



JENIFER CLARISSE PEREIRA DA SILVA

DESNITRIFICAÇÃO EM FILTRO ANAERÓBIO

**CAMPINAS
2014**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

JENIFER CLARISSE PEREIRA DA SILVA

DESNITRIFICAÇÃO EM FILTRO ANAERÓBIO

Orientador: Prof. Dr. Adriano Luiz Tonetti

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Civil, na área de Saneamento e Ambiente.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA JENIFER CLARISSE PEREIRA DA SILVA E
ORIENTADA PELO PROF. DR. ADRIANO LUIZ TONETTI.**

ASSINATURA DO ORIENTADOR

CAMPINAS

2014

iii

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Si38d Silva, Jenifer Clarisse Pereira da, 1982-
Desnitrificação em filtro anaeróbio / Jenifer Clarisse Pereira da Silva. –
Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Adriano Luiz Tonetti.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Esgotos. 2. Tratamento anaeróbio. 3. Cocos nucifera L. 4. Nitrogênio. I.
Tonetti, Adriano Luiz. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Denitrification in anaerobic filter

Palavras-chave em inglês:

Wastewater

Anaerobic treatment

Cocos nucifera L

Nitrogen

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestra em Engenharia Civil

Banca examinadora:

Adriano Luiz Tonetti [Orientador]

Pedro Sérgio Fadini

José Roberto Guimarães

Data de defesa: 13-06-2014

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO**

DESNITRIFICAÇÃO EM FILTRO ANAERÓBIO

Jenifer Clarisse Pereira da Silva

Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



**Prof. Dr Adriano Luiz Tonetti
Presidente e Orientador/Universidade Estadual de Campinas**



**Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini
Universidade Federal de São Carlos**



**Prof. Dr. José Roberto Guimarães
Universidade Estadual de Campinas**

Campinas, 13 de Junho de 2014.

RESUMO

O nitrogênio é um nutriente essencial para crescimento dos organismos, pois é parte da estrutura de proteínas e base do DNA. Liberado no meio aquático, este elemento pode causar diversos problemas como eutrofização de lagos, intoxicação de peixes e sua forma oxidada pode causar a meta-hemoglobinemia. A desnitrificação é uma alternativa de remoção de nitrato presente em efluentes. Nesta pesquisa foi estudada a desnitrificação utilizando um filtro anaeróbio com recheio de cascas de coco verde (*Cocos nucifera*), trabalhando com Tempo de Detenção Hidráulico (TDH) de 16 horas. A matriz avaliada era composta por efluente nitrificado em filtros de areia juntamente com esgoto bruto, que servia como fonte de carbono. A pesquisa foi dividida em 5 etapas: Etapa 1 - Somente aplicação de esgoto bruto no reator desnitrificante; Etapa 2 – Aplicação de 87,5% de esgoto bruto e 12,5% de efluente nitrificado; Etapa 3 – Aplicação de 75,0% de esgoto bruto e 25,0% de efluente nitrificado; Etapa 4 – Aplicação de 62,5% de esgoto bruto e 37,5% de efluente nitrificado; Etapa 5 – Aplicação de 50,0% de esgoto bruto e 50,0% de efluente nitrificado. O filtro anaeróbio fomentou a desnitrificação em todas as porcentagens de aplicação de efluente nitrificado com remoção de 67% de nitrogênio total e 98% de nitrato, bem como remoção de DQO de 72% (média de remoção de todas as etapas conjuntamente). O filtro anaeróbio também apresentou rápida aclimação da biomassa desnitrificante com remoção de 49% de $N-NO_3^-$ na primeira semana de aplicação do efluente nitrificado.

Palavras-chave: esgoto, coco verde, anaeróbio, remoção de nitrogênio.

ABSTRACT

Nitrogen is an essential nutrient for growing organisms, because it comprises the proteins structure and DNA basis. In case nitrogen is released into aquatic environment, it can cause eutrophication of lakes as well as fish poisoning and nitrogen in oxidized form can lead to methemoglobinemia. Denitrification remains an alternative for the removal of this compound. Thus, in this research we studied the denitrification in an anaerobic filter filled with green coconut husks (*Cocos nucifera*), operated with hydraulic retention time (HRT) of 16 hours. Its influent consisted of nitrified effluent came from intermittent sand filters, and raw effluent used as carbon source. We conducted the research in 5 steps: Step 1 – Application of only raw effluent in the denitrifying reactor; Step 2 – Application of 87.5% of wastewater and 12.5% of nitrified effluent; Step 3 – Application of 75.0% of wastewater and 25.0% of nitrified effluent; Step 4 – Application of 67.5% of wastewater and 32.5% of nitrified effluent; Step 5 – Application of 50% of wastewater and 50% of nitrified effluent. The anaerobic filter allowed the removal of 67% of the total nitrogen and 98% of the nitrogen in the nitrate form as well as 72% COD removal (average removal in all steps). Denitrifying bacteria were quickly acclimated because in the first week denitrification, occurred 49% N-NO_3^- were removed.

Keywords: wastewater, coconut green, anaerobic, nitrogen removal.

Sumário

RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
AGRADECIMENTOS	XV
ÍNDICE DE TABELAS	XVII
ÍNDICE DE FIGURAS	XIX
1.INTRODUÇÃO	1
2.OBJETIVO	5
2.1.OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1.O NITROGÊNIO NO ESGOTO DOMÉSTICO	8
3.2.IMPACTOS CAUSADOS PELA LIBERAÇÃO DE COMPOSTOS DE NITROGÊNIO NO AMBIENTE	8
3.3.REMOÇÃO DE NITROGÊNIO	14
3.3.1.DESNITRIFICAÇÃO	18
3.3.2.FATORES QUE INFLUENCIAM NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO	29
3.3.2.1.FATORES AMBIENTAIS	29
3.3.2.2.RELAÇÃO CARBONO/ NITROGÊNIO	31
3.3.2.3.COMPETIÇÃO POR SUBSTRATO	33
3.3.3.SISTEMAS DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO	37
3.3.3.1.SISTEMA ANAMMOX	38
3.3.3.2.SISTEMA SHARON	39
3.3.3.3.SISTEMA BARDENPHO	40
3.3.3.4.FILTROS ANAERÓBIOS PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO	42
3.3.3.5.SISTEMAS COMBINADOS ANAERÓBIO/AERÓBIO	44
4.METODOLOGIA	51
4.1.FILTROS ANAERÓBIOS	54
4.2.FILTRO DE AREIA	57
4.3.ASPECTOS OPERACIONAIS	58
4.4.ESTUDO DA DESNITRIFICAÇÃO	59

4.5.COLETA DE AMOSTRAS E ANÁLISES LABORATORIAIS	63
4.6.AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS	64
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1.ETAPA 1 – AVALIAÇÃO DO FILTRO ANAERÓBIO DESNITRIFICANTE ANTERIORMENTE A APLICAÇÃO DO EFLUENTE NITRIFICADO	65
5.2.ETAPAS 2 A 5 – ESTUDO DA DESNITRIFICAÇÃO	75
5.2.1.RELAÇÃO DQO/NITROGÊNIO NO FAD	101
5.2.2.AVALIAÇÃO DOS SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS	105
6.CONCLUSÕES	109
7.RECOMENDAÇÕES	111
8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

Dedico este trabalho aos meus pais, José e Benedita, aos meus irmãos Nicholas e Nilton, ao meu companheiro Anderson e aos meus amigos de graduação pelo apoio e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força, saúde e fé essenciais para atingir meus objetivos.

Agradeço a meus pais pelo incentivo aos estudos, apoio afetivo e financeiro e pela compreensão em todos os momentos.

Ao meu companheiro Anderson que sempre me apoia nas minhas escolhas e me dá forças para continuar a caminhada.

Aos meus queridos amigos de graduação, Denise, Márcio, Mônica, Thalita e Nani por sempre me sentir especial ao lado deles. As queridas Amanda, Bianca, Gabriela e Lays que tive a oportunidade de compartilhar as angústias e dúvidas desse período mas também compartilhar as conquistas e alegrias nos encontros de corredores e happy hour.

Agradeço ao meu orientador Adriano Luiz Tonetti pela confiança depositada na realização deste trabalho e também pelo precioso conhecimento ensinado.

Agradeço aos técnicos do LABSAN, Lígia Maria Domingues e Fernando Candello pela prontidão e disponibilidade em ajudar no desenvolvimento do trabalho, e ao Enelton Fagnani pelo auxílio nos conhecimentos de química especialmente.

Expresso também meu agradecimento aos alunos de bolsa trabalho e iniciação científica: Aline, Marina, Roberta, Alan, Natália e Eula pelo auxílio nas análises laboratoriais.

Agradeço também a FEC, em especial aos funcionários da secretaria de pós-graduação Eduardo, Diego e Dirce Eugênio que de alguma forma contribuíram em minha formação.

Por fim, agradeço as agências financiadoras. A CAPES pela bolsa de mestrado e ao CNPq pelo auxílio à pesquisa.

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: DISTRIBUIÇÃO DA AMÔNIA NO AMBIENTE AQUÁTICO EM FUNÇÃO DO PH DO MEIO	11
TABELA 2: CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONICAL DO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE PARBOILIZAÇÃO DE ARROZ.	24
TABELA 3. CONCENTRAÇÃO AFLUENTE E EFLUENTE AO FILTRO AERÓBIO E FILTRO ANAERÓBIO.....	30
TABELA 4. DETALHES DOS FILTROS ANAERÓBIOS E MEIO FILTRANTE	45
TABELA 5. DADOS DA EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO DO FILTRO ANAERÓBIO/AERÓBIO CONSTRUÍDO POR NETTO E ZAIAT (2012).....	47
TABELA 6. VALORES MÉDIOS DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL (NT) E NITROGÊNIO AMONICAL (N-NH ₃): ENTRADA (FA) E SAÍDA(BAS)	49
TABELA 7: FASES DE APLICAÇÃO DO EFLUENTE NITRIFICADO E ESGOTO BRUTO NO FAD.....	61
TABELA 8. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DESENVOLVIDAS NA PESQUISA.....	63
TABELA 9. VALORES MÉDIOS DOS PARÂMETROS AVALIADOS DA ETAPA 1.	66
TABELA 10. DQO: COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS DA PRESENTE PESQUISA E CRUZ <i>ET AL.</i> (2013)	73
TABELA 11. CONCENTRAÇÃO DOS COMPOSTOS NITROGENADOS NO AFLUENTE E EFLUENTE DO FILTRO ANAERÓBIO DESNITRIFICANTE	76
TABELA 12. CARGA DE N-NO ₃ -E NT: ENTRADA E SAÍDA DO FAD	80
TABELA 13. CONCENTRAÇÃO (MGL ⁻¹) DE ENTRADA E SAÍDA DE NITROGÊNIO AMONICAL	86
TABELA 14. DQO TEÓRICA E DQO REAL APLICADA PARA DESNITRIFICAÇÃO.....	91
TABELA 15. DQO MÉDIA DE ENTRADA E SAÍDA DO FAD	93
TABELA 16. CONCENTRAÇÃO (MG.L ⁻¹) DE ENTRADA E SAÍDA DE ALCALINIDADE PARCIAL (AP) E TOTAL (AT) NO FAD	97
TABELA 17. ESTIMATIVA DA ALCALINIDADE PRODUZIDA DA REAÇÃO DE DESNITRIFICAÇÃO	98
TABELA 18. RELAÇÃO DQO/NT AFLUENTE AO FAD	101

