



## II-427 – REMOÇÃO DE CARBONO E NITROGÊNIO EM REATOR DE LEITO MÓVEL SUBMETIDO À AERAÇÃO INTERMITENTE

**Lissa Maria Nocko<sup>(1)</sup>**

Graduada em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Paraná. Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Engenheira Civil da Itaipu Binacional.

**Eugenio Foresti<sup>(2)</sup>**

Graduado em Engenharia Civil pela Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (EESC/USP). Mestre pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Doutor pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Pós-Doutor pela University of Newcastle Upon Tyne, Inglaterra. Professor Titular da Escola de Engenharia de São Carlos – Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS/EESC/USP).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida Tancredo Neves, 6731, 85.866-900, Foz do Iguaçu-PR, Brasil. Tel: (45) 3520-6375, email: [lissamn@itaipu.gov.br](mailto:lissamn@itaipu.gov.br) / [lissamn@yahoo.com](mailto:lissamn@yahoo.com).

### RESUMO

O lançamento de águas residuárias contendo compostos nitrogenados tem um importante impacto sobre a saúde e o meio ambiente, tornando necessária a incorporação de processos de remoção desses compostos nos sistemas de tratamento de águas residuárias. Neste trabalho, foram estudadas as condições de operação para promover a remoção conjunta de nitrogênio e matéria orgânica em reator biológico de leito móvel, contínuo, operado sob aeração intermitente, alimentado com água residuária sintética contendo nitrogênio amoniacal (90 a 110 mg/L) e melação como matéria orgânica (DQO de 450 a 550 mg/L). Foram utilizados dois reatores em escala de bancada, cada um com dois litros de volume útil, contendo matrizes de espuma de poliuretano como meio suporte para a imobilização da biomassa. Trabalhou-se com dois reatores de mesma configuração, exceto pelas origens, idades e características dos lodos de inóculo. Como resultado, em condições de estabilidade operacional, foram obtidas eficiências de remoção de DQO superiores a 85%, oxidação total do nitrogênio amoniacal e eficiências de remoção de nitrogênio de aproximadamente 55%. Variações posteriores nas condições de operação, como o aumento do período anóxico (de 1h para 1h15min) e redução do tempo de detenção hidráulica (para valores inferiores a 12 horas), resultaram em melhora no desempenho dos reatores. Os resultados obtidos permitem admitir que as melhores condições de operação não foram atingidas durante o experimento, abrindo a possibilidade para a otimização do processo em pesquisas futuras.

**PALAVRAS-CHAVE:** Remoção simultânea, carbono e nitrogênio, reator de leito móvel, aeração intermitente, espuma de poliuretano.

### INTRODUÇÃO

A remoção de compostos nitrogenados de águas residuárias tem sido intensamente estudada desde meados do século passado (Jordão e Pessoa, 2005). Na maioria dos processos atualmente existentes, a remoção de nitrogênio ocorre em unidades independentes daquela que promove a remoção de matéria orgânica, resultando em elevação substancial dos custos de implantação e operação dos sistemas.

Uma das possibilidades de redução dos custos de implantação consiste no desenvolvimento de sistemas compactos, com o uso de reatores mais versáteis e capazes de permitir que os diferentes processos associados à remoção de matéria orgânica e nitrogênio ocorram em uma mesma unidade.

Entre os sistemas compactos com potencial para promover a remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogênio, encontram-se os que utilizam reatores de leito móvel, alimentados continuamente, e submetidos à aeração intermitente (Luostarinen *et al.*, 2006; Martín Martín, 2007). Nesse tipo de unidade, a remoção de matéria orgânica ocorre na etapa aerada, na presença de oxigênio dissolvido, e na etapa não aerada, na presença de nitrato e nitrito, formados na etapa aerada. A remoção de nitrogênio (desnitrificação) ocorre principalmente na etapa não aerada, sob condições anóxicas. Embora os fundamentos dos processos de nitrificação, desnitrificação e remoção de matéria orgânica estejam estabelecidos, a aplicação em reatores de



leito móvel é uma tecnologia que não se encontra plenamente estabelecida, razão pela qual se torna importante a investigação sobre esse tipo de reator.

O reator de leito móvel consiste em uma unidade que contém um meio suporte poroso suspenso, que se move livre e continuamente dentro do reator. O meio suporte é mantido em circulação pela agitação provocada pela aeração, enquanto a biomassa ativa cresce na sua superfície na forma de biofilme (Loukidou e Zouboulis, 2001; Wang *et al.*, 2006). Este processo foi projetado para oferecer as vantagens de um sistema que utiliza biomassa imobilizada, como menor volume de reator, eficiência de remoção estável, simplicidade de operação, mas sem suas desvantagens, como a colmatagem do meio suporte, curto-circuitos (Wang *et al.*, 2006) e zonas mortas (Loukidou e Zouboulis, 2001). Quando comparado ao sistema de lodos ativados convencional, não apresenta problemas de sedimentabilidade do lodo, nem necessidade de recirculação da biomassa, além de permitir a coexistência da atividade metabólica aeróbia e anóxica no ecossistema de uma mesma biomassa e apresentar um baixo custo para adaptação em sistemas de tratamento existentes (Loukidou e Zouboulis, 2001).

O objetivo principal deste trabalho foi o de avaliar o desempenho de um reator de leito móvel submetido à aeração intermitente, sob diferentes condições operacionais, visando ao estabelecimento dos parâmetros que permitam a operação estável e a obtenção de efluentes que atendam a legislação em vigor para lançamento de efluentes em corpos receptores.

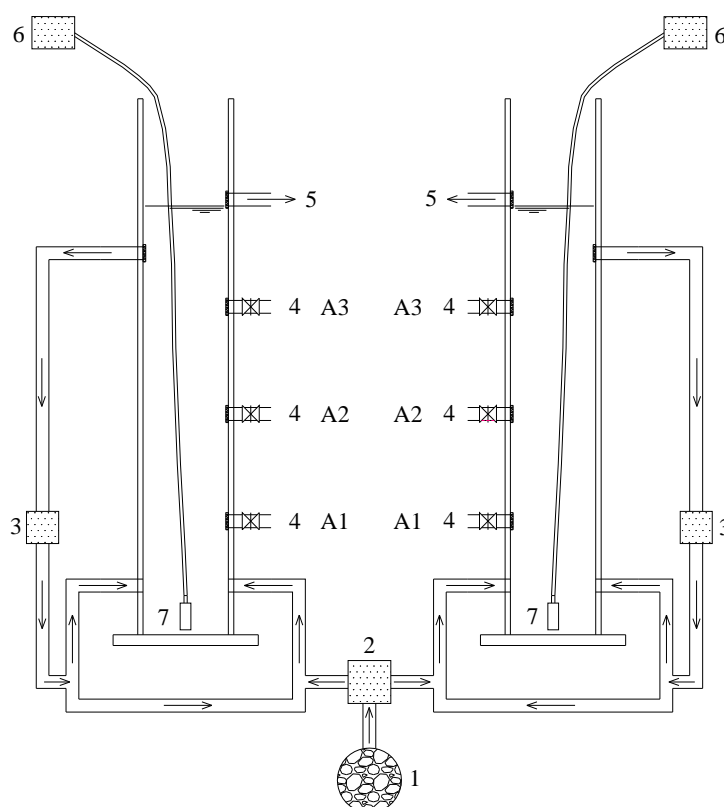
Buscou-se estabelecer as condições operacionais estáveis que apresentassem os melhores resultados com relação ao tempo de detenção hidráulica e à duração dos períodos de aeração e não aeração, estabelecer a eficiência do reator na conversão de nitrogênio amoniacal a nitrito e a nitrato no período aeróbio e a eficiência de desnitrificação nos períodos anóxicos, avaliar se as concentrações remanescentes dos compostos de carbono e nitrogênio atendem aos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação em vigor. Além disso, avaliou-se o desempenho de reatores de mesma configuração inoculados com lodos de origens e características distintas.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Reatores

Dois reatores contínuos de leito móvel e mistura completa (Figura 1 e Tabela 1) foram operados em paralelo. Os reatores, fabricados em acrílico, são cilíndricos e apresentam 8 cm de diâmetro interno e 50 cm de altura, sendo 40 cm de altura útil, o que resulta em um volume útil de 2 L.

