, v. 9, n. 3–4, p. 259–271, 1998.

TALAIKHOZANI, A. et al. An overview of principles of odor production, emission, and control methods in wastewater collection and treatment systems. *Journal of Environmental Management*, v. 170, p. 186–206, 2016.

TEH, X. Y. et al. Decentralized light greywater treatment using aerobic digestion and hydrogen peroxide disinfection for non-potable reuse. *Journal of Cleaner Production*, v. 99, p. 305–311, 2015.

TEIXEIRA, L. A. C. et al. Utilizações Do Peróxido De Hidrogênio E Ácido Peracético No Tratamento De Esgoto E Remoção De Odores Ofensivos. 25o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES, Anais..., Recife, 2009. Anais...2009

THALASSO, F. et al. The use of methane as a sole carbon source for wastewater denitrification. *Water Research*, v. 31, n. 1, p. 55–60, 1997.

TOMBOLA, R. et al. Recycled corrugated wire hose cover as biological carriers for greywater treatment in a sequential batch biofilm reactor. *Journal of Environmental Management*, v. 240, n. July 2018, p. 475–484, 2019.

TORRESI, E. et al. Impact of external carbon dose on the removal of micropollutants using methanol and ethanol in post-denitrifying Moving Bed Biofilm Reactors. *Water Research*, v. 108, p. 95–105, 2017.

VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; JETTEN, M. S. M. Microbiological conversions in nitrogen removal. *Water Science and Technology*, v. 38, n. 1 pt 1, p. 1–7, 1998.

VESCHETTI, E. et al. Pilot-plant comparative study of peracetic acid and sodium hypochlorite wastewater disinfection. *Water Research*, v. 37, n. 1, p. 78–94, 2003.

VIEIRA, D. et al. Evaluation of a MBBR (moving bed biofilm reactor) pilot plant for treatment of pulp and paper mill wastewater. *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*, v. 2, n. 4, p. 220–225, 2014.

VIKROMVARASIRI, N.; PISUTPAISAL, N. Hydrogen sulfide removal in biotrickling filter system by *Halothiobacillus neapolitanus*. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 35, p. 15682–15687, 2016.

WEI, Y. et al. Effects of carrier-attached biofilm on oxygen transfer efficiency in a moving bed biofilm reactor. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 2016.

WOLFF, D. B. et al. Nitrification in hybrid reactor with a recycled plastic support material. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 48, n. SPEC. ISS., p. 243–248, 2005.

YANG, Y. et al. Enhancement of organic matter removal in an integrated biofilm-membrane bioreactor treating high-salinity wastewater. *Archaea*, v. 2018, 2018.

YUAN, Q. et al. Comparison of the MBBR denitrification carriers for advanced nitrogen removal of wastewater treatment plant effluent. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 18, p. 13970–13979, 2015.

ZAFARZADEH, A. et al. Performance of Moving Bed Biofilm Reactors for Biological Nitrogen Compounds Removal From Wastewater By Partial Nitrification-Denitrification. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, v. 7, n. 4, p. 353-364, 2010.

ZHANG, D. et al. The integration of methanogenesis with simultaneous nitrification and denitrification in a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 2, p. 541–547, 2005.

ZHANG, X. L. et al. Odor control in lagoons. *Journal of Environmental Management*, v. 124, p. 62–71, 2013.

ZINATIZADEH, A. A. L.; GHAYTOOLI, E. Simultaneous nitrogen and carbon removal from wastewater at different operating conditions in a moving bed biofilm reactor (MBBR): Process modeling and optimization. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 53, p. 98–111, 2015.

APÊNDICE A – DIFICULDADES E OCORRÊNCIAS GERAIS

Registros durante o desenvolvimento do trabalho.

1. Vazamento em diversos pontos do RAANA piloto: O reator não passou por teste de estanqueidade na empresa que fabricou as peças. Os vazamentos só foram detectados depois da montagem no local de monitoramento. O sistema foi desmontado e encaminhado para empresa efetuar os reparos. Entre o envio e o retorno passaram-se mais de 45 dias.
2. Vazamento no RAANA piloto depois do serviço de reparo: Depois que o reator foi entregue pela segunda vez o sistema foi montado novamente, no entanto, em alguns pontos os vazamentos persistiam. A decisão tomada foi fazer os reparos no local sem desmontar o reator. O doutorando procurou informações técnicas para efetuar o reparo com a fibra de vidro.
3. Entupimento do sistema de bombeamento: Houve alguns eventos de entupimento que resultou em paradas do RAANA piloto (Figura 63).