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. DIAGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES DE AMÔNIA A 25°C11	
FIGURA 2: CICLO SIMPLIFICADO DO NITROGÊNIO, INTERCONVERSÕES QUE OCORREM NO AMBIENTE.....	15
FIGURA 3. ESQUEMA DE FILTRO DE LEITO FIXO CONSTRUÍDO POR NETTO E ZAIAT (2012).	27
FIGURA 4. ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO SISTEMA BARDENPHO.....	40
FIGURA 5. ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DO SISTEMA	51
FIGURA 6. 1 - BOMBA SUBMERSA PARA CAPTAÇÃO DO ESGOTO BRUTO, 2 - COLOCAÇÃO DA BOMBA NO TAMBOR E 3 - COLOCAÇÃO DO TAMBOR COM A BOMBA NO FOSSO DE CAPTAÇÃO.	53
FIGURA 7:VISTA DAS CAIXAS DE ESGOTO BRUTO, DE DISTRIBUIÇÃO DO ESGOTO BRUTO, EFLUENTE ANAERÓBIO E EFLUENTE NITRIFICADO E DOS FILTROS ANAERÓBIOS (FAD, FB2 E FB3).....	54
FIGURA 8:ESQUEMA (A) E VISTA (B) DE UM FILTRO ANAERÓBIO	55
FIGURA 9: 1- CASCAS DE COCO VERDE ESPÉCIE <i>COCOS NUCIFERAE</i> 2 – VISTA SUPERIOR DAS CASCAS DE COCO NO REATOR	55
FIGURA 10. DETALHE DA BOMBA DE APLICAÇÃO DO EFLUENTE ANAERÓBIO NA SUPERFÍCIE DO FILTRO DE AREIA.....	56
FIGURA 11:PLACA DE DISTRIBUIÇÃO DO LÍQUIDO SOBRE A SUPERFÍCIE DOS FILTROS DE AREIA	57
FIGURA 12: ESQUEMA DOS FILTROS DE AREIA.....	57
FIGURA 13:1 - RECIPIENTE DE APLICAÇÃO DO SAL E 2 – VISTA LATERAL DO RECIPIENTE DO SAL E TUBULAÇÃO DE LIGAÇÃO DO RECIPIENTE DO SAL COM A CAIXA DE EFLUENTE ANAERÓBIO.	59
FIGURA 14. ENTRADA DE ESGOTO BRUTO (EB) E EFLUENTE NITRIFICADO (EN) NO FAD.....	60
FIGURA 15:1 - VISTA DA SUPERIOR DA BOMBA PERISTÁLTICA DA MARCA PROVITEC E 2 – BOMBAS PERISTÁLTICAS INSTALADAS	62

FIGURA 16. PH DO ESGOTO BRUTO (EB), EFLUENTE DO FILTRO ANAERÓBIO DESNITRIFICANTE (FAD) E EFLUENTE NITRIFICADO (N) NA ETAPA 1.....	67
FIGURA 17. EFLUENTE DO FILTRO DE AREIA – CONCENTRAÇÃO DE N-NO ₃ - X PH	69
FIGURA 18. GRÁFICO EFLUENTE DO FILTRO DE AREIA - ALCALINIDADE PARCIAL (AP) X CONCENTRAÇÃO DE NITRATO.....	70
FIGURA 19. GRÁFICO TIPO BOX-PLOT DA DQO DO ESGOTO BRUTO (EB), EFLUENTE DOS FILTROS DE AREIA (N) E EFLUENTE DO FAD.....	73
FIGURA 20. SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS EB, N E FAD.....	74
FIGURA 21. TEMPERATURA AMBIENTE AO LONGO DO PERÍODO EXPERIMENTAL	77
FIGURA 22. CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL: ENTRADA E SAÍDA DO FAD	78
FIGURA 23. CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA E SAÍDA DE NITROGÊNIO TOTAL NO FAD	79
FIGURA 24. CARGA DE N-NO ₃ - DE ENTRADA E SAÍDA DO FAD (G.M ⁻³ DIA ⁻¹)84	
FIGURA 25. ENTRADA E SAÍDA DE NITROGÊNIO AMONIACAL NO FAD	87
FIGURA 26. DQO DE ENTRADA E SAÍDA DO FAD	90
FIGURA 27. REMOÇÃO DE DQO E N-NO ₃ - PELO FILTRO ANAERÓBIO DESNITRIFICANTE.....	92
FIGURA 28. GRÁFICO BOX-PLOT DE ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NA SAÍDA DO FAD.....	94
FIGURA 29. ALCALINIDADE PARCIAL (AP) DE ENTRADA E SAÍDA E % DE REMOÇÃO DE N-NITRATO PELO FAD.....	99
FIGURA 30. GRÁFICO TIPO BOX-PLOT DA ALCALINIDADE PARCIAL (AP) NA SAÍDA DO FAD.....	100
FIGURA 31. RELAÇÃO DQO/N-NO ₃ -.....	102
FIGURA 32. SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS SSV: ENTRADA E SAÍDA DO FAD	106

1. INTRODUÇÃO

Desde o início do século XXI até o ano de 2012, o Brasil apresentou grande crescimento econômico que levou ao aumento do número de trabalhadores com carteira assinada e como consequência verificou-se o aumento no poder de compra da população e uma maior facilidade na obtenção de crédito no mercado.

Segundo dados preliminares das contas trimestrais nacionais divulgadas pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE- o Produto Interno Bruto brasileiro cresceu de pouco menos de 2,5 trilhões de reais em 2006 para mais de 4,0 trilhões de reais em 2011.

O risco-País, índice que mede a confiabilidade de investimento nos países emergentes como Brasil e Argentina, teve um de seus menores valores no início de 2013. Apontando para um aumento no investimento de capital estrangeiro em nosso país.

Infelizmente, esses valores somente mensuram o crescimento econômico do país e não refletem seu real nível de desenvolvimento que deve ser encarado como melhoria das condições de vida da população como acesso à saúde, educação e moradia. Direitos garantidos pela constituição brasileira, mas que estão longe de serem alcançados por todos e todas.

A garantia à saúde inclui não somente acesso à hospitais de qualidade, médicos e acesso a medicamentos, que evidenciam uma preocupação com a medicina curativa, mas igualmente assegurar o alcance da população aos serviços de saneamento básico que estão atrelados a medicina preventiva.

O Brasil ainda sofre com doenças de veiculação hídrica como diarreias, dengue, esquistossomose e febre tifoide que acometem principalmente a população sem acesso a saneamento básico.

Em 2011 o IBGE divulgou o Atlas de Saneamento no Brasil, o qual apresenta a situação dos municípios acerca dos serviços de saneamento básico. A abrangência dos

serviços de saneamento é precária principalmente nas regiões Norte e Nordeste com cobertura de rede coletora de esgoto inferior a 20 e 50% respectivamente.

Outrossim, estes valores podem estar superestimados já que o IBGE considera municípios que ofertem algum serviço de saneamento na totalidade de municípios com cobertura de saneamento, ignorando o número de ligações e a abrangência interna do município.

Esta informação destaca que o problema é muito superior ao que os números divulgados conseguem vislumbrar.

Não obstante a precária cobertura do sistema de saneamento nos municípios brasileiros, as estações de tratamento de esgoto existentes atualmente removem somente matéria orgânica, lançando anualmente grandes quantidades de nutrientes, microrganismos e micropoluentes nos corpos receptores.

A importância da remoção de nutrientes do esgoto, principalmente de nitrogênio, reside no fato de ser um problema de saúde pública e de contaminação ambiental. O consumo de águas ricas em nitrogênio na forma de nitrato pode ocasionar a doença conhecida como síndrome do bebê azul (competição do nitrato por oxigênio no sangue), problemas estomacais em adultos e até mesmo câncer, pois o nitrogênio na forma de nitrito combinado à aminas secundárias, podem formar nitroaminas que são produtos considerados carcinogênicos, teratogênicos e mutagênicos segundo BRASIL (2008).

O descarte de efluentes ricos em nitrogênio e fósforo em corpos d'água acarreta um enriquecimento de nutrientes conduzindo a um crescimento excessivo de algas alterando o nível trófico do meio. O estado trófico refere-se a condição nutricional (principalmente devido ao fósforo) de um lago ou reservatório e é descrito em termos da atividade biológica, ou seja, quanto maior a quantidade de nutrientes disponível maior atividade biológica. Diz-se que um lago está eutrofizado quando apresenta elevada quantidade de nutrientes e, por conseguinte excessivo florescimento algal. Esse excesso de algas no meio traz uma série de consequências negativas ao meio em questão como redução da passagem da luz devido a cortina de algas na superfície do corpo d'água. Essa cortina de algas impede que a fotossíntese seja feita pelas plantas do fundo do

corpo d'água e por conseguinte a disponibilização de oxigênio dissolvido no meio fica comprometida, ocorre também alterações do pH e consequentemente a mortandade de peixes e outros organismos.

A região Sudeste do Brasil, principalmente o Estado de São Paulo, utiliza águas de represas como a Billings e Guarapiranga para abastecimento público. Segundo informação da ONG SOS Billings, esta represa foi projetada para geração de energia elétrica, mas em função do elevado crescimento populacional e industrial de São Paulo nas décadas de 50 e 70 do século XX, a mesma foi utilizada para captação de água para abastecimento da região metropolitana de São Paulo ademais, recebeu despejo de esgotos domésticos, industriais e metais potencialmente tóxicos.

Segundo dados do relatório da qualidade das águas superficiais executado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB, em 2012 a represa Billings apresentou dominância de cianobactérias, evidenciando uma piora na qualidade das águas em relação ao ano anterior. As cianobactérias são utilizadas no cálculo do índice de comunidade fitoplanctônica, o qual avalia a dominância dos grandes grupos que compõem o fitoplâncton, a densidade dos organismos e o Índice de Estado Trófico (IET).

A qualidade das águas brutas captadas para abastecimento público depende do uso e ocupação do solo e sofre também variações sazonais de acordo com as estações do ano, conforme explicitado no Manual de Procedimentos de vigilância em saúde ambiental relacionado à qualidade da água para consumo humano do Ministério da Saúde (2006).

As informações supracitadas demonstram a fragilidade de nosso sistema de tratamento de efluentes no que diz respeito à remoção de nutrientes que acabam por contaminar rios, lagos e represas utilizados na captação de água para abastecimento público. E esta contaminação por nitrogênio em especial, acarreta um aumento nos custos de tratamento de água oriunda de corpos d'água eutrofizados para remoção total das algas presentes no mesmo.

Desse modo, a redução da quantidade de nitrogênio despejados nos corpos d'água pode conter os danos ambientais e de saúde pública supracitados. Existem

diversas técnicas de remoção do nitrogênio de efluentes, sendo as mais promissoras do prisma da eficiência e do custo as que exploram as reações do ciclo biológico do nitrogênio. O desafio é adequar a melhor técnica de remoção levando em consideração a concentração de nitrogênio do efluente, clima local, eficiência de remoção requerida para adequado despejo segundo a legislação vigente dentre outros fatores que influenciam na atividade biológica dos organismos atuantes na remoção deste nutriente do efluente.

A desnitrificação ou redução dissimilatória do nitrogênio é uma técnica promissora de remoção de nitrogênio de efluentes comparada com sistemas como ANAMMOX e SHARON que requerem certa minúcia operacional como a concentração do nitrogênio (NH_3 , NO_2^- e NO_3^-) que estes sistemas demandam. Sua operação é relativamente simples pois requer cuidados semelhantes aos de uma digestão anaeróbia como pH, alcalinidade e concentração de ácidos orgânicos voláteis, sendo portanto já previstos nos sistemas anaeróbios convencionais.

Assim sendo, a proposta deste trabalho é a desnitrificação em Filtro Anaeróbio com material suporte de cascas de coco verde. Com aplicação conjunta de efluente nitrificado em filtros de areia e esgoto bruto (fonte de carbono) em proporção crescente de efluente nitrificado e decrescente de esgoto bruto no Filtro Anaeróbio, até atingir iguais proporções. Buscou-se avaliar a melhor proporção de efluente nitrificado e esgoto bruto na remoção da carga nitrogenada e orgânica.

2. OBJETIVO

Estudar a desnitrificação utilizando-se filtros anaeróbios com recheio cascas de coco verde (*Cocos nucifera*).

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a desnitrificação em distintas proporções da combinação de efluente nitrificado oriundo de filtros de areia e esgoto bruto;

Avaliar o efeito da desnitrificação na eficiência do tratamento propiciado pelos filtros anaeróbios.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Todos os organismos necessitam de determinados elementos químicos, os quais atuam como nutrientes, para seu crescimento e funções normais dos componentes celulares. Dentre estes nutrientes, o nitrogênio é utilizado por todos os organismos em alguma forma, pois é parte essencial de aminoácidos que juntos constituem as proteínas (PELCZAR Jr, CHAN e KRIEG, 1996).

Na atmosfera, o nitrogênio está presente em sua forma mais estável (N_2) e em maior proporção - 78% -comparado aos demais gases constituintes deste ambiente, e por esta estabilidade e proporção a atmosfera é o reservatório natural do nitrogênio. Apesar de indispensável ao crescimento dos organismos, a maioria deles não consegue absorver o nitrogênio diretamente da atmosfera, mas somente na forma combinada de sais de amônia, orgânica ou oxidadas.