Os reatores dispõem de três pontos para coleta de amostras, os amostradores A1, A2 e A3, situados a 10, 20 e 30 cm da base, respectivamente. Nesta pesquisa, as amostras foram coletadas dos pontos intermediários (A2), dado que a hidrodinâmica do reator é de mistura completa. A saída do efluente localiza-se na zona superior, situada a 40 cm da base. As entradas da recirculação e da alimentação estão localizadas em pontos opostos, situados a 4 cm da base. A entrada de ar está localizada na base do reator. Nos pontos de saída, foram colocadas telas para evitar a saída do material suporte.



**Figura 1: Esquema ilustrativo dos reatores.**

**Tabela 1: Principais componentes da instalação experimental.**

ITEM	DESCRIÇÃO
1	Reservatório de água residuária sintética
2	Bomba peristáltica de alimentação
3	Bomba de membrana para recirculação
4	Pontos para coleta de amostras
5	Ponto de saída do efluente
6	Bomba de membrana para aeração
7	Pedra porosa

A água residuária foi preparada em barrilete de 45 L, mantida em geladeira para evitar a fermentação do meio, e então bombeada com o emprego de uma bomba peristáltica multicanal, que permitiu o bombeamento simultâneo da alimentação dos dois reatores. A bomba utilizada foi uma Watson Marlow 202, com vazão de trabalho na faixa de 0,07 a 0,7 L/h. A temperatura inicial no interior da geladeira foi de 0°C e posteriormente foi reduzida para -2°C. Os reatores foram mantidos em uma câmara não climatizada, sob influência das variações da temperatura ambiente.

A recirculação foi realizada com bombas diafragma, o que garantiu a mistura dentro do reator. O efluente era succionado da parte superior do reator e misturado à alimentação afluente e, então, ambos eram introduzidos na parte inferior do reator. As bombas utilizadas na recirculação foram do modelo ProMinent CONCEPT b (vazão máxima de 15 L/h).

O fornecimento de ar foi realizado através de pedras porosas, localizadas na base dos reatores, por meio da utilização de aeradores para aquário do tipo VigoAr 60, que estavam conectados a temporizadores mecânicos. A concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido foi monitorada utilizando-se medidor de concentração de OD Orion 810A+. As medidas foram realizadas para monitorar a vida útil das pedras porosas, a fim de manter constante a concentração de OD ao longo do trabalho, inclusive para a realização dos perfis ao longo dos períodos aerados e não aerados.



## Material Suporte

Ambos os reatores trabalharam com leito de matrizes de espuma de poliuretano na forma de cubos de 1cm de aresta. Os leitos ocuparam o equivalente a uma altura de 20 cm no reator 1 e 15 cm no reator 2. O meio suporte de espumas de poliuretano é um material disponível comercialmente, que apresenta baixo custo e proporciona boas condições de aderência para a biomassa (Silva *et al.*, 2006).

No reator 1, as espumas de poliuretano foram previamente inoculadas, tendo sido realizada a imobilização do lodo na espuma de acordo com a metodologia proposta por Zaiat *et al.* (1994). No reator 2, as espumas de poliuretano foram mergulhadas no lodo, alimentadas com o mesmo substrato utilizado pelo reator, permanecendo sob aeração por um período de 24 horas para que ocorresse a adaptação e imobilização da biomassa. Decorrido este tempo, as matrizes foram adicionadas ao reator e o volume restante foi preenchido com o lodo utilizado para inoculação. A partir de então, o reator foi alimentado com o substrato sintético e passou a operar normalmente.

Considerando a porosidade e o equivalente em altura ocupada pelo meio suporte em cada reator, foram obtidos os volumes ocupados pelos suportes e os volumes livres para reação dentro dos reatores. Os volumes de reação foram de 1,92 L no reator 1 e 1,94 L no reator 2.

## Inóculo

O reator 1 foi inoculado com o lodo anaeróbio proveniente de uma indústria de abate de aves (Avicultura DACAR S.A., Tietê-SP), pois apresenta boa atividade e uma diversidade microbiológica que permite sua utilização em reatores com remoção de nutrientes. A inoculação do reator 2 foi realizada com lodo aeróbio proveniente de um sistema de lodos ativados (VOLKSWAGEN, São Carlos-SP) por já conter biomassa nitrificante.

## Água Residuária

O substrato sintético utilizado para alimentação dos reatores simulava água residuária industrial condensada remanescente da produção do açúcar de beterraba (Martin Martin, 2007). Esta alimentação sintética continha matéria orgânica (melaço), macronutrientes necessários para o metabolismo bacteriano ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), micronutrientes (van der Graaf *et al.*, 1996) e um tampão para ajuste do pH ( $\text{NaHCO}_3$ ).

**Tabela 2: Características da água residuária sintética.**

<b>DQO (mg/L)</b>	<b>Alcalinidade (mg/L)</b>	<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg/L)</b>	<b>P (mg/L)</b>	<b>pH</b>
450 – 550	1230 – 1270	90 – 110	9 – 15	8,0

## Projeto do Experimento

Os reatores foram alimentados continuamente com vazões que variaram de 2,3 a 4,7 L/dia. A vazão de recirculação utilizada foi de 3,4 L/h. Os tempos de detenção hidráulica dos reatores foram progressivamente reduzidos em função dos resultados obtidos e variaram entre 10 e 21 horas.

A princípio, com o intuito de se estabelecer a biomassa nitrificante, os períodos sem aeração foram omitidos. Posteriormente, iniciou-se a operação com a inclusão dos períodos anóxicos. Os períodos sem aeração variaram de 15 minutos a 1 hora e 30 minutos em ciclos consecutivos de três horas, as durações dos períodos sem aeração foram definidas em função dos resultados obtidos. A vazão de ar utilizada não foi alterada ao longo da pesquisa. Na Tabela 3 é apresentado um resumo das principais modificações nas condições de operação dos reatores.



Tabela 3: Mudanças nas condições de operação dos reatores.

PERÍODO	DIA DE OPERAÇÃO	MODIFICAÇÃO NA OPERAÇÃO
1	1 - 34	Aeração em tempo integral.
2	35 - 41	2h45min aeróbio + 15min anóxico.
3	42 - 47	2h30min aeróbio + 30min anóxico.
4	48 - 66	2h15min aeróbio + 45min anóxico.
5	67 - 81	2h aeróbio + 1h anóxico.
6	82 - 89	1h45min aeróbio + 1h15min anóxico.
7	90 - 92	1h30min aeróbio + 1h30min anóxico.
8	93 - 94	2h aeróbio + 1h anóxico.
9	95 - 111	Aumento da DQO para verificar hipótese de falta de fonte de carbono para desnitrificação.
10	112 - 118	1h45min aeróbio + 1h15min anóxico.

### Métodos Analíticos

As amostras foram coletadas do afluente e do efluente dos reatores de forma a realizar seu monitoramento. De acordo com testes preliminares, o estudo destes reatores através de perfis de concentração não foi satisfatório, já que seu comportamento de mistura completa e o alto tempo de detenção hidráulica não permitiram acompanhar claramente os reflexos da troca de fases aeróbia e anóxica. As amostras foram analisadas quanto aos parâmetros físico-químicos apresentados na Tabela 4, de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998).

Tabela 4: Parâmetros analisados, métodos utilizados e frequência do monitoramento.