Figura 63 – Desmontagem da sucção para limpeza, 1 – Tubo de sucção de esgoto bruto e 2 – Emaranhado de materiais fibrosos que impediam o fluxo de esgoto.

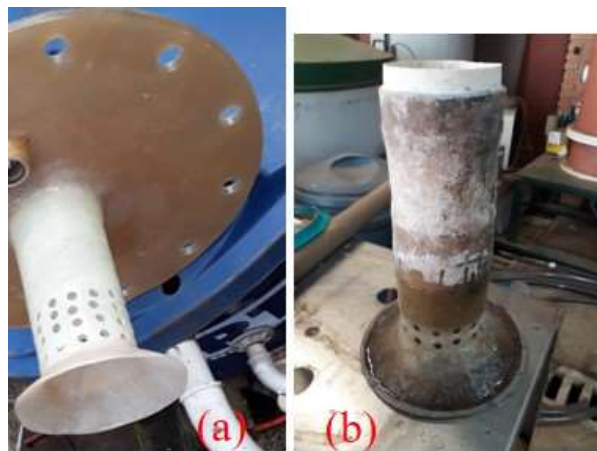


Fonte: Próprio autor

4. Entre 24/07/2018 e 28/08/2018 – Não houve monitoramento, pois parte do reator foi desmontado para resolver o problema de entrada de ar na zona anóxica. No entanto, assim que o sistema foi montado novamente verificou-se que o reparo não resolveu o problema.
5. A zona anóxica do reator foi desmontada novamente para reparos. Foram realizadas 3 modificações no separador de fases. A primeira modificação foi aumentar o diâmetro do

defletor de 18 cm para 22 cm, a segunda alteração foi o aumento do tubo 100 mm por onde o esgoto passava de uma zona para outra, que foi alterado de 22 cm para 37 cm. Isso foi feito para evitar que o bolsão de ar formado na parte superior da zona aeróbia facilitasse a entrada de ar na zona anóxica. A terceira alteração foi realizada para diminuir duas sequências de orifícios próximos ao defletor (Figura 64).

Figura 64 – Separador de fases modificado 2 (entre a zona aeróbia e zona anóxica): (a) Antes do reparo e (b) Depois do reparo com defletor maior, tubo de 100 mm prolongado e diminuição de duas sequências de orifícios.



Fonte: Próprio autor

6. 21/08/2018 – A desmontagem da zona anóxica também serviu para retirar as microalgas. A parede interna da zona anóxica do reator foi lavada. O meio suporte foi tratado com solução de cloro para retirada da biomassa. Antes de ser novamente colocado no reator o meio suporte foi lavado várias vezes com água potável para remoção do cloro. Depois o meio suporte foi colocado para secar ao sol antes de ser utilizado na zona anóxica (Figura 65).

Figura 65 – Imagem interna da parede da zona anóxica do reator impregnada com microalgas.



Fonte: Próprio autor

7. 24/08/2018 – Montagem da zona anóxica, instalação do separador de fases 2 e instalação de uma inspeção na tampa do RAANA piloto.
8. 26/08/2018 – Pintura do RAANA piloto. O reator foi pintado na cor preta para evitar crescimento de microalgas. Além disso, a zona anaeróbia foi envolta com lona plástica também na cor preta com a mesma finalidade de controlar o crescimento de algas.
9. Vazamento na linha de coleta do biogás: Após poucos dias de operação do RAANA piloto foi verificado que a zona anaeróbia já estava gerando biogás, porém o medidor da vazão de biogás não registrava a produção, indicando que havia vazamento. Para solucionar o problema retirou-se o selo hídrico da zona anaeróbia e melhorou-se a conexão entre as mangueiras transportadores de biogás e o medidor Ritter.
10. Na tentativa de medir o metano foi adquirido um equipamento, denominado explosímetro. Esse equipamento foi fornecido calibrado, porém não foi efetivo para monitorar o biogás. O equipamento mostrava mensagem de concentrações acima do limite de detecção, tanto para o biogás bruto quanto o tratado.
11. Na tentativa de medir o sulfeto no biogás foi adquirido um equipamento para monitoramento de sulfeto em ambiente fechado, porém o equipamento não foi efetivo. O equipamento não estabilizou a leitura, além de indicar concentrações acima do limite de detecção, inclusive quando usado para medir sulfeto acima da zona anóxica (resultado diferente do obtido via método azul de metileno).