O transporte do nitrogênio e suas mudanças no estado de oxidação é possível devido à ação de alguns microrganismos a exemplo das bactérias fixadoras de nitrogênio. Segundo Pelczar Jr, Chan e Krieg (1996), estes microrganismos podem utilizar nitrogênio atmosférico para a síntese celular disponibilizando-o para os demais organismos.

A simbiose entre bactérias fixadoras de nitrogênio e gramíneas, como o milho e a cana de açúcar, trouxe ao Brasil grande economia com fertilizantes nitrogenados desde a década de 1960 após estudos da pesquisadora Johanna Döbereiner, pioneira no uso da fixação biológica de nitrogênio no lugar de fertilizantes nitrogenados. Os estudos e a persistência de Johanna Döbereiner no uso de seleção e melhoramento da soja para produção sem adubo nitrogenado, somente aproveitando a simbiose entre as bactérias e as raízes da planta, continuam beneficiando economicamente o Brasil. Na temporada agrícola de 2003/2004 houve economia em torno de US\$ 1,4 bilhão pelo não uso de fertilizantes nitrogenados (RENDEIRO, 2013).

As bactérias do gênero *Nitrossomonas* utilizam amônia como fonte de energia oxidando-a a nitrito e o gênero *Nitrobacter* oxida o nitrito a nitrato, sendo nitrito e nitrato as formas do nitrogênio prontamente disponíveis para plantas.

No meio aquático, o nitrogênio pode ser encontrado nas seguintes formas: a) nitrogênio molecular (N_2); b) sob a forma de nitrogênio orgânico (dissolvido e em suspensão); c) amônia em sua forma livre (NH_3) e ionizada (NH_4^+) dependendo do pH e temperatura do meio (pH >9,5 predominio de NH_3 e pH <9,5 predominio de NH_4^+); d) nitrito (NO_2^-) e e) nitrato (NO_3^-).

3.1. O NITROGÊNIO NO ESGOTO DOMÉSTICO

Em esgotos domésticos brutos, o nitrogênio é encontrado em sua forma orgânica (grupamentos amina, proteínas) e nitrogênio amoniacal, originário da ureia, principal constituinte da urina. Assim a ureia juntamente com as proteínas (as quais possuem 16% de nitrogênio em sua composição) são as principais fontes de nitrogênio deste efluente (VON SPERLING, 2005; METCALF & EDDY, 1991).

A liberação de esgoto doméstico em ambientes aquáticos prejudica a biota local, pois o esgoto contém matéria orgânica e nitrogênio orgânico e amoniacal. Segundo Esrey *et al.* (1998), 1 litro de urina contém 10g de nitrogênio e, sabendo que um homem adulto gera 400 litros de urina ao ano, chega-se a um valor de 4kg de nitrogênio lançado por pessoa anualmente nos esgotos.

Em ambientes com oxigênio dissolvido como lagos e represas, a matéria orgânica e o nitrogênio orgânico e amoniacal serão oxidados. Neste processo respiratório será consumido o oxigênio do meio, as chamadas demanda carbonácea e demanda nitrogenada de oxigênio. Além do consumo de oxigênio, o processo respiratório causa a redução do pH do meio. As consequências destas alterações nos meios aquáticos que recebem esgoto doméstico serão discutidas no próximo item.

3.2. IMPACTOS CAUSADOS PELA LIBERAÇÃO DE COMPOSTOS DE NITROGÊNIO NO AMBIENTE

Exceto o nitrogênio molecular, cada uma das formas do nitrogênio supracitadas causa diferentes impactos no ambiente e saúde humana, dependendo da quantidade e forma de liberação deste elemento no ambiente. Horan (1990) afirma que possivelmente

o exemplo mais conhecido de poluição por descarte de nitrogênio e fósforo no ambiente seja o crescimento excessivo de algas.

Este autor explica que a massa populacional de algas num corpo d'água é regulada pela concentração de nitrogênio e fósforo, ou seja, estes nutrientes são o fator limitante do crescimento de algas no ambiente em questão. Para obtenção de energia, as algas necessitam de luz solar e nutrientes (nitrogênio e fósforo) para síntese celular. Por isso, o excesso destes nutrientes acarreta um grande florescimento de algas o qual é intitulado como eutrofização.

A eutrofização pode desencadear diversos problemas ao corpo d'água como: redução do oxigênio dissolvido à noite pela respiração algal; flutuações do pH da água devido ao consumo de carbonatos e bicarbonatos como fonte de carbono durante o dia para realização de fotossíntese (elevando o pH) e, liberação de CO₂ à noite quando a alga respira (reduzindo o pH) (HORAN, 1990; NUVOLARI *et al.*, 2011).

Além dos problemas acima descritos, a eutrofização acarreta perda da diversidade dos organismos aquáticos. James *et al.* (2005) investigaram a relação entre a concentração de nitrogênio total e nitrogênio na forma de nitrato em 60 lagos do Reino Unido e Polônia e constataram perda na diversidade de macrófitas com o aumento da concentração de nitrogênio. Segundo os autores, em lagos com concentração de N-nitrato de até 2 mgL⁻¹ foram encontradas entre 5 e 15 espécies de macrófitas, em contrapartida lagos cuja concentração de N-nitrato foi igual ou superior a 8 mgL⁻¹, foram encontradas menos de 5 espécies de macrófitas dominantes.

Qiang *et al.* (2013) estudaram os lagos chineses quanto à eutrofização e as consequências desta ao ecossistema aquático, e constataram que um dos mais importantes lagos da China, Taihu, perdeu 74% das espécies de macrófitas entre os anos de 1960 e 1990. Ademais, das 17 espécies restantes em 1990, somente 10 dominavam o lago.

Estes pesquisadores afirmam que uma das razões para a perda na diversidade está ligada ao florescimento de algas que ficam aderidas às folhas das macrófitas, impedindo a fotossíntese da planta. Qiang *et al.* (2013) compararam a biomassa e a taxa

de crescimento das algas que crescem aderidas às macrófitas de duas baías do lago Taihu com diferentes níveis de trofia (Baía de Gonghu – mesotrófica e Baía de Meiliang – eutrófica) e os resultados revelaram que quanto maior o nível trófico, maior a biomassa algal aderida às macrófitas e com isso, maior inibição da fotossíntese pelas macrófitas. A concentração de nitrogênio e fósforo total nas duas baías também foi mensurada e apresentou médias de 0,772 e 0,029 mg.L⁻¹ na baía de Gonghu e 1,935 e 0,108 mg.L⁻¹ na baía de Meiliang.

O processo de alteração no nível de trofia de ambientes aquáticos é natural, porém são demandados milhares de anos para um lago chegar ao último nível de trofia, a hipertrofia. O que vivenciamos atualmente é a eutrofização de lagos e represas em curto espaço de tempo.

Liu e Qiu (2007) em uma revisão de estudos sobre eutrofização de lagos na China e as estratégias de combate, afirmam que entre os anos de 1978 e 1987 a proporção de lagos oligotróficos (primeiro estágio de trofia) caiu de 3,2% para 0,53% e, os lagos eutrofizados aumentaram de 5% para 55%. Estes pesquisadores informam também que a média de concentração de algas aumentou cinco vezes e a concentração de nitrogênio e fósforo aumentou seis e sete vezes no mesmo período.

Até o final de 2005, 42% das cidades chinesas não possuíam sistema de tratamento de efluentes e mais da metade das plantas de tratamento existentes operavam com menos de 30% da capacidade de tratamento (LIU e QIU, 2007). Em contrapartida, entre os anos de 2001 e 2005 a China apresentou crescimento industrial entre 8% e 18% ao ano. Assim, o grande crescimento econômico da China não propiciou o desenvolvimento do saneamento básico do país.

Os impactos apresentados até o momento são ligados ao nitrogênio total e na forma oxidada como nitrato. Na forma de amônia, o nitrogênio também causa grandes impactos ao meio.

No esgoto bruto, a amônia é predominantemente solúvel, pois a ureia é rapidamente hidrolisada e por isso raramente encontrada nesse efluente. Em solução, a amônia pode ser encontrada na forma livre (NH₃) ou ionizada (NH₄⁺) e estas formas são

encontradas no ambiente em função do pH do meio conforme explicitado por von Sperling (2005) e visualizado na Tabela 1 e Figura 1.

Tabela 1: Distribuição da amônia no ambiente aquático em função do pH do meio

pH	Forma da amônia
< 8	Praticamente toda a amônia na forma de NH_4^+
9,5	Aproximadamente 50% NH_3 e 50% NH_4^+
>11	Praticamente toda a amônia na forma de NH_3

Devido à capacidade da amônia livre se difundir pela membrana epitelial das espécies aquáticas, esta é cerca de 100 vezes mais tóxica aos peixes e outros organismos aquáticos em comparação com a amônia ionizada, mesmo em baixas concentrações (SILVA & JARDIM, 2007; VON SPERLING, 2005).

Na Figura 1 encontra-se a distribuição do teor de amônia livre e ionizada na temperatura de 25°C, conforme o pH do meio.

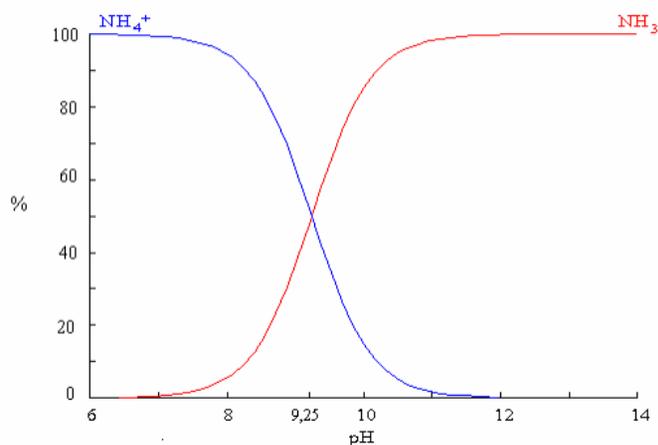


Figura 1. Diagrama da distribuição das espécies de amônia a 25°C

Os peixes têm uma capacidade de excretar a amônia livre por difusão passiva. Porém, altas concentrações de NH_3 no ambiente aquático pode causar redução ou

reversão do gradiente de difusão deste composto do interior dos organismos aquáticos para o exterior, ocasionando um acúmulo de amônia no tecido das guelras e sangue (EPA, 1999).

A temperatura também influencia na distribuição da amônia livre ou ionizada no meio aquático. von Sperling (2005) exemplifica que na temperatura de 25°C a maior parte do nitrogênio está na forma de amônia livre (Figura 1).

A toxicidade da amônia também é alterada pela temperatura uma vez que modifica a permeabilidade da membrana dos organismos aquáticos, a produção endógena da amônia e outros processos fisiológicos (EPA, 1999).

Conforme o relatório de toxicidade da amônia da EPA (1999), em pH elevado a maior parte da amônia está na forma não ionizada e é responsável pela toxicidade do meio porém, quando o pH é reduzido o meio passa a apresentar toxicidade pelo íon amônio que, embora apresente uma toxicidade muito inferior em relação a amônia livre, não é inofensivo.

Ademais, a amônia também consome o oxigênio dissolvido das águas, a chamada demanda bioquímica de oxigênio de segundo estágio, na transformação feita pelas bactérias nitrificantes que oxidam o nitrogênio amoniacal a nitrito e nitrato.

A resolução CONAMA 430/2011 estabeleceu limite de 20 mgL⁻¹ de nitrogênio amoniacal total para lançamento de efluentes mas, este limite não contempla lançamento de esgotos sanitários que inclusive teve retirada a obrigatoriedade de limite de lançamento exigido anteriormente pela resolução CONAMA 357/2005.

Diante desses fatores, verifica-se a negligência legal quanto aos impactos causados pela liberação da amônia no ambiente já que deixou de reivindicar um limite para liberação deste composto químico por esgotos sanitários no ambiente. Em contrapartida, esta alteração legal foi justificada pela não adequação das atuais Estações de Tratamento de Efluentes brasileiras, visto que a maioria delas é incapaz de remover nutrientes.