PARÂMETRO ANALISADO	UNIDADE	MÉTODO UTILIZADO		FREQUÊNCIA
		NOME	NÚMERO	
pH	(unidade)	Potenciométrico	4500-H+ B	2 vezes / semana
Alcalinidade	(mgCaCO <sub>3</sub> /L)	Titulométrico	2320 B	2 vezes / semana
DQO	(mg/L)	Colorimétrico	5220 D	2 vezes / semana
N-Amoniacal	(mgN/L)	Análise por Injeção em Fluxo (FIA)	4500-NH <sub>3</sub> H	2 vezes / semana
N-NO <sub>3</sub>	(mgN/L)	Análise por Injeção em Fluxo (FIA)	4500-NO <sub>3</sub> I	2 vezes / semana
N-NO <sub>2</sub>	(mgN/L)	Análise por Injeção em Fluxo (FIA)	4500-NO <sub>3</sub> I	2 vezes / semana

### Cálculo das Eficiências

Os cálculos das eficiências de oxidação e de remoção de nitrogênio são descritos nas equações (1) e (2). A eficiência de oxidação do nitrogênio amoniacal (nitrificação) é calculada a partir das concentrações inicial e final de nitrogênio amoniacal. A remoção do nitrogênio (desnitrificação) é calculada a partir das concentrações de nitrogênio amoniacal no afluente e das concentrações de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato no efluente. A soma das concentrações dos compostos de nitrogênio no efluente mostra o que restou do nitrogênio que entrou como nitrogênio amoniacal.

$$Ef.Ox.N - amoniacal = \frac{[N - amoniacal]_{af} - [N - amoniacal]_{ef}}{[N - amoniacal]_{af}} \times 100, \quad (1)$$



$$Ef. Rem.N. = \frac{[N - amoniacal]_{af} - [N - amoniacal]_{ef} - [N - nitrito]_{ef} - [N - nitrato]_{ef}}{[N - amoniacal]_{af}} \times 100 \quad (2)$$

sendo:

*Ef.Ox.N-amoniacal*: Eficiência de oxidação do nitrogênio amoniacal,

*Ef.Rem.N.*: Eficiência de remoção do nitrogênio,

$[N - amoniacal]_{af}$ : Concentração de nitrogênio amoniacal afluente,

$[N - amoniacal]_{ef}$ : Concentração de nitrogênio amoniacal efluente,

$[N - nitrito]_{ef}$ : Concentração de nitrogênio como nitrito efluente,

$[N - nitrato]_{ef}$ : Concentração de nitrogênio como nitrato efluente.

## RESULTADOS

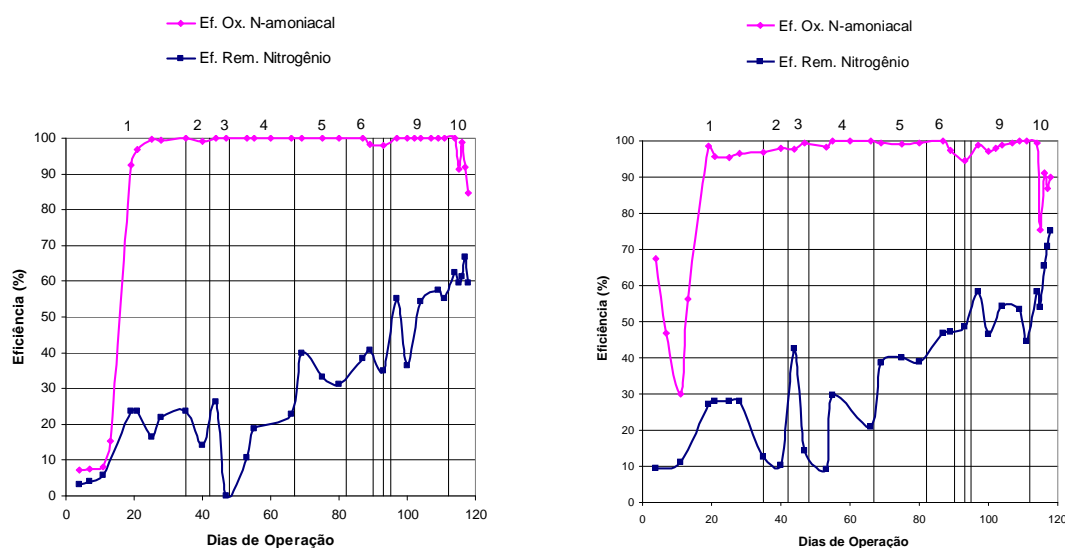
Os reatores 1 e 2 serão discutidos simultaneamente, já que têm as mesmas características, exceto pelo lodo com o qual foram inoculados. O reator 1 foi inoculado com lodo anaeróbio proveniente da indústria de abate de aves Dakar-Tietê aproximadamente um ano antes do início da coleta de dados para este trabalho. O reator 2 foi inoculado com lodo aeróbio proveniente da estação de tratamento de lodos ativados da Volkswagen-São Carlos para a coleta de dados deste trabalho.

As modificações nas condições de operação dos reatores foram realizadas à medida que os dados eram coletados e os resultados analisados. Portanto, a discussão será apresentada através de períodos para que o leitor acompanhe o raciocínio e os motivos que levaram à realização de cada modificação. Ambos os reatores sofreram as mesmas mudanças nas condições de operação (Tabela 3), estas são apresentadas como divisões temporais e os períodos a elas referentes estão delimitados por linhas verticais.

### Período 1 – 1º ao 34º dia de operação - Condição inicial

A Figura 2 apresenta as eficiências de oxidação e remoção do nitrogênio nos reatores 1 e 2 ao longo do tempo de operação. Inicialmente, o reator 1 apresentou baixas eficiências de oxidação e remoção do nitrogênio e o reator 2, recém inoculado, atingiu uma alta eficiência inicial, mas a perdeu num curto período de tempo. Com a adição das soluções de micronutrientes conforme van der Graaf *et al.* (1996) ambos os reatores iniciaram o processo de nitrificação. Em menos de uma semana, o reator 2 apresentou praticamente oxidação total do nitrogênio amoniacal e o reator 1 atingiu eficiência de nitrificação superior a 90%, em menos de duas semanas, o reator 1 atingiu a mesma eficiência do reator 2.

O reator 1 não apresentou nitrificação nas condições iniciais, apenas após a adição das soluções de micronutrientes. A alta eficiência inicial do reator 2 pode ser explicada pelo uso do lodo, pelas bactérias, como fonte de nutrientes e, à medida que a concentração de lodo foi diminuindo, ocorreu a falta de nutrientes e, conseqüentemente, a queda de eficiência de oxidação e remoção de nitrogênio.



**Figura 2: Eficiências de oxidação do nitrogênio amoniacal e remoção de nitrogênio nos reatores 1 (esquerda) e 2 (direita).**

Mesmo sem a inserção da fase anóxica, pôde-se observar a ocorrência de remoção de nitrogênio de aproximadamente 20% em ambos os reatores (Figuras 2). Uma possível explicação para este fato é a diferença na concentração de oxigênio dissolvido entre o líquido e o interior das espumas. É possível que a transferência de oxigênio não tenha sido suficiente para tornar aeróbio todo o interior da espuma, de forma que a desnitrificação pudesse ocorrer simultaneamente à nitrificação, em um mesmo reator (Wang *et al.*, 2006; Holman e Wareham, 2005). Outra possível explicação para esta remoção é o consumo de nitrogênio para crescimento da biomassa. Em trabalho realizado por Araújo Jr. (2006), o nitrogênio assimilado na síntese celular correspondeu a aproximadamente 17% do nitrogênio disponível.

Após o estabelecimento da nitrificação, com uma eficiência de oxidação do nitrogênio de aproximadamente 100%, decidiu-se introduzir novamente a fase anóxica para permitir o estabelecimento da desnitrificação e conseqüente remoção do nitrogênio.