Outro grande problema causado pelo aporte de nitrogênio em águas utilizadas no abastecimento público, é a presença deste elemento na forma de nitrato (NO_3^-). Nuvolari *et al.* (2011) descrevem que em 1940 descobriu-se que águas com alta porcentagem de nitrato causam meta-hemoglobinemia, uma doença que atinge bebês com menos de seis meses de vida.

Horan (1990) informa que abaixo dessa idade, as crianças não têm o sistema digestório totalmente desenvolvido, apresentando valores de pH em torno de 4,0 na região do estômago, superior ao pH do estômago de um adulto que é 2,0. Essa diferença de pH resulta numa flora intestinal diferente, propiciando o aparecimento de uma bactéria que reduz nitrato a nitrito. A reação de reoxidação de nitrito a nitrato utiliza a hemoglobina como agente oxidante, e esta redução produz meta-hemoglobina a qual não possui a capacidade de se ligar ao oxigênio acarretando a morte do bebê por falta de oxigênio.

Em consequência dos impactos causados pelo descarte de nitrato no meio ambiente, a resolução CONAMA 357/2005 estabelece padrões de lançamento de efluente bem como, os padrões de enquadramento do corpo receptor. Para águas doces, o valor máximo de nitrogênio na forma de nitrato é de 10 mgL^{-1} ou seja, o descarte de efluente neste corpo receptor não pode levá-lo a ultrapassar tal concentração.

As águas subterrâneas também são atingidas pela contaminação por nitrato oriundo principalmente de fertilizantes agrícolas ou de sistemas de disposição de esgoto no solo, que percolam e podem atingir aquíferos. Uma vez neste local, torna-se muito difícil sua remoção. Em solos de alta permeabilidade, a acumulação de nitrato nas águas subterrâneas pode alcançar níveis de $200 \text{ mgN.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ (GALLOWAY *et al.*, 2004; MOTA e VON SPERLING, 2009).

Varnier *et al.* (2010) monitoraram as águas subterrâneas do Sistema aquífero Bauru em poços da área urbana do município de Marília (SP) e foram encontradas concentrações de nitrato acima dos padrões de potabilidade em 18% das amostras alcançando valor máximo de $16,9 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$.

A permeabilidade do solo influencia diretamente na percolação de compostos para o aquífero. Segundo relatório de monitoramento de águas subterrâneas da CETESB, a

permeabilidade do aquífero Bauru é muito variada, pois apresenta valor médio de $0,5 \text{ m dia}^{-1}$ o que multiplicado pela espessura do aquífero fornece valores de transmissividade ou seja, a quantidade de água que pode ser transmitida horizontalmente por toda espessura saturada do aquífero, entre 10 e $100 \text{ m}^2 \text{ dia}^{-1}$.

Até a década de 70 o sistema de esgotamento sanitário das cidades paulistas era feito por fossas ou disposição direta de esgoto *in natura* no solo. Isto contribuiu para a contaminação do solo e conseqüentemente do aquífero por nitrato por se tratar de elemento químico de alta mobilidade. O Plano Nacional de Saneamento, instituído a partir de 1970, estabeleceu os serviços de coleta de esgoto domésticos contudo, o nitrogênio remanescente das fossas e disposição de esgoto *in natura* permanece nas zonas não-saturada e saturada do Sistema aquífero Bauru (VARNIER *et al.*, 2010).

A CETESB efetua o monitoramento das águas subterrâneas do Estado de São Paulo e divulgou um aumento de 128% na concentração de nitrogênio na forma de nitrato no aquífero Bauru, entre os anos de 1992 e 2006. As fontes antrópicas de nitrato são oriundas da aplicação de fertilizantes e insumos nitrogenados, disposição no solo de resíduos agroindustriais, esgotos de fossas sépticas, vazamentos na rede coletora de esgotos bem como, a interferência de rios contaminados na zona de captação dos poços (DIAS e BARBOUR, 2007).

3.3. REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

As técnicas de remoção de nitrogênio de efluentes, com maior sucesso e menor custo, exploram as reações que ocorrem no ciclo bioquímico do nitrogênio conforme Figura 2 (HORAN, 1990):

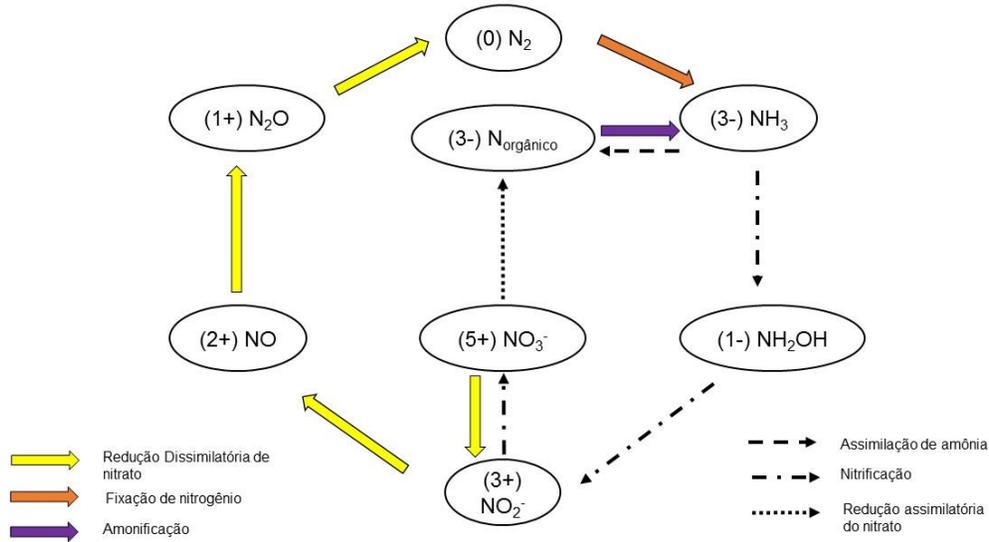


Figura 2: Ciclo simplificado do nitrogênio, interconversões que ocorrem no ambiente

Existem microrganismos que obtêm a energia da oxidação de compostos inorgânicos (como a amônia), os organismos quimiotróficos. Esses organismos utilizam compostos químicos para obtenção de energia e são frequentemente autotróficos, ou seja, utilizam o CO₂ como principal fonte de carbono para a célula (HORAN, 1990; PELCZAR Jr, CHAN E KRIEG, 1996).

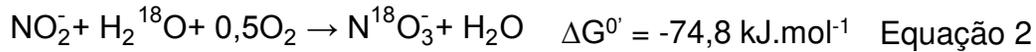
As bactérias nitrificantes são um exemplo de microrganismos quimioautotróficos pois utilizam o dióxido de carbono como fonte de carbono e a energia é suprida por compostos nitrogenados.

A oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrato é realizada por dois grupos de bactérias aeróbias estritas: as *Nitrossomonas* e *Nitrobacter* (HORAN, 1990). O primeiro gênero oxida a amônia a nitrito (NO₂⁻) utilizando oxigênio molecular, conforme a Equação 1.



O nitrito é então oxidado a nitrato pela ação das bactérias do gênero *Nitrobacter*. Segundo Horan (1990), o átomo de oxigênio incorporado no nitrato não deriva do oxigênio molecular como na oxidação da amônia e sim do átomo de oxigênio pertencente à

molécula de água. Esta afirmação foi demonstrada em experimentos em que a água continha radioisótopos de oxigênio (^{18}O) assim, no nitrato sintetizado foi encontrado o isótopo de oxigênio incorporado, verificado na Equação 2:

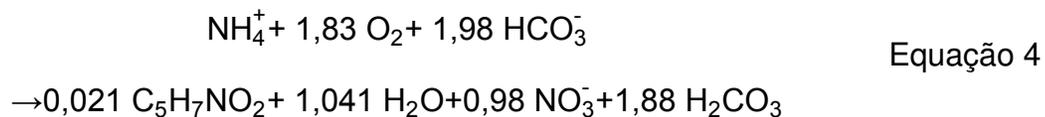


As reações das Equações 1 e 2 são efetuadas por bactérias as quais assimilam dióxido de carbono como fonte de carbono via ciclo de Calvin. A energia requerida nas reações de assimilação do carbono é muito alta, e a oxidação da amônia e do nitrito produz baixa quantidade de energia o que reflete na baixa taxa de crescimento destes organismos. Isso pode reduzir a taxa de oxidação do nitrogênio amoniacal presente no esgoto principalmente quando este se apresenta em altas concentrações (HORAN, 1990).

A reação global de nitrificação é a soma das Equações 1 e 2, conforme mostrado a seguir na Equação 3:



Assumindo uma composição celular bruta de uma bactéria nitrificante típica de $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$, toda a reação de oxidação da amônia, para a síntese de novas bactérias nitrificantes, pode ser representada na Equação 4 (HORAN, 1990).



Conforme verificado nas equações acima, esses organismos exigem a presença de oxigênio dissolvido no meio como receptor final de elétrons em seu processo respiratório.

Para oxidação de 01 mg de nitrogênio amoniacal a nitrito são necessários 3,43 mg de O_2 , já as bactérias do gênero *Nitrobacter* requerem 1,14 mg de oxigênio por mg de nitrito oxidado a nitrato (GRADY JR e LIM, 1980; METCALF & EDDY, 1991). Esta diferença na demanda de oxigênio para nitrificação e nitratação pode comprometer a completa oxidação do nitrogênio amoniacal (Equação 3).

Hanaki, Wantawin e Ohgaki (1990) estudaram os efeitos da baixa concentração de oxigênio dissolvido no meio na nitrificação e constataram que as bactérias oxidantes de nitrito são fortemente inibidas em concentração de oxigênio dissolvido inferiores a $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ enquanto as bactérias oxidantes de amônia não sofrem inibição. Este estudo foi conduzido em escala laboratorial, em temperatura constante de 25°C , utilizando um reator de fluxo misto incubado com bactérias nitrificantes juntamente com um substrato com adequadas quantidades de nutrientes. Carbonato e bicarbonato foram utilizados como fonte de carbono e tamponamento do meio e amônia, para garantir condições ideais para transformação do nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato.

A concentração de oxigênio do meio foi garantida por uma bomba de roletes, com manutenção de OD entre $0,3$ e $0,8 \text{ mgL}^{-1}$ em todo período experimental. Houve acúmulo de nitrito no meio, chegando ao máximo de 60 mgL^{-1} de nitrito, evidenciando uma inibição das bactérias oxidantes de nitrito. O crescimento das bactérias oxidantes de amônia foi duas vezes maior em baixos valores de OD comparado às bactérias que oxidam nitrito, as quais não sofreram alteração no crescimento (HANAKI, WANTAWIN e OHGAKI, 1989).

Guo *et al.* (2009) ratificam a informação acima pois obtiveram uma completa inibição das bactérias oxidantes de nitrito quando a aeração foi mantida entre $0,4$ e $0,8 \text{ mgL}^{-1}$ de OD. Estes pesquisadores incubaram dois reatores de 10 litros cada com 2 litros de lodo obtido de um tanque de clarificação, operado com baixas concentrações de OD. Um dos reatores foi operado com altas concentrações de OD (média de 3 mgL^{-1}) e o outro foi operado com baixas concentrações de OD (entre $0,4$ e $0,8 \text{ mgL}^{-1}$) e ambos receberam esgoto bruto cuja concentração de nitrogênio amoniacal foi entre $46,8$ e $75,6 \text{ mgL}^{-1}$ e DQO de 160 a 320 mgL^{-1} .

Após 240 minutos de operação, a concentração de N-nitrito atingiu valores acima de 20 mgL^{-1} em ambos os reatores porém, o N-nitrato apresentou valores próximos a zero no reator com baixa aeração e no reator com aeração média de 3 mgL^{-1} , a concentração de N-nitrato foi em torno de 2 mgL^{-1} (GIO *et al.*, 2009).

O acúmulo de nitrito no meio é almejado em alguns sistemas de remoção de nitrogênio como SHARON e ANAMMOX. O detalhamento e discussão sobre estes sistemas serão vistos adiante.