### **Período 2 – 35º ao 41º dia de operação**

Aos 35 dias de operação, o novo ciclo de aeração foi fixado em 2 horas e 45 minutos de aeração e 15 minutos de não aeração. Iniciou-se a inclusão do período anóxico com apenas 15 minutos sem aeração para evitar a desestabilização do sistema. Entretanto, este período sem aeração não foi suficiente para criar condições anóxicas para que a eficiência de desnitrificação fosse elevada.

### **Período 3 – 42º ao 47º dia de operação**

Portanto, aos 42 dias de operação, aumentou-se o período sem aeração para 30 minutos (2 horas e 30 minutos com aeração e 30 minutos sem aeração). Por precaução, o período sem aeração foi estendido gradativamente.

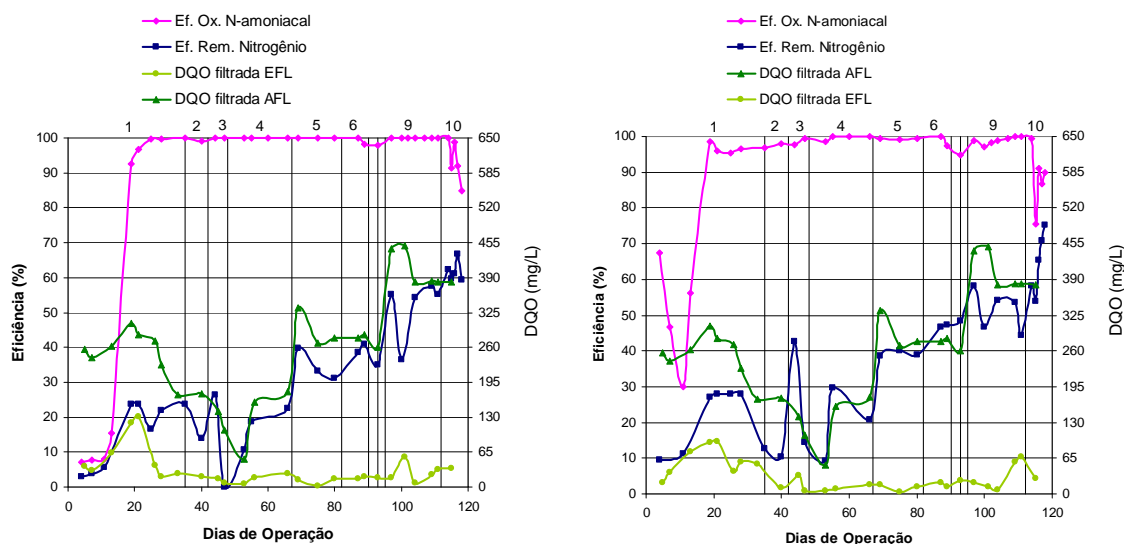
Logo após se estender o período sem aeração de 15 para 30 minutos, a eficiência de remoção de nitrogênio melhorou razoavelmente no reator 2 e aumentou substancialmente no reator 1, ultrapassando 40%. Entretanto, dentro de três dias, as eficiência de remoção de nitrogênio sofreu uma queda significativa. Neste período, foi possível fazer uma observação interessante: a matéria orgânica presente na água residuária e armazenada em barrilete, no interior de geladeira, estava sendo consumida antes de ser introduzida nos reatores.

A Figura 3 permite observar que, até os 35 dias de operação, o foco foi o estabelecimento da nitrificação, logo a DQO não foi limitante para o processo, já que as bactérias nitrificantes são autotróficas. Neste período, foi importante o fato de as bactérias heterotróficas não terem se desenvolvido significativamente, pois não afetaram o crescimento das bactérias nitrificantes. No mesmo período, o reator trabalhou apenas sob aeração



continua, sem período anóxico. Portanto, concluiu-se que toda a DQO foi consumida aerobiamente, ou seja, por bactérias heterotróficas utilizando o oxigênio como aceitador de elétrons.

Aos 35 dias, iniciou-se a inserção da fase anóxica nos reatores, para que as bactérias heterotróficas consumissem a matéria orgânica utilizando o nitrito e o nitrato como receptores de elétrons. Mas somente no Período 3 foi possível entender, através da análise dos valores de DQO (Figuras 3), que a fonte de carbono poderia estar sendo o fator limitante para a desnitrificação.



**Figura 3: Eficiências de oxidação do nitrogênio amoniacal e de remoção de nitrogênio e concentrações afluentes e efluentes da DQO filtrada nos reatores 1 (esquerda) e 2 (direita).**

#### Período 4 – 48º ao 66º dia de operação

Para evitar a degradação da matéria orgânica antes que esta chegasse aos reatores, a temperatura da geladeira foi reduzida. Esta redução foi realizada com cautela, para que não interferisse na temperatura dentro do reator. Concomitantemente, o período sem aeração foi alterado, tendo sido aumentado de 30 para 45 minutos em um ciclo de três horas.

Ao longo deste período ocorreu melhora da eficiência de remoção do nitrogênio, mas de forma instável. Como pode ser observado na Figura 3, a redução da temperatura do substrato resultou na redução do consumo de matéria orgânica ainda na geladeira. Devido à baixa vazão de alimentação, o substrato chegava aos reatores em temperatura ambiente e dessa forma não afetava o sistema. Na mesma Figura 3, pode-se observar que a eficiência de remoção de nitrogênio acompanhou a concentração afluente de DQO, o que indicava que a matéria orgânica afluente ainda era o fator limitante.

#### Período 5 – 67º ao 81º dia de operação

A temperatura da geladeira foi reduzida mais uma vez, chegando a -2°C. O período de não aeração também foi novamente estendido, desta vez para uma hora, em um ciclo de três horas. Vale lembrar que a nitrificação não sofreu qualquer prejuízo em sua eficiência nesses últimos períodos em que houve a inserção da fase anóxica. Portanto, considerando-se que a eficiência de oxidação do nitrogênio amoniacal encontrava-se estável, a atenção voltou-se para o estabelecimento da desnitrificação.

Com uma hora sem aeração, ambos os reatores atingiram 40% de eficiência de remoção de nitrogênio, embora apenas o reator 2 tenha conseguido mantê-la. O reator 1 apresentou uma ligeira queda na eficiência, mas ainda manteve-se melhor neste período que no anterior. Tanto no reator 1 como no reator 2, as eficiências de remoção de nitrogênio acompanharam a disponibilidade de fonte de carbono.





A última redução da temperatura do substrato foi suficiente para que a matéria orgânica deixasse de ser consumida na geladeira e, da mesma forma que na redução anterior, esta não interferiu nos processos dentro do reator.

### **Período 6 – 82º ao 89º dia de operação**

Uma vez que a concentração de matéria orgânica afluenta atingiu a estabilidade, não foi mais necessário reduzir a temperatura do substrato. Aos 82 dias de operação, aumentou-se o período sem aeração em 15 minutos (1 hora e 45 minutos com aeração e 1 hora e 15 minutos sem aeração).

As eficiências de remoção de nitrogênio ainda aumentaram após a última mudança nas condições de operação, atingindo 40% no reator 1 e quase 50% no reator 2. Entretanto, também houve uma pequena queda na eficiência de oxidação do nitrogênio amoniacal ao final deste período.

Os valores das eficiências de nitrificação estavam muito constantes. Por este motivo, os resultados das análises deste último ponto do Período 6 deram margem para a proposição de duas hipóteses.

A primeira hipótese dizia que, para que a eficiência de remoção de nitrogênio aumentasse, seria necessário perder um pouco da eficiência de oxidação do nitrogênio amoniacal, pois, em algum momento, o aumento da fase anóxica traria algum prejuízo à nitrificação, já que o período aeróbio estava sendo reduzido.

A segunda hipótese atribuía o aumento da eficiência de remoção de nitrogênio ao fato de as bactérias desnitrificantes poderem utilizar a matéria endógena das bactérias nitrificantes como fonte de carbono para as reações heterotróficas.

### **Período 7 – 90º ao 92º dia de operação**

Para avaliar as hipóteses e também para saber se esta pequena variação nos valores da nitrificação devia-se à dispersão dos pontos experimentais ou poderia ser explicada por uma das hipóteses mencionadas, o período anóxico foi estendido novamente, desta vez para uma hora e trinta minutos (1 hora e 30 minutos com aeração e 1 hora e 30 minutos sem aeração). Desta forma, a matéria orgânica que estava sendo consumida aerobiamente em 15 minutos, passaria a ser consumida sob condições anóxicas no processo de desnitrificação, sem prejuízo da nitrificação. Caso contrário, o comportamento dos reatores poderia ser explicado por uma das hipóteses anteriores.

Em ambos os reatores, a nitrificação perdeu eficiência após o aumento do período anóxico. Portanto, as medidas tomadas para melhorar a desnitrificação estavam mesmo interferindo na oxidação do nitrogênio amoniacal.

### **Período 8 – 93º ao 94º dia de operação**

A primeira decisão tomada foi reduzir a fase anóxica para que a nitrificação se estabelecesse novamente. O período sem aeração foi reduzido em 30 minutos, ou seja, o ciclo de três horas voltou a conter um período de duas horas com aeração e um período de uma hora sem aeração.

### **Período 9 – 95º ao 111º dia de operação**

Das hipóteses formuladas, decidiu-se testar a que argumentava que as bactérias desnitrificantes estavam utilizando a matéria endógena das bactérias nitrificantes como fonte de carbono. Portanto, aos 95 dias de operação, os reatores passaram a ser alimentados com concentração mais alta de matéria orgânica (cerca de 400 mg/L de DQO filtrada), para que as bactérias desnitrificantes tivessem fonte de carbono suficiente para remover o nitrogênio, sem prejudicar a nitrificação.

Caso a biomassa desnitrificante se desenvolvesse a ponto de tomar o espaço da biomassa nitrificante, seria necessário reduzir ainda mais o período sem aeração, caso contrário, a eficiência de oxidação do nitrogênio amoniacal diminuiria e não haveria nitrato para ser usado na desnitrificação.

Conforme a hipótese proposta, após as duas últimas modificações, a oxidação total do nitrogênio amoniacal se restabeleceu nos dois reatores e ambas as eficiências de remoção de nitrogênio chegaram a quase 60% de forma relativamente estável. A desnitrificação voltou, aparentemente, a acompanhar a concentração de matéria orgânica afluenta.

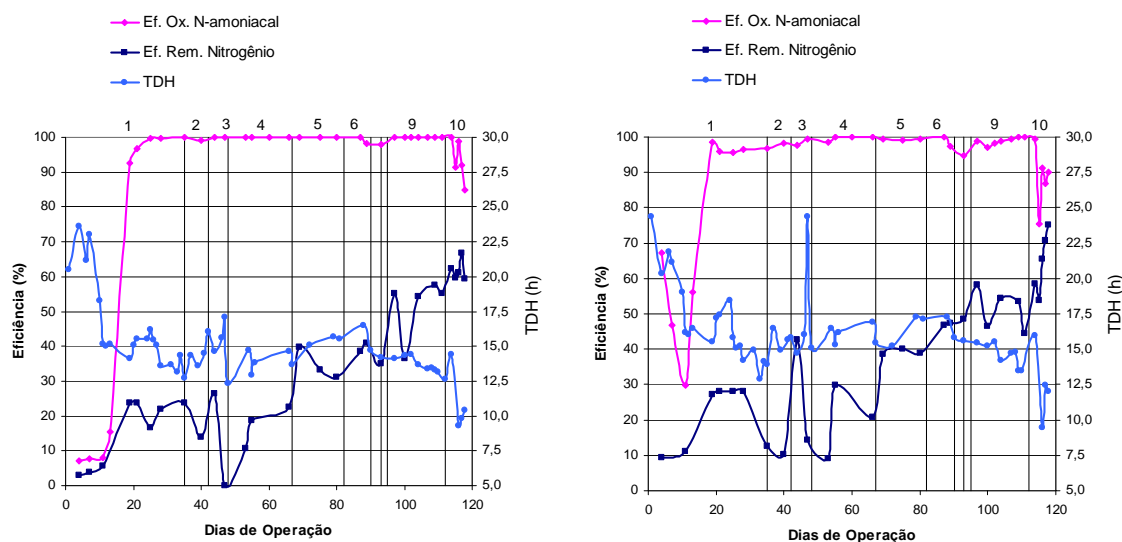
### Período 10 – 112º ao 118º dia de operação

O passo seguinte consistiu em estender o período sem aeração em 15 minutos. Aos 112 dias de operação, o ciclo de aeração de três horas foi fixado em 1 hora e 45 minutos com aeração e 1 hora e 15 minutos sem aeração. A intenção desta modificação foi fazer com que, nestes 15 minutos, as bactérias heterotróficas trocassem o aceptor de elétrons, ou seja, utilizassem o nitrato e o nitrito ao invés do oxigênio.

No período 10, ocorreram variações não intencionais na vazão afluenta aos reatores que dificultaram a análise precisa dos processos. Observando-se apenas os gráficos de eficiência de oxidação e remoção do nitrogênio ou os gráficos de DQO (Figura 3), poder-se-ia dizer que a fonte de carbono foi fator limitante. Não poderia ser dito que este aumento do período anóxico tenha desestabilizado a nitrificação, pois este ciclo de aeração já havia sido testado no Período 6 sem nenhum prejuízo desse processo.

Analizando a Figura 4, pode-se observar que houve uma variação significativa no tempo de detenção hidráulica dos reatores, o que prejudicou as conclusões finais deste trabalho, pois mesmo tendo hipóteses propostas não foi possível testá-las.

Na primeira das hipóteses, pode-se admitir que esta redução no tempo de detenção hidráulica não interferiu significativamente nas eficiências de oxidação e remoção do nitrogênio. Neste caso, houve carência de fonte de carbono para a desnitrificação e as bactérias heterotróficas passaram a utilizar a matéria endógena das bactérias nitrificantes como fonte de carbono e, portanto, a remoção de nitrogênio obteve melhora à custa da nitrificação. Neste caso, a providência a ser tomada seria aumentar a concentração de matéria orgânica afluenta novamente.



**Figura 4: Eficiências de oxidação do nitrogênio amoniacal e de remoção do nitrogênio e tempo de detenção hidráulica nos reatores 1 (esquerda) e 2 (direita).**

A segunda hipótese admite que a variação da vazão tenha influência sobre a eficiência de oxidação do nitrogênio amoniacal. A análise da Figura 4 permite observar que, mesmo com a redução do tempo de detenção hidráulica, a eficiência de remoção do nitrogênio apresentou aumento. A providência tomada para testar esta hipótese seria restabelecer a vazão que os reatores estavam recebendo anteriormente e verificar o comportamento da eficiência de oxidação do nitrogênio amoniacal.



Embora qualquer afirmativa a respeito de hipóteses não testadas possa levar a erros, podem-se traçar tendências acerca do comportamento dos reatores neste último período. É possível observar que a desnitrificação apresentou um grande potencial de melhora, independentemente do seu fator limitante, sejam estes a fonte de carbono, o ciclo de aeração ou o tempo de detenção hidráulica.

O reator 2 atingiu 75% de eficiência de remoção de nitrogênio de forma estável e crescente no último período. Considerando o último tempo de detenção hidráulica medido (12 horas), nas condições finais de operação, é possível supor que a eficiência de oxidação e a eficiência de remoção de nitrogênio tenderiam ao equilíbrio, obtendo os mesmos valores de eficiência. Caso não tivesse ocorrido variação na vazão, é possível supor que a eficiência de remoção de nitrogênio aumentaria sem prejuízo da nitrificação e, caso não aumentasse, seria provavelmente por falta de matéria orgânica.