3.3.1. DESNITRIFICAÇÃO

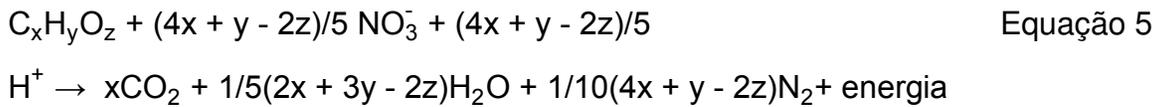
A remoção do nitrogênio via desnitrificação (redução de óxidos de nitrogênio a N_2) é possível pela oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito e em seguida a redução do nitrito a nitrogênio gás. Ademais, também é possível a completa nitrificação do efluente, ou seja, o nitrato como produto final da oxidação do nitrogênio amoniacal e finalmente a remoção do nitrato por meio da redução do mesmo a nitrogênio gasoso.

A desnitrificação requer a presença de nitrito ou nitrato, um doador de elétron e ausência de oxigênio dissolvido num ambiente com microrganismos ativos (HANAKI e POLPRASET, 1989). A matéria orgânica contida no efluente desempenha o papel de redutor, o que traz uma economia em comparação ao uso de metanol ou acetato como fontes de elétrons.

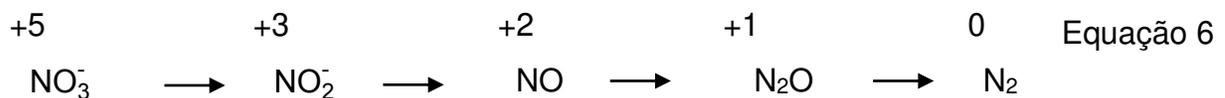
Salienta-se que não existe uma biota específica para reduzir o nitrato. O que ocorre é a utilização do nitrato como receptor final de elétrons por bactérias facultativas, quando este é a fonte energética mais favorável no ambiente. O uso do nitrato como receptor de elétrons dependerá portanto, da presença ou ausência de compostos com maior energia livre associada. O receptor de elétrons com maior energia associada é o O_2 , em seguida o NO_3^- seguido pelo SO_4^{2-} . A energia livre associada é dada pela subtração do valor energético dos produtos do valor energético dos reagentes. Um valor negativo indica que os produtos contêm menor energia associada comparado aos reagentes e essa energia liberada é utilizada pelas bactérias em seu metabolismo.

Deste modo, para que a redução do nitrato a N_2 ocorra é necessário um ambiente sem oxigênio dissolvido no meio para garantir que o nitrato seja utilizado como receptor de elétrons no lugar do oxigênio.

Tomando o material orgânico como a fórmula geral estrutural $C_xH_yO_z$, na Equação 5 é apresentada a reação de desnitrificação (MOTA E VON SPERLING, 2009).



Este processo é conduzido por uma variedade de bactérias como as *Alcaligenes*, *Achromobacter*, *Micrococcus* e *Pseudomonas*, porém nem todos estes gêneros são capazes de completar a redução para N₂. Uma variedade de produtos gasosos pode ser produzida conforme Equação 6, a qual demonstra o estado redox do nitrogênio após ação das bactérias desnitrificantes (HORAN, 1990).



A reação de desnitrificação via nitrato ocorre conforme Equação 5. Destaca-se a economia energética em relação a processos como Bardenpho (sistema de remoção de nitrogênio composto de 4 reatores sequenciais, 2 aeróbios e 2 ambientes anóxicos intercalados), tendo em vista a prescindível aeração, pois há liberação de oxigênio no meio, bem como o consumo de íons H⁺ o qual indica uma economia da alcalinidade e consequente aumento da capacidade de neutralização de ácidos (VON SPERLING, 1996). Em média em torno de 3,57 g de alcalinidade como CaCO₃ é produzido por 01 g de N-NO₃⁻ consumido segundo Metcalf & Eddy (1991).



Diante das informações acima, o parâmetro alcalinidade pode ser utilizado para averiguação da ocorrência da desnitrificação visto que o consumo de íons H⁺ na reação de desnitrificação acarreta um aumento da alcalinidade.

Von Sperling (1996) alerta que a maior parte das reações que ocorrem no tratamento de esgotos são lentas, e o conhecimento da cinética destas reações é importante para o tratamento adequado.

A cinética de crescimento das bactérias desnitrificantes pode ser descrita similarmente a cinética de crescimento das bactérias aeróbias heterotróficas, ou seja, a taxa de utilização do substrato também é controlada pela concentração do substrato solúvel, com a diferença que o receptor final de elétron será o nitrato no lugar do oxigênio.

Nesta perspectiva, o nitrato desempenha o mesmo papel do oxigênio na cinética das reações bioquímicas, portanto a taxa de utilização do nitrato ou taxa de desnitrificação é proporcional a taxa de utilização do substrato (Metcalf & Eddy, 1991). A Equação 8 demonstra a informação acima.

$$r_{su} = -k \frac{XS\dot{\eta}}{K_S + S} \quad \text{Equação 8}$$

Sendo:

r_{su} = Taxa de alteração da concentração do substrato ou taxa de reação
($\text{gm}^{-3}\text{d}^{-1}$)

k = taxa específica máxima de utilização do substrato
(g substrato/gmicroorganismos por dia)

X = concentração de biomassa no reator (gm^{-3})

K_s = constante de saturação (concentração do substrato quando $k = \frac{k}{2}$ dado em gm^{-3})

S = concentração do substrato limitante em solução (gm^{-3})

$\dot{\eta}$ = fração de bactérias desnitrificantes na biomassa (g SSV)

Segundo Metcalf & Eddy (1991), quando o nitrato é utilizado no lugar do oxigênio como receptor final de elétrons, a taxa específica máxima de utilização do substrato (k) deve ser menor que a taxa específica máxima quando o oxigênio é utilizado. Os aludidos autores também destacam que os valores de k utilizados na Equação 8 são os mesmos para o oxigênio como receptor de elétrons e, algum efeito cinético inferior é incorporado em termos de $\dot{\eta}$.

Como a desnitrificação ocorre em ambiente anóxico (ausência de oxigênio molecular e presença de nitrato), a concentração de oxigênio dissolvido no meio pode inibir a desnitrificação devido a inibição da enzima de redução de nitrato (Metcalf & Eddy,

1991). Essa inibição ocorre também devido a energia livre associada do oxigênio ser superior a energia livre associada do nitrato, fazendo com que o O₂ e não o nitrato seja utilizado como receptor de elétrons.

A Equação 9 apresenta a influência do oxigênio dissolvido na taxa global de desnitrificação.

$$U'_{DN} = U_{DN} \times 1,09^{(T-20)} \times (1-OD) \quad \text{Equação 9}$$

Sendo:

U'_{DN} = a taxa global de desnitrificação

U_{DN} = a taxa específica de desnitrificação, mg N-NO₃⁻ por mg SSV.d⁻¹

T = temperatura do efluente em °C

OD = oxigênio dissolvido no meio líquido (mgL⁻¹)

Segundo a Equação 9, a taxa de desnitrificação decresce linearmente a zero quando a concentração de oxigênio dissolvido atinge 1,0 mgL⁻¹ (METCALF & EDDY, 1991). Skerman e MacRae (1957) e Terai e Mori (1975) citados por Metcalf & Eddy (1991) encontraram uma inibição das bactérias desnitrificantes do gênero *Pseudomonas* numa concentração de oxigênio dissolvido de 0,2 mgL⁻¹.

Utilizando sistema simplificado composto por 4 filtros anaeróbios seguidos por 4 filtros de areia e 4 filtros de pedra britada, estes últimos funcionando como reatores desnitrificante, Tonetti *et al.* (2013) não atingiram a remoção do nitrogênio oxidado a nitrato pelos reatores desnitrificante devido a inadequação do ambiente quanto ao oxigênio dissolvido no meio apresentar a média superior a 4,0 mgL⁻¹. Os aludidos pesquisadores utilizaram como fonte de carbono efluente de filtros anaeróbios e obtiveram uma concentração média de N-NO₃⁻ na saída dos reatores desnitrificantes de 21,4; 34,1; 50,8 e 51,7 mg.L⁻¹ cuja entrada de N-NO₃⁻ foi de 57,1; 50,7; 56,5 e 45,2 respectivamente.

Metcalf & Eddy (1991) e Rustrian *et al.*(1996) informam que a redução do nitrato no efluente pode ser assimilatória, quando o nitrato é reduzido a nitrito e em seguida a

amônia para síntese celular e, a dissimilatória ocorre quando o nitrogênio na forma de nitrato é reduzido a nitrogênio gás, resultando num efluente desnitrificado.

Dado que o nitrogênio é um nutriente, este será utilizado pelos microrganismos presentes no processo de tratamento por redução assimilatória do nitrato para incorporação à biomassa. Brock *et al.* (1997) afirmam que quando o NO_3^- é reduzido para uso como nutriente, diz-se que o nitrogênio é assimilado num processo chamado de metabolismo assimilatório. Entretanto, uma porção do nitrogênio amoniacal incorporado retornará ao meio devido à morte e lise celular (METCALF & EDDY, 1991).

Metcalf & Eddy (1991) e Akunna *et al.* (1992) afirmam que a redução assimilatória ocorre comumente em ambientes onde a única fonte de nitrogênio é o nitrato, sendo conduzida por algumas bactérias facultativas, plantas, fungos e algas. Já a redução dissimilatória do nitrogênio, o nitrato é utilizado no lugar do oxigênio no processo respiratório num ambiente anaeróbio.

As reduções assimilatória e dissimilatória possuem grandes diferenças visto que, na primeira apenas a quantidade necessária de nitrato é reduzida para satisfazer as necessidades nutricionais do microrganismo. Já no metabolismo dissimilatório, uma grande quantidade de receptores de elétrons é reduzida, objetivando obtenção de energia, e o produto (N_2) é excretado no meio (BROCK *et al.*, 1997).

Desta forma, em um ambiente contendo nitrogênio amoniacal e nitrato as bactérias irão utilizar o nitrogênio amoniacal para sua síntese, e o nitrato será utilizado para obtenção de energia no processo respiratório.

Em pesquisa para avaliar a influência da relação $\text{DQO}/\text{N}-\text{NO}_2^-$ e $\text{DQO}/\text{N}-\text{NO}_3^-$ na desnitrificação em reator anaeróbio de fluxo contínuo e mistura completa, Akunna *et al.* (1992) descreveram que na relação $\text{DQO}/\text{N}-\text{NO}_2^-$ e $\text{DQO}/\text{N}-\text{NO}_3^-$ de 106 (correspondente a concentração de 50 mgL^{-1} de nitrogênio nitrito como para nitrogênio nitrato e DQO de 5318 mgL^{-1}) a redução assimilatória foi predominante. Estes pesquisadores utilizaram três reatores em escala de bancada, alimentados com esgoto sintético em igual concentração de DQO apenas variando a concentração de nitrito e nitrato. Um reator recebeu apenas esgoto sintético (utilizado como branco), outro reator foi carregado com

o esgoto e nitrito e o terceiro com esgoto e nitrato (sendo que a concentração de nitrito e nitrato adicionada aos respectivos reatores foram as mesmas representando assim igual relação DQO/nitrogênio oxidado).

No reator alimentado com nitrito, a formação de amônia foi mais alta em todas as relações DQO/N-NO₂⁻ comparado à formação de amônia no reator alimentado com nitrato, sugerindo uma afinidade maior das bactérias formadoras de amônia por nitrito. Na relação DQO/N-NO_x de 2,13 (2500 mgL⁻¹ de nitrogênio na forma de nitrito ou nitrato) o efluente possuía altas concentrações de N-NO_x indicando atividade inibitória causada pela alta concentração de N-NO_x afluente (AKUNNA *et al.*, 1992).

Rustrian *et al.* (1996) também encontraram resultados convergentes com os valores acima apresentados ao estudarem a influência da relação DQO/N-NO₃⁻ na desnitrificação em reator acidogênico, operado com tempo de detenção hidráulica de 12,5 horas. Nas relações DQO/N-NO₃⁻ de 361, 220 e 130 (correspondente a concentração de 0,104; 0,169 e 0,283gL⁻¹ de KNO₃ respectivamente e DQO fixa de 5,22 gL⁻¹ de esgoto sintético) a redução de nitrato para amônia foi dominante.

Segundo Isoldi *et al.* (2005) a redução assimilativa ou amonificação (redução do nitrato para amônia) pode ser suprimida quando a alimentação de esgoto bruto e efluente nitrificado em um reator desnitrificante for feita separadamente, inibindo assim a formação de bactérias facultativas formadoras de amônia e bactérias anaeróbias.