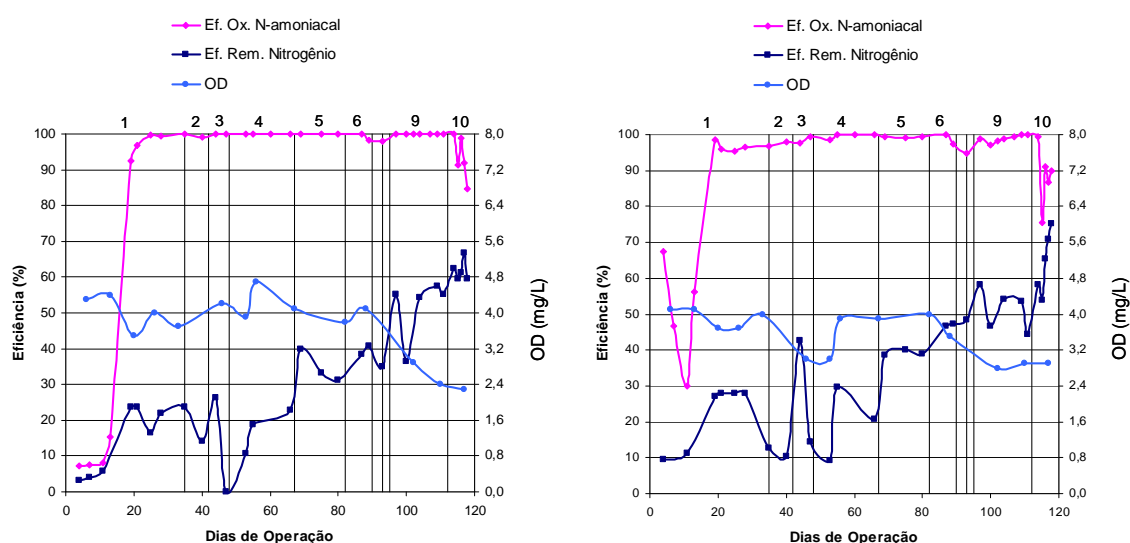
O reator 1 obteve uma melhora bem mais instável da eficiência de remoção de nitrogênio, pois no último ponto houve queda tanto da eficiência de oxidação do nitrogênio amoniacal (de 99% para 85%) como da eficiência de remoção do nitrogênio (de 67% para 59%). Pode ter havido falta de fonte de carbono para a desnitrificação, mas, evidentemente, houve interferência da vazão, já que o tempo de detenção hidráulica (aproximadamente 10 horas) já não era suficiente para o estabelecimento de nenhum dos dois processos, nitrificação ou desnitrificação. De acordo com gráfico do reator 1 na Figura 4, o tempo de detenção hidráulica passou a interferir na eficiência de remoção do nitrogênio quando se manteve abaixo de 12 horas.

### Fases de aeração intermitente e valores de concentração de oxigênio dissolvido (OD)

A concentração de oxigênio dissolvido, nos períodos aerados, foi mantida alta o suficiente para realizar a nitrificação completa (Tabela 5). Mesmo no último período, em que as concentrações de oxigênio dissolvido foram mais baixas, estas não prejudicaram a oxidação do nitrogênio amoniacal. Tal comportamento pode ser observado na Figura 5, pois o período em que os reatores foram operados com concentrações de oxigênio dissolvido mais baixas iniciou-se antes da queda de eficiência da nitrificação.

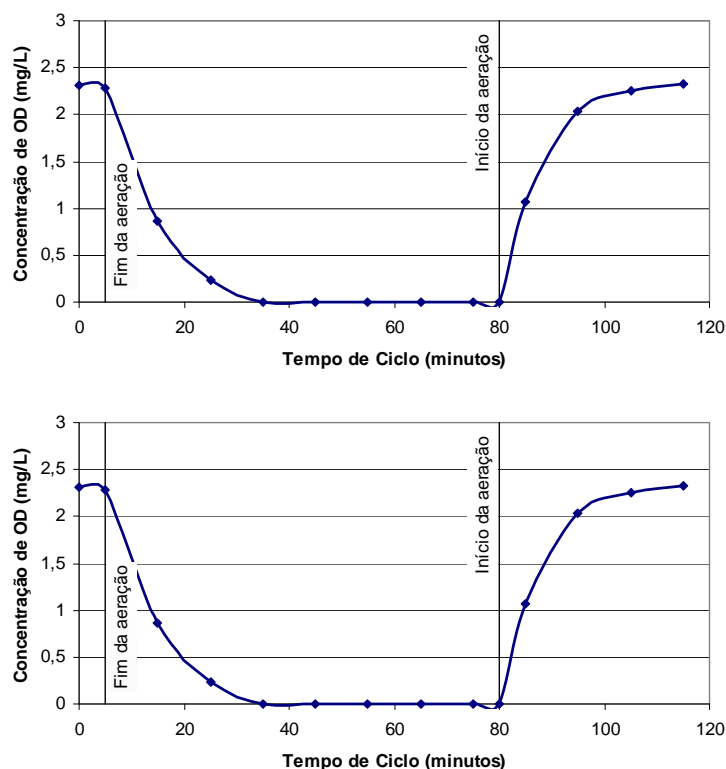
**Tabela 5: Valores médios das concentrações de oxigênio dissolvido em diferentes períodos de operação para ambos os reatores 1 e 2, desvios padrão entre parênteses.**

DIA DE OPERAÇÃO	REATOR	
	1	2
1 A 101	4,1 (0,3)	3,7 (0,4)
102 A 118	2,5 (0,3)	2,9 (0,1)



**Figura 5: Eficiências de oxidação do nitrogênio amoniacal e de remoção do nitrogênio e variação da concentração de oxigênio dissolvido nos reatores 1 (esquerda) e 2 (direita).**

O tempo de duração da fase anóxica não correspondeu exatamente ao período que os reatores ficaram sem aeração. Quando a aeração era desligada, a concentração de oxigênio dissolvido era reduzida gradativamente. Da mesma forma, esta concentração levava um tempo para restabelecer-se depois de ligada a aeração. Para entender melhor estes ciclos de aeração e não aeração, foram feitos perfis de oxigênio dissolvido que podem ser analisados na Figura 6.



**Figura 6: Perfil das concentrações de oxigênio dissolvido nos reatores 1 (acima) e 2 (abaixo) para um ciclo de 1 hora e 45 minutos c/ aeração e 1 hora e 15 minutos s/ aeração, ciclo relativo ao período 10.**

Pela Figura 6, pode-se observar que o período com 15 minutos sem aeração não foi suficiente para que ocorresse a fase anóxica; portanto, mesmo com a inserção de um período sem aeração, não se deu o início da desnitrificação. Na mesma figura, é possível observar o tempo necessário para o início da fase anóxica, bem como o tempo necessário para o restabelecimento da concentração de oxigênio dissolvido após o início da aeração.

Utilizando-se a Figura 6, é possível estimar o tempo necessário para que o sistema atinja a fase anóxica e depois para que se mantenha estável novamente, quando são utilizadas concentrações de oxigênio dissolvido mais baixas. Da mesma forma, é possível estimar o tempo em que o reator fica na fase anóxica para diferentes períodos de aeração e não aeração.

### pH e Alcalinidade

O pH e a alcalinidade se comportaram conforme previsto: com o aumento da eficiência de nitrificação houve consumo da alcalinidade pelas bactérias autotróficas que oxidam o nitrogênio amoniacal a nitrito e a nitrato e, como consequência, houve redução do pH. Com o início da desnitrificação, a alcalinidade passou a ser devolvida ao meio e o pH apresentou ligeira elevação.