Akunna *et al.* (1993b) afirmam que em ambiente anaeróbio, as bactérias formadoras de amônia são abundantes e a redução do nitrato resultaria na conversão no nitrogênio (assimilação) diversamente à liberação de N₂ da redução via desnitrificação.

Isoldi *et al.* (2005) estudaram a desnitrificação de efluente nitrificado oriundo da parboilização de arroz. O estudo foi feito utilizando reator UASB com a introdução do efluente nitrificado na zona de decantação do reator anaeróbio, local onde ocorreu a desnitrificação. Este procedimento reduz as chances do nitrato ser reduzido à amônia pois a zona de maior concentração de bactérias anaeróbias e facultativas formadoras de amônia encontra-se na alimentação do reator, local onde ocorre a degradação da matéria orgânica.

Os pesquisadores acima consideraram a ausência de redução assimilativa no reator UASB uma vez que a concentração de nitrogênio amoniacal efluente ao reator foi inferior à concentração afluente ao mesmo, conforme dados demonstrados na Tabela 2.

Tabela 2: Concentração de nitrogênio amoniacal do tratamento de efluente de parboilização de arroz.

Reator UASB (mgL ⁻¹ N-NH ₃)		Reator aeróbio (mgL ⁻¹ N-NH ₃)	
Entrada	Saída	Entrada	Saída
70,3	49,6	49,6	7,3

Fonte: Adaptado de Isoldi *et al.* (2005)

O sistema acima mencionado foi concebido em escala de bancada e alcançou uma eficiência de remoção de matéria orgânica de 84% (DQO afluente de 1673 mgL⁻¹ e DQO efluente do reator aeróbio de 223,9 mgL⁻¹); remoção de NTK de 83% (concentração afluente e efluente de 140,3 e 24,6mgL⁻¹ respectivamente), demonstrando ser adequado para remoção simultânea de DQO e NTK do efluente de parboilização de arroz.

Akunna *et al.* (1993b) informam que a desnitrificação ocorre na preferência da redução do nitrato para amônia em ambiente contendo compostos orgânicos não-fermentáveis, como os ácidos produzidos na fase de acidogênese da digestão anaeróbia. Estes pesquisadores incubaram um lodo de reator anaeróbio em quatro garrafas de 300 mL, adicionando diferentes relações DQO/N-NO₃⁻ em três garrafas, 15,7; 7,8 e 3,9 correspondentes a 156, 312 e 635 mgL⁻¹ N-NO₃⁻) e uma garrafa foi utilizada como branco (sem adição de nitrato). O experimento durou 10 dias e foi verificado que a produção de amônia foi maior no início do experimento na relação DQO/N-NO₃⁻ de 15,7 em que a concentração de amônia atingiu concentração de 20 mgL⁻¹ após 72 horas de experimento em seguida a concentração ficou estável neste valor.

Após 24 horas de experimento a redução do nitrato foi acompanhada do consumo de ácido acético do meio, e foi observado que a taxa de consumo de ácido foi maior que a taxa de produção em todas as relações estudadas. Os pesquisadores também observaram que a redução da produção de amônia e o domínio da atividade

desnitrificante ocorreram na fase em que havia pequena quantidade de glucose (utilizada como fonte de carbono) e alta concentração de ácido acético.

A taxa de desnitrificação alcançou média de 27,8 mg de Nitrogênio por cada 01 gSSV⁻¹h⁻¹ quando o substrato de carbono era o ácido acético porém, na fase em que o substrato de carbono era glucose, a taxa de desnitrificação obtida em média foi de 10,1 mg Nitrogênio para cada 01 gSSV⁻¹h⁻¹, demonstrando que a redução assimilativa ocorre preferencialmente na presença de compostos fermentáveis de carbono como a glucose (AKUNNA *et al.*, 1993b).

Acredita-se que a desnitrificação ocorre na preferência da produção de metano enquanto nitrato e nitrito estão disponíveis (HANAOKI e POLPRASET, 1989). Hendriksen e Ahring (1995) corroboram com essa afirmação mencionando que a reação global da redução de nitrato e nitrito produz mais energia que a reação de produção de metano, o que provoca a prevalência das bactérias desnitrificantes no ambiente na presença de nitrato e nitrito.

Huang *et al.* (2007) encontraram uma relação de 0,3mg de SSV das bactérias desnitrificantes a cada mg de DQO removida e 0,05mg de SSV de *Arqueas metanogênicas* por mg de DQO removida.

Estudando a simultânea desnitrificação e metanogênese num reator de cultura co-imobilizada em gel, alimentadas com uma solução preparada contendo nitrato de potássio e metanol numa relação carbono/nitrogênio entre 5,2 e 6, Lin e Chen (1994) quantificaram a colônia de bactérias desnitrificantes e metanogênicas. Após o reator atingir estabilidade na produção de metano e remoção de nitrato, as bactérias desnitrificantes foram incubadas em concentração inicial de 10, 15 e 20 mgSSVL⁻¹ e mantido constante a concentração de *Arqueas metanogênicas* em 9 mg SSVL⁻¹.

Após 10 horas de experimento, na concentração de 20 mg SSVL⁻¹ de bactérias desnitrificantes, os óxidos de nitrogênio (com concentração de entrada de 100 mgN-NO₃⁻L⁻¹) foram rapidamente reduzidos e a produção de metano teve início. Nas demais concentrações (10 e 15 mg SSVL⁻¹) a produção de metano teve início em 30 e 14 horas respectivamente.

Quando incubado valor maior de biomassa metanogênica (6, 9 e 12 mg SSVL⁻¹) e mantida a concentração de bactérias desnitrificantes em 15 mgSSVL⁻¹, não houve alteração significativa na redução dos óxidos de nitrogênio mas houve um aumento na taxa de produção de metano. Quando a concentração de *Arqueas metanogênicas* passou de 6 para 12 mg SSVL⁻¹, a produção de metano passou de 10,4 para 19,3 µlCH₄ por mililitros de gel por hora.

Observando-se os resultados da pesquisa acima conclui-se que em ambiente anóxico, a desnitrificação ocorre em primeiro lugar e quando estabilizada, inicia-se a produção de metano, ratificando as informações divulgadas por Hendriksen e Ahring (1995) e Hanaki e Polpraset (1989) quanto a preferência da desnitrificação em relação à produção de metano.

Para uma adequada desnitrificação via nitrato, a nitrificação deve ocorrer de forma a gerar um efluente com satisfatória concentração de N-NO₃⁻, conforme demonstrado por Netto e Zaiat (2012). Estes pesquisadores utilizaram um filtro com zonas anaeróbia/aeróbia dividido em 3 seções: 1^a seção com material suporte de argila expandida, utilizada para promover maior adesão das bactérias acidogênicas (anaeróbia), 2^a(anóxica) e 3^a(aeróbia)seções com espuma de poliuretano como material suporte. Um esquema simplificado do reator pode ser visto na Figura 3.

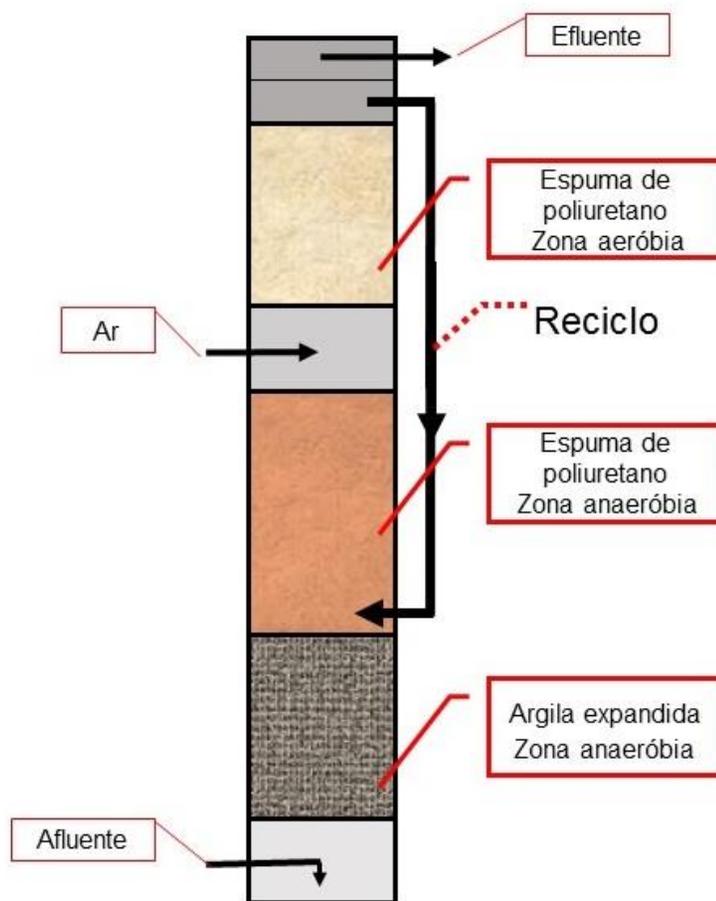


Figura 3. Esquema de filtro de leito fixo construído por Netto e Zaiat (2012).

Fonte: adaptado de Netto e Zaiat (2012)

O esgoto bruto adentrava o reator em fluxo ascendente pela seção de argila expandida onde se removia parte da matéria orgânica, a seção aeróbia utilizada para nitrificar o efluente e, a segunda seção foi utilizada para remover o $N-NO_3^-$ com a recirculação do efluente da seção 3 para seção 2.

A eficiência de remoção de nitrogênio total foi de 55% com a razão de recirculação do efluente nitrificado de $r = 3,0$ cuja concentração afluente de nitrogênio total foi de $43 \pm 11 \text{ mgL}^{-1}$ e saída de $20 \pm 8 \text{ mgL}^{-1}$. A conversão do $N-NO_3^-$ em N_2 foi prejudicada por problemas hidrodinâmicos na nitrificação do efluente na seção aeróbia. Netto e Zaiat (2012) explicam que a seção aeróbia deveria ter se comportado como mistura completa, mas possivelmente ocorreram curtos-circuitos criando caminhos preferenciais do efluente

dificultando a completa transformação do nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato. Outra possível causa da baixa conversão de N-NH_4^+ em N-NO_3^- foi a aeração da seção visto que a concentração média de oxigênio dissolvido do efluente da seção aeróbia foi inferior a $2,5 \text{ mgL}^{-1}$ com valores entre 0,33 e 3,1 mg de oxigênio dissolvido por litro de efluente.

Hanaki *et al.* (1990) constataram que as bactérias que oxidam o nitrito a nitrato são fortemente limitadas em concentração de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ OD e portanto ocorre uma acumulação de nitrito no meio.

Uma alternativa proposta por Park *et al.* (2010) foi um atalho na remoção de nitrogênio por meio da supressão das bactérias oxidantes de nitrito, garantida pela baixa concentração de OD e controle da alcalinidade.

An *et al.* (2007) estudaram a desnitrificação por meio da redução do nitrito utilizando reator UASB e biorreator de membranas MBR em escala de bancada. Com concentrações afluente de carbono orgânico total e N-NH_4^+ de 150 mgL^{-1} e 30 mgL^{-1} , respectivamente, estes autores alcançaram uma eficiência de remoção de nitrogênio de 82% e remoção de carbono orgânico total de 98% tratando um efluente sintético.

A concentração de oxigênio dissolvido no efluente no biorreator MBR foi entre 3,0 a $4,0 \text{ mgL}^{-1}$. Esta concentração é contrária à concentração indicada por outros pesquisadores para suprimir a oxidação do nitrito. Entretanto, uma explicação dada pelos autores da aludida pesquisa é a intermitência da oxigenação recebida pelas bactérias nitrificantes devido a recirculação do efluente do reator aeróbio para o reator anaeróbio.

An *et al.* (2007) relatam a economia de carbono comparado ao processo de desnitrificação via nitrato, bem como economia de oxigênio dissolvido para transformação do nitrito a nitrato pelas bactérias do gênero *Nitrobacter*.

Este procedimento acarreta uma economia de oxigênio. Todavia, Park *et al.* (2010) alertam para a supressão das bactérias oxidadoras de amônia em baixa concentração de oxigênio dissolvido. Estudando os fatores que influenciam no atalho da desnitrificação (nitrito para nitrogênio gás), os referidos pesquisadores revelaram que a concentração de

01 mg O₂L⁻¹ conduz ao atalho na desnitrificação porém, numa concentração de 02 mg O₂L⁻¹ ocorre a tradicional oxidação do nitrito a nitrato.

Conforme se verifica, este atalho na desnitrificação requer um controle operacional rígido de parâmetros oscilatórios numa estação de tratamento de esgoto em escala real, o que praticamente inviabiliza o uso destas tecnologias numa ETE de grandes proporções.

3.3.2. FATORES QUE INFLUENCIAM NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

Para uma adequada remoção do nitrogênio em efluentes, vários fatores devem ser considerados por influenciarem no processo global como: alcalinidade e pH, para uma adequada nitrificação do efluente; relação de receptor e doador de elétrons; produtos intermediários da redução dissimilatória (óxidos de nitrogênio). Esses fatores controlam os processos metabólicos bacterianos e por isso têm grande importância na correta desnitrificação.

3.3.2.1. FATORES AMBIENTAIS

Conforme explicitado anteriormente por Netto e Zaiat (2012), para uma adequada desnitrificação, o afluente deve alcançar uma completa nitrificação (nitrogênio na forma de nitrato) para posterior redução do nitrato presente no mesmo. Neste sentido, tratamos aqui dos fatores ambientais que influenciam no sistema global, nitrificação e desnitrificação.

Além do consumo de oxigênio livre do meio designado como demanda nitrogenada, as reações de oxidação do nitrogênio do esgoto (nitrogênio orgânico e amoniacal) consomem a alcalinidade do meio tendo em vista que nesta reação ocorre a liberação de íons H⁺ podendo causar a redução do pH. Em baixo valor de pH, as bactérias redutoras de nitrato podem ser prejudicadas uma vez que esse grupo bacteriano tem seu pH ótimo de metabolismo em torno da neutralidade.

A liberação de 1 mol do íon H⁺ acarreta o consumo de 1/2 mol de CaCO₃(correspondente a 50 g de alcalinidade CaCO₃). Aplicando esta informação na Equação 3, verifica-se que há o consumo de 7,14mg de CaCO₃por mg de nitrogênio amoniacal oxidado a nitrato.

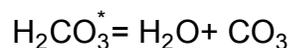
Em sistemas anaeróbios/aeróbios de tratamento, pode ser necessário a adição de um composto que aumente a capacidade alcalinizado meio e promova uma completa nitrificação do efluente bem como, a adequação do pH efluente quanto à legislação (CONAMA 357; CONAMA 430). Tonetti *et al.* (2013) em pesquisa para avaliação da eficiência de remoção de DQO e nitrogênio do tratamento combinado anaeróbio/aeróbio, obteve valores de pH do efluente aeróbio inferiores a 4,0. Após adição de 100 mL de uma solução de carbonato de sódio com concentração de 120 gL⁻¹ durante a aplicação do afluente anaeróbio (volume de 39,3 L por aplicação) na superfície dos filtros de areia, o pH do efluente aeróbio atingiu valores entre 6,5 e 8,0.

Os valores de pH obtidos por Tonetti *et al.* (2008) após aplicação da solução de carbonato de sódio são adequados ao metabolismo das bactérias desnitrificantes que segundo Metcalf & Eddy (1991) tem seu pH ótimo para desnitrificação entre 7,0 e 8,0.

Chen e Lin (1993) avaliaram a cultura mista de bactérias desnitrificantes e de arqueas metanogênicas no lodo aclimatado e concluíram que o pH ótimo para ambas culturas é 7,0 e temperatura de 30°C.

A redução do pH está diretamente ligada à perda de alcalinidade pelo sistema, tendo em vista que a alcalinidade indica a capacidade de tamponamento do líquido ou seja, a aptidão do líquido para evitar alterações no pH. A relação entre a alcalinidade e pH pode ser verificada pela Equação 10.

$$\text{pH} = \text{pK}_1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad \text{Equação 10}$$



Sendo:

$$\text{pK}_1 = \log (1/\text{K}_1)$$

K_1 = constante de ionização aparente ($4,45 \times 10^{-7}$, a 25°C), que relaciona-se com todo o CO₂ dissolvido no líquido.

Anh *et al.* (2007) em pesquisa para remoção simultânea de compostos orgânicos e nitrogenados de efluente sintético, constataram que a eficiência de remoção de matéria

orgânica do filtro anaeróbio caiu de 98 para 82% quando a alcalinidade baixou de 4000 para 3000 mgL⁻¹ entre o 40º e o 64º dia de operação. A queda na alcalinidade ocorreu numa faixa de concentração de DQO afluente entre 9750 - 11250 mgL⁻¹ e N-NH₄⁺ entre 300 – 450 mgL⁻¹. O sistema utilizado constitui-se de filtro anaeróbio preenchido com meio cerâmico como material suporte e biorreator em membranas (ambos com pouco mais de 6 litros). Os pesquisadores afirmaram que apesar da alcalinidade ser insuficiente, o efluente produzido no biorreator de membrana ficou bem estável e a alcalinidade subiu novamente para 4000 mgL⁻¹ após 65 dias de operação, propiciando uma recuperação na eficiência de remoção de compostos orgânicos.

Utilizando um filtro anaeróbio em escala de bancada com volume total de 6,8 litros, dividido em 3 seções (anaeróbia, anaeróbia/anóxica e aeróbia) Netto e Zaiat (2012) conseguiram uma recuperação na alcalinidade do sistema devido à recirculação do efluente da seção aeróbia para a seção anaeróbia onde ocorria a remoção do nitrogênio. O filtro foi construído para avaliação da remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogênio com a recirculação do efluente nitrificado na seção aeróbia para a seção anaeróbia/anóxica. Na razão de recirculação de 1,5, o efluente nitrificado consumiu 178 mgL⁻¹ de CaCO₃ e após ingresso na seção anaeróbia/anóxica, a alcalinidade CaCO₃ efluente foi de 185 mgL⁻¹ ou seja, houve um ganho de 7 mgL⁻¹ na alcalinidade do efluente sem adição de nenhum composto.

Um sistema combinado filtro anaeróbio/biofiltro aerado submerso (FA/BAS) com recirculação do efluente operado por Lopes (2013), mostrou-se robusto na manutenção do pH do meio e eficiência de remoção de matéria orgânica de esgoto bruto sem adição de composto alcalino. O sistema foi operado com 5 diferentes razões de recirculação e todas apresentaram manutenção do pH na neutralidade.

O sistema FA/BAS conservou pH na faixa de 7,0 mesmo com a redução da alcalinidade, cujo menor valor foi obtido na razão de recirculação de 4,0 com alcalinidade parcial de 74,7 ± 26,9 mgL⁻¹ e alcalinidade total de 102,2 ± 34,6 mgL⁻¹. Ademais, o sistema FA/BAS apresentou um balanço positivo entre a alcalinidade de entrada (alcalinidade do

esgoto bruto) e alcalinidade de saída do filtro anaeróbio em todas as etapas de recirculação (LOPES, 2013).

A composição do esgoto bruto vai influenciar na capacidade de tamponamento do reator. A digestão do acetato de sódio por exemplo, pode levar a formação de bicarbonato de sódio. Já um esgoto com grande quantidade carboidratos não gerará alcalinidade ao meio e como a síntese bacteriana é elevada na degradação destes compostos, pode ocorrer redução dos valores de alcalinidade do meio caso o bicarbonato de amônia (combinação do ácido carbônico e amônia) seja utilizado como fonte de nitrogênio na síntese celular.

A temperatura também é um parâmetro que influencia nas atividades metabólicas das bactérias que fazem a transformação dos compostos orgânicos e nitrogenados do esgoto. Os microrganismos não controlam a própria temperatura, portanto a temperatura externa determina a temperatura interna.

Com a finalidade de avaliar a interferência ambiental da temperatura em clima temperado no tratamento de esgoto bruto, Agrawal *et al.* (1997) utilizaram um reator UASB seguido por um filtro aeróbio e um filtro anaeróbio, ambos preenchidos com cubos de espuma penduradas por fios de nylon® (material suporte). O objetivo principal foi avaliar a influência da temperatura na remoção de DQO e nitrogênio de um esgoto bruto.

O sistema foi concebido em escala de bancada com volume do reator UASB de 47,1 litros, filtro aeróbio possuindo 3 compartimentos separados, com 2 metros de altura cada e material suporte aderido a uma manta de tecido comportando 120 cubos de espuma de 1,5 cm cada. Por último, o filtro anaeróbio com capacidade para tratar 770 mL de efluente com 28% deste volume preenchido por esponjas cortadas em quadrados de 1,5 cm.

O reator UASB recebia esgoto bruto com concentração de DQO na faixa de 300 a 600 mgL⁻¹ e na saída a concentração permaneceu com valores abaixo de 150 mgL⁻¹ em todo o período experimental. O filtro aeróbio foi concebido para nitrificação do nitrogênio total presente no esgoto bruto e remoção da DQO remanescente, e o filtro anaeróbio teve a função de desnitrificar o efluente do filtro aeróbio. Na Tabela 3 estão apresentados os

resultados obtidos após aplicação de 30 Ld^{-1} de efluente do reator UASB no sistema filtro aeróbio/filtro anaeróbio no período de inverno e, 60 Ld^{-1} no verão.

Tabela 3. Concentração afluente e efluente ao filtro aeróbio e filtro anaeróbio

	Filtro aeróbio				Filtro anaeróbio	
	DQO Alimentação*	DQO Saída*	N-NH ₄ Alimentação*	N-NH ₄ Saída*	N-NO ₃ ⁻ Alimentação*	N-NO ₃ ⁻ Saída*
Inverno	100	25	35	<10	20-40	<5
Verão	135	<10	35	<5	40-60	<10

*Valores em mgL⁻¹Fonte: Adaptado de Agrawal et al. (1997)

Agrawal et al. (1997) relataram que a taxa média de oxidação da amônia no verão foi de $3,5 \text{ g N-NH}_4.\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ e no inverno foi de $1,9 \text{ g N-NH}_4.\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ (essa taxa em m^2 foi baseada na área de um cubo de esponja), tendo em vista que as temperaturas verificadas no período de estudo foram entre 7 e 30°C .

Os dados acima confirmam a maior atividade metabólica bacteriana em temperaturas elevadas, verificadas pela maior taxa de oxidação da amônia a nitrito e nitrato.

3.3.2.2. RELAÇÃO CARBONO/ NITROGÊNIO

Lee, Shin e Hwang (2004) relataram que uma baixa relação C/N implica em insuficiente fornecimento de elétrons para que ocorra simultaneamente a desnitrificação e a produção de metano. Tendo em vista que as bactérias facultativas atuantes na redução do nitrato têm crescimento mais rápido comparado às arqueas metanogênicas, os elétrons disponíveis serão utilizados primeiramente na desnitrificação e somente a sobra é utilizada na produção de metano. Tratando efluente sintético utilizando um reator de fluxo ascendente em escala de bancada, foi estudada as seguintes relações carbono/nitrogênio: 2,5; 5; 10; 30 e 60. Numa relação C/N de 2,5 o gás metano não foi produzido apesar da maioria da DQO ser removida, indicando que a maior parte do substrato foi consumido pelas bactérias desnitrificante.

Rustrian *et al.* (1996) atestam que a taxa específica de desnitrificação aumenta com o decréscimo da relação DQO/NO_3^- , ou seja a capacidade de conversão do nitrato em nitrogênio gasoso por unidade de tempo é inversamente proporcional a relação DQO/NO_3^- . Estes autores analisaram o desempenho de um reator acidogênico de mistura completa com capacidade de 1,25 litros. Tratando um efluente sintético com nitrato de potássio como fonte de óxido de nitrogênio para desnitrificação, utilizaram sete relações carbono/nitrogênio com efluente sintético, inicialmente de 361 até 10. O sistema atingiu a taxa específica de desnitrificação numa relação C/N de 44,5, condição em que ocorreu simultaneamente a desnitrificação e a produção de ácidos voláteis. Também foram constatados que são necessários 3g de DQO-ácidos voláteis para reduzir 1g de nitrato a nitrogênio gás.

No estudo anteriormente descrito também foi observado que em baixa carga de nitrato (relação C/N: 361, 220 e 130) a redução de nitrato para amônia foi dominante e 50% do nitrogênio foi assimilado pela biomassa. Antes da adição de nitrato, a quantidade de biomassa era $0,346 \text{ gL}^{-1}$ e após 5 dias com o reator trabalhando na relação inicial de C/N de 361 houve um aumento da biomassa para $0,7 \text{ gL}^{-1}$.