O comportamento da alcalinidade dos reatores 1 e 2 pode ser observado na Figura 7, bem como o comportamento do pH na Figura 8. É interessante observar como os gráficos de alcalinidade se comportam como imagem especular em relação aos gráficos de eficiência de oxidação do nitrogênio amoniacal no período



em que se busca a estabilização da nitrificação e, também, como estes gráficos de alcalinidade acompanham os gráficos de eficiência de remoção de nitrogênio quando a nitrificação já atingiu a estabilidade.

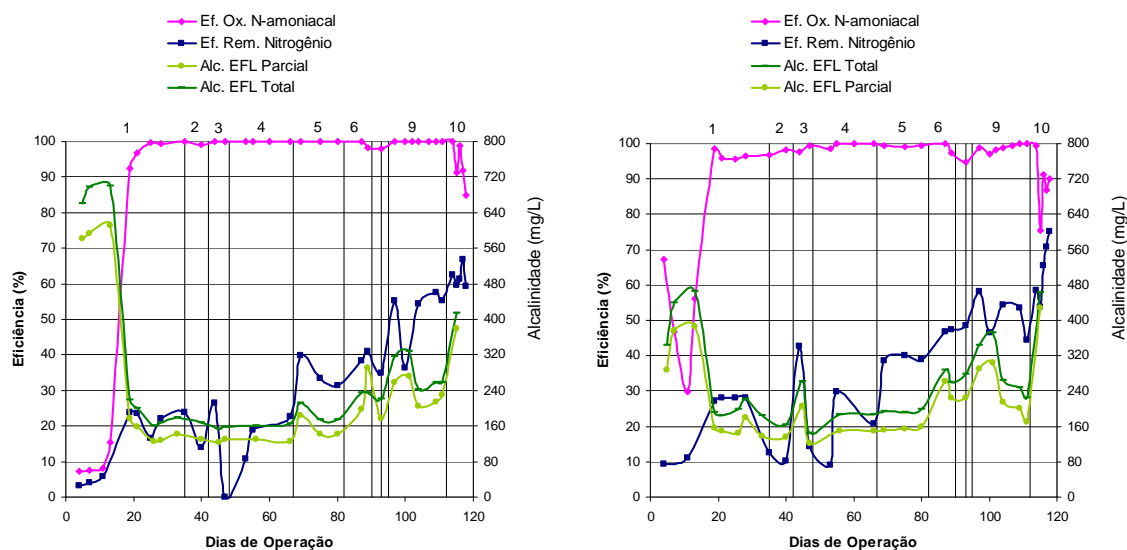


Figura 7: Eficiências de oxidação e de remoção do nitrogênio e alcalinidade efluente parcial e total nos reatores 1 (esquerda) e 2 (direita).

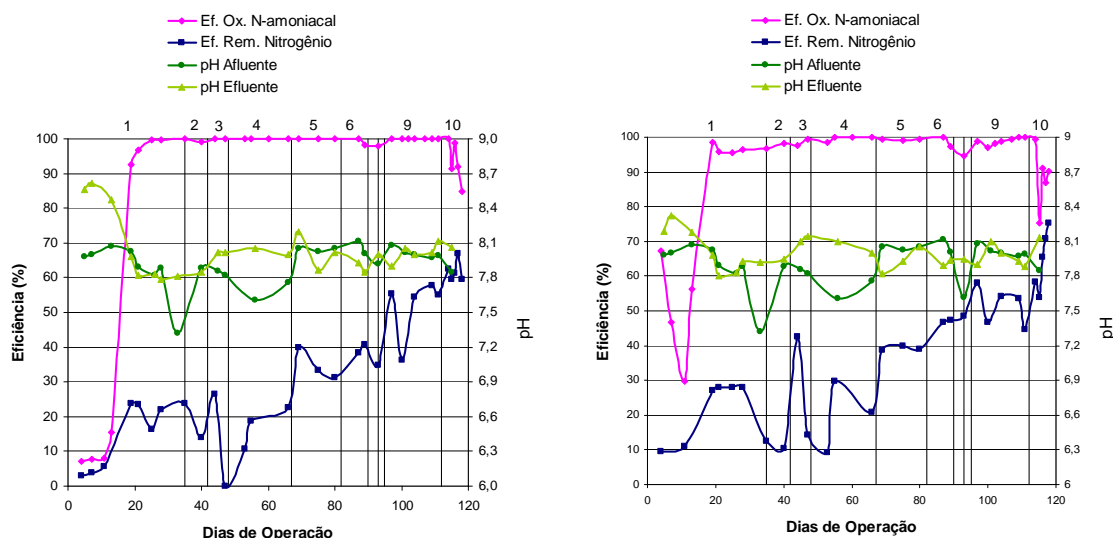


Figura 8: Eficiências de oxidação e de remoção do nitrogênio e pH afluente e efluente nos reatores 1 (esquerda) e 2 (direita).

Na Figura 8, pode-se observar como o pH do efluente atingiu valores altos quando a eficiência de oxidação do nitrogênio amoniacoal era praticamente nula e, como esses valores de pH mantiveram-se na mesma faixa do pH afluente quando a nitrificação tornou-se estável. Nessa fase, os valores de pH afluente e efluente foram próximos a 8 e, de acordo com a revisão bibliográfica (Surampalli *et al.*, 1997; Villaverde *et al.*, 1997), situam-se na faixa ideal para a nitrificação e desnitrificação em um mesmo reator.

### Vazão e tempo de detenção hidráulica nos reatores de leito móvel

De acordo com os dados obtidos, a vazão e o tempo de detenção hidráulica utilizados inicialmente nos reatores não tiveram influência significativa no processo, sendo, em média, 2,3 L/dia e 20,3 horas para o

reator 1 e 2,3 L/dia e 20,5 horas para o reator 2. Então houve um incremento de vazão de 2,3 para 3,2 L/dia no reator 1 e de 2,3 para 3,0 L/dia no reator 2.

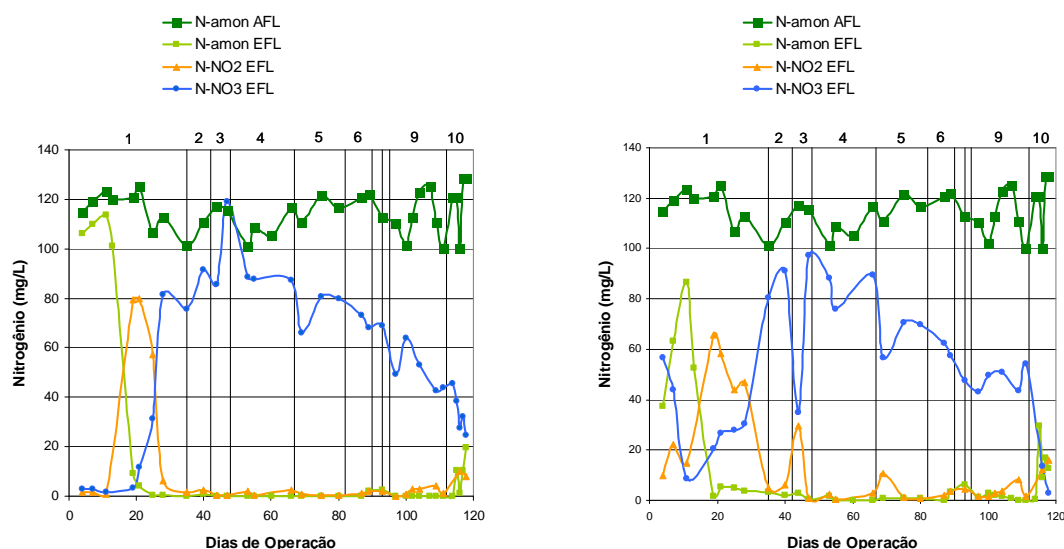
Os últimos três dados coletados de vazão e TDH (Tabela 6, dias 115 a 118) apresentam um aumento de vazão não induzido. Como foi discutido no item do Período 10, esse novo tempo de detenção hidráulica provavelmente interferiu na eficiência de oxidação do nitrogênio amoniacal e na eficiência de remoção do nitrogênio. Portanto, os melhores valores de vazão e TDH para operação desses sistemas estão entre os últimos valores médios testados: de 3,2 a 4,7 L/dia e 9,9 a 14,4 horas no reator 1 e de 3,0 a 4,2 L/dia e 11,3 a 15,8 horas no reator 2.

**Tabela 6: Valores médios das vazões e dos tempos de detenção hidráulica em diferentes períodos de operação para ambos os reatores 1 e 2, desvios padrão entre parênteses.**

DIA DE OPERAÇÃO	REATORES			
	1		2	
	Q (L/dia)	TDH (h)	Q (L/dia)	TDH (h)
1 A 11	2,3 (0,4)	20,3 (3,2)	2,3 (0,3)	20,5 (2,8)
12 A 114	3,2 (0,2)	14,4 (1,1)	3,0 (0,3)	15,8 (1,8)
115 A 118	4,7 (0,3)	9,9 (0,4)	4,2 (0,7)	11,3 (1,7)

### Forma predominante de nitrogênio oxidado

Por realizar a nitrificação e a desnitrificação num mesmo espaço, esta configuração de reator pode permitir a remoção de nitrogênio via nitrito. Entretanto, nas condições de operação estudadas, após a estabilização do sistema, a forma predominante de nitrogênio oxidado foi o nitrato. A Figura 9 apresenta as concentrações das formas de nitrogênio medidas ao longo dos dias de operação.



**Figura 9: Nitrogênio amoniacal aflrente e nitrogênio amoniacal, n-nitrito e n-nitrato efluentes nos reatores 1 (esquerda) e 2 (direita).**

### Efeito do meio suporte na imobilização da biomassa nos reatores de leito móvel

O meio suporte utilizado para imobilização de biomassa neste trabalho foram matrizes de espuma de poliuretano. Este material apresentou resultados satisfatórios, entretanto, da mesma forma que em Daniel (2005), ocorreu perda de massa e volume das espumas, seja pelo desgaste provocado pelo atrito entre as espumas ou pela possível degradação através de processos biológicos. Também foi observada alteração na





forma deste meio suporte. O arredondamento das arestas dos cubos de espuma é uma consequência coerente com o desgaste pelo atrito.

Devido à perda de massa e volume dos cubos de espuma de poliuretano, ocorre a redução de biomassa imobilizada no sistema. Como a imobilização é um fator indispensável para a manutenção de alguns microrganismos no reator, a redução do meio suporte pode ter como consequência uma queda na eficiência do sistema. Portanto, eventualmente haverá a necessidade de reposição de espuma do meio suporte.

## CONCLUSÕES

A primeira conclusão importante deste trabalho diz respeito à viabilidade da configuração de reator utilizada. As eficiências de remoção de DQO foram superiores a 85%. Nestas mesmas condições, foram obtidas nitrificação total e 55% de eficiência na remoção de nitrogênio.

Os últimos resultados relativos à remoção de nitrogênio permitem supor que o sistema tem potencial para alcançar desempenho superior, que chegou a 75% de eficiência. Porém, não foi possível, no tempo disponível para a conclusão da etapa experimental, estabelecer as condições de estabilidade do processo para esta eficiência.

Como a eficiência de oxidação do nitrogênio amoniacal atingiu o valor de 100% de forma estável, as concentrações efluentes de nitrogênio atendem aos padrões de lançamento estabelecidos pelo CONAMA 357.

O menor valor de TDH que não prejudicou as eficiências de nitrificação e desnitrificação esteve entre 12 e 15 horas no reator 1 e entre 12 e 16 horas no reator 2. A perda de eficiência da nitrificação ocorreu em valor de TDH dentro desses intervalos. A perda de eficiência de remoção de nitrogênio no reator 1 ocorreu apenas com TDH inferior a 12 horas.

Os períodos de aeração e não aeração em que se obteve nitrificação total e melhor desempenho com estabilidade na remoção de nitrogênio, aproximadamente 55%, foram de 2 horas sob aeração e 1 hora sem aeração.

O meio suporte de espumas de poliuretano apresentou boa capacidade de imobilização da biomassa, entretanto desgastou-se ao longo do período de operação. Portanto, fica evidente a necessidade de reposição do leito para evitar redução da biomassa imobilizada e consequente queda de eficiência. Quanto ao inóculo, ambos os reatores apresentaram rendimento semelhante, embora tenham sido inoculados com lodos de procedências e características distintas.

Como recomendação para futuros trabalhos, sugere-se o estudo sobre a condição de estabilidade de outros parâmetros operacionais para oxidação e remoção de carbono e nitrogênio, como vazão de recirculação, vazão de ar e concentração de oxigênio dissolvido.

## AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi apoiada pela CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e pela FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAÚJO JR., M.M. Reator combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de água residuária de indústria produtora de lisina. São Carlos, 2006. Tese de doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2006.
2. DANIEL, L.M.C. Remoção de nitrogênio via nitrito em reator em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada e aeração intermitente. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.





3. HOLMAN, J.B.; WAREHAM, D.G. COD, ammonia and dissolved oxygen time profiles in the simultaneous nitrification/denitrification process. *Biochemistry Engineering Journal*, v.22, p.233-240. 2005.
4. JORDÃO, E.P.; PESSÔA, C.A. Tratamento de esgotos domésticos. 4ª Ed. Rio de Janeiro, 932 p. 2005.
5. LOUKIDOU, M.X.; ZOUBOULIS, A.I. Comparison of two biological treatment processes using attached-growth biomass for sanitary landfill leachate treatment. *Environmental Pollution*, v.111, p.273-281. 2001.
6. LUOSTARINEN, S.; LUSTE, S.; VALENTÍN, L.; RINTALA, J. Nitrogen removal from on-site treated anaerobic effluents using intermittently aerated moving bed biofilm reactors at low temperatures. *Water Research*, v.40, p.1607-1615. 2006.
7. MARTÍN MARTÍN, M.A. Eliminación de nutrientes mediante procesos de biopelícula empleando ciclos de aeración: Lechos fluidizados y lechos móviles. Tesis. Universidad de Valladolid, 273p. 2007.
8. SILVA, A.J.; HIRASAWA, M.B.; VARESCHE, M.B.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Evaluation of support materials for the immobilization of sulfate-reducing bacteria and methanogenic archaea. *Anaerobe*, v.12, p.93-98. 2006.
9. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 19th ed. American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington, DC, USA. 1998.
10. SURAMPALLI, R.Y.; TYAGI, R.D.; SCHEIBLE, O.K.; HEIDMAN, J.A. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. *Bioresource Technology*, v.61, p.151-157. 1997.
11. VAN DER GRAAF, A.A.; DE BRUIJN, P.; ROBERTSON, L.A.; JETTEN, M.S.M.; KUENEN, J.G. Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor. *Microbiology UK*, v.142, p.2187-2196. 1996.
12. VILLAVERDE, S.; GARCIA-ENCINA, P.A.; FDZ-POLANCO, F. Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters. *Water Research*, v.31, p.1180-1186. 1997.
13. WANG, X.J.; XIA, S.Q.; CHEN, L.; ZHAO, J.F.; RENAULT, N.J.; CHOVELON, J.M. Nutrients removal from municipal wastewater by chemical precipitation in a moving bed biofilm reactor. *Process Biochemistry*, v.41, p.824-828. 2006.
14. ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; FORESTI, E. Reator anaeróbio de leito fixo para tratamento de águas residuárias: Concepção e avaliação preliminar de desempenho. *Revista Brasileira de Engenharia – Caderno de Engenharia Química*, v.11, p.33. 1994.