O tipo de substrato também reflete em redução ou aumento da taxa de desnitrificação. Akunna *et al.* (1993a) testaram 4 fontes de carbono (glicerol, glicose, metanol e ácido acético) incubadas em garrafas com lodo anaeróbio obtido de uma planta piloto de digestor anaeróbio. Após quatro dias de incubação do lodo com adição do efluente contendo nitrato (200 mgL^{-1}), verificaram que todo o nitrato adicionado no meio de ácido acético foi desnitrificado pois houve aumento da alcalinidade e ausência de amônia no meio. A acumulação de amônia foi evidente nos meios contendo glicerol e glicose, uma vez que no fim do experimento entre 38% e 50% do nitrogênio presente estava na forma de amônia.

Naik e Setty (2011) estudaram a eficiência de desnitrificação com 3 diferentes fontes de carbono: metanol, etanol e metano num reator de leito fluidizado em escala de bancada. Na concentração de nitrato de 150 ppm obteve-se uma eficiência de 96% de remoção de nitrato com o metanol como fonte de carbono.

Também foi relatado que a concentração de biomassa com metanol foi maior dentre as 3 fontes de carbono estudadas possivelmente devido à maior afinidade das bactérias *Pseudomonas stutzeri* por este substrato segundo Naik e Setty (2011).

Analisando ainda a afinidade ao substrato pelas bactérias desnitrificantes, numa pesquisa efetuada por Tawfik *et al.* (2005) foi avaliada a eficiência da remoção de carbono e amônia do efluente de um reator UASB no qual foi tratado esgoto doméstico. Estes pesquisadores constataram que a taxa de desnitrificação no pós-tratamento de efluente anaeróbio depende da atividade bacteriana do lodo semeado bem como, da quantidade de DQO biodegradável disponível para a biomassa.

Para referida pesquisa foi utilizado um filtro biológico rotativo (Rotating Contactor Biofilter - RBC sigla em inglês). O sistema consistiu de um biofiltro submerso em fluxo

ascendente e condições anóxicas seguido por dois filtros aeróbios RBC sequenciais. O efluente adentrava o biofiltro anóxico e seguia para os biofiltros RBC. O efluente do último reator aeróbio foi recirculado numa razão de 1 entre o fluxo de entrada e o fluxo retornado, o que garantiu o ambiente anóxico pois houve a nitrificação do efluente no ambiente aeróbio.

O efluente do reator UASB, operado com temperatura de 30°C, adentrava o filtro biológico rotativo com concentração média de DQO de $165 \pm 20 \text{ mgL}^{-1}$ e nitrogênio amoniacal $42 \pm 7 \text{ mgL}^{-1}$ e a concentração média de saída do RBC foi de 65 mgL^{-1} e 25 mgL^{-1} respectivamente. A redução do nitrato afluente para nitrogênio gasoso foi prejudicada uma vez que não havia DQO biodegradável suficiente para tal transformação do nitrogênio. A produção média de amônia no reator desnitrificante foi de $6,3 \text{ mgL}^{-1}$ enquanto que a redução do N-NO_3^- foi de $5,3 \text{ mgL}^{-1}$ numa concentração de DQO de 80 mgL^{-1} .

3.3.2.3. COMPETIÇÃO POR SUBSTRATO

A remoção de nitrogênio do efluente deve ser atrelada à remoção da matéria orgânica, ou seja, busca-se uma remoção conjunta de DQO e nitrogênio. Para que essa remoção conjunta ocorra de forma eficiente, deve-se verificar as rotas metabólicas da digestão anaeróbia.

Yoda, Kitagawa e Miyaji (1987) estudaram a competição entre as arqueas metanogênicas e redutoras de sulfato pelo substrato acetato. Para o estudo em questão, foi utilizado um reator de leito fluidizado com volume total de 3,2 litros, alimentado com uma solução de acetato (400 mgL^{-1}), sulfato (entre 200 e 400 mgL^{-1}) e nutrientes.

Os pesquisadores supracitados encontraram uma taxa específica máxima de produção de metano de $0.73 \text{ g SSV}^{-1}\text{dia}^{-1}$ e a taxa específica máxima de redução de sulfato foi de $0.37 \text{ g SSV}^{-1}\text{dia}^{-1}$.

Os aludidos pesquisadores relataram que na presença de sulfato e em ambiente anaeróbio, os poluentes orgânicos do efluente são utilizados como doadores de elétrons na redução do sulfato e, dessa forma as bactérias produtoras de metano e as bactérias

redutoras de sulfato podem competir por fontes de elétron como o hidrogênio e o acetato. Contudo, esses autores constataram que em alta concentração de acetato (obtida pelo aumento de carregamento orgânico de 1,7 para 23g de carbonodia⁻¹), as bactérias produtoras de metano foram predominantes sobre as redutoras de sulfato, pois aquelas alcançaram alta taxa de crescimento máximo.

Dentro do grupo de bactérias redutoras de sulfato existem as acetoclásticas não-fermentativas, e outro grupo microbiano que utiliza o acetato e gás carbônico na redução de compostos sulfurados. A presença de sulfato no efluente a ser tratado na digestão anaeróbia, acarreta uma competição por acetato e gás carbônico (utilizados pelas arqueas metanogênicas na produção de metano), alterando a rota metabólica da digestão pois a metanogênese será comprometida. A DQO removida pela sulfetogênese (redução do sulfato e outros compostos à base de enxofre) pode ocasionar problemas de emissão de maus odores (H₂S) e toxicidade ao meio (CHERNICHARO, 2007).

A Equação 11 pode ser aplicada para estimar a DQO utilizada para redução do sulfato presente no efluente.



Segundo Equação 11, cada mol de SO₄²⁻ requer 2 moles de oxigênio para sua redução a sulfeto ou seja, há consumo de 64 gramas de DQO para reduzir 96 gramas de sulfato (CHERNICHARO, 2007).

O metabolismo das redutoras de sulfato deve ser investigado na digestão anaeróbia principalmente pelo produto final da redução deste composto, o sulfeto de hidrogênio. Este composto pode formar ácido sulfúrico ao reagir com o oxigênio da interface líquido/ar na superfície do reator, e o H₂SO₄ irá corroer as paredes do reator.

Além da incompleta digestão anaeróbia e possíveis problemas de corrosão no reator causados pela presença de compostos à base de enxofre no afluente a ser tratado, pode ocorrer a competição por fontes de elétron na respiração bacteriana para redução do nitrato. As bactérias desnitrificantes também utilizam a matéria orgânica como fonte

de elétron para produção de energia e o nitrato como receptor de elétron na redução do mesmo em nitrogênio gasoso.

Andalib *et al.* (2011) revisaram os principais pontos que interferem positiva e negativamente na remoção de nitrogênio de efluentes. Estes pesquisadores constataram que um dos principais interferentes na remoção simultânea de nitrogênio e matéria orgânica nos esgotos são os óxidos de nitrogênio, intermediários da desnitrificação. Esses óxidos inibem a metanogênese, pois na presença de outros receptores de elétrons energeticamente mais favoráveis em relação ao dióxido de carbono (um dos compostos utilizados como receptor de elétrons na digestão anaeróbia), as bactérias reduzem estes receptores em lugar de produzir metano.

Os efeitos inibitórios dos compostos nitrogenados podem ser causados por toxicidade destes compostos na microbiota metanogênica; competição pelo H_2 do substrato entre as produtoras de metano e as desnitrificantes, bem como competição também das redutoras de sulfato e ferro pelo H_2 do substrato (ANDALIB *et al.*, 2011). Estes efeitos são difíceis de prever, pois podem ser ocasionados por quaisquer dos seguintes produtos intermediários da desnitrificação: NO , N_2O , NO_2^- , NO_3^- .

Akunna *et al.* (1992) apuraram que uma carga afluyente de $250 \text{ mg NO}_x\text{-NL}^{-1}\text{dia}^{-1}$ cessou a produção de metano e a amonificação, além de reduzir profundamente a desnitrificação indicando uma inibição global suscitada pela alta concentração de nitrito e nitrato.

Kluber e Conrad (1998) estudando os efeitos inibitórios dos óxidos de nitrogênio na metanogênese do solo de cultivo de arroz, concluíram que o NO é o mais forte inibidor da metanogênese, pois concentrações de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ o efeito inibitório foi irreversível sobre a comunidade metanogênica e o N_2O teve efeito parcialmente reversível.

Zhou *et al.* (2008) pesquisaram os efeitos inibitórios de ácido nitroso livre (espécie protonada de nitrito) na redução do N_2O produzidos na reação de desnitrificação. Os pesquisadores relataram que o nitrito pode ser um inibidor na completa nitrificação visto que o mesmo compromete a ação da enzima óxido nitroso redutase, a qual é responsável pela redução de óxido nitroso (penúltimo subproduto da reação de desnitrificação) a N_2 .

Utilizando um reator que trabalhava em condições anaeróbias, aeróbias e anóxicas, com capacidade para tratar 4 litros de efluente sintético, eles concluíram que uma concentração de $0,004 \text{ mgHNO}_2\text{-NL}^{-1}$ inibiu totalmente a redução dos óxidos nitrosos. Estes pesquisadores compararam o efeito inibitório da concentração de nitrito e verificaram que a total inibição da completa desnitrificação (redução do óxido de nitroso – N_2O) ocorreu numa concentração de 3 - 4 mgN-NO_2^- em pH 7, ou seja, o efeito inibitório por ácidos nitrosos livres é muito maior em comparação à inibição por nitrito.

Tugtas e Pavlostathis (2006) verificaram que baixas concentrações de nitrato não têm efeito inibitório sobre a atividade metanogênica. Objetivando estudar os efeitos inibitórios dos produtos intermediários da desnitrificação na metanogênese, estes pesquisadores incubaram lodo anaeróbio de uma planta de tratamento de efluentes com uma solução concentrada de peptona (2 gL^{-1}) e dextrin (4 gL^{-1}) e outros micronutrientes para aclimação do lodo, o qual recebeu a solução de alimento duas vezes por semana durante 1 ano.

Uma quantidade de 70 mL de lodo aclimatado foi transferida para 2 garrafas de 160 mL e em seguida, concentrações de nitrato e nitrito foram selecionadas a fim de obter as mesmas quantidades em equivalentes de elétron requerido ou DQO necessária para a completa redução dos óxidos de nitrogênio a N_2 . Os seguintes valores foram obtidos por cálculos estequiométricos, baseados na relação de 2857 mg de DQO para cada mg de nitrato e 1714 mg de DQO por mg de nitrito: adição de $10 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ e $17 \text{ mgN-NO}_2^- \text{L}^{-1}$, inicialmente. A concentração foi ampliada até atingir 350 e 500 mgL^{-1} , correspondente a concentração de nitrato e nitrito respectivamente.

Na faixa de concentração de nitrato entre 10 e 75 mgL^{-1} ocorreu a simultânea redução de nitrato e produção de metano. Entretanto quando a concentração de N-NO_3^- adicionado na garrafa com lodo aclimatado aumentou para 350 mgL^{-1} , a taxa de produção de metano passou de $157 \pm 7 \text{ mL}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ para $34 \pm 13 \text{ mL}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, devido ao acúmulo de produtos intermediários da desnitrificação no meio segundo Tugtas e Pavlostathis (2006).

Os ácidos orgânicos voláteis também sofreram alteração de acordo com a cultura estudada (incubação com nitrato/nitrito e cultura controle sem adição de óxido de nitrogênio). Nas culturas com adição de óxidos de nitrogênio, foi observada utilização mais rápida de ácido propiônico comparada a cultura controle. Segundo Tugtas e Pavlostathis (2006), esta utilização mais rápida do ácido propiônico pela cultura com óxidos de nitrogênio sugere que o ácido propiônico tenha sido utilizado preferencialmente pelas bactérias desnitrificantes. Além disso, o ácido acético foi completamente consumido na desnitrificação, pois não foi detectado antes ou durante a produção de metano.

Este último dado indica que a produção de metano ocorreu principalmente pela ação das metanogênicas hidrogenotróficas, as quais utilizam o CO₂ como fonte de carbono e receptor final de elétrons e o H₂ como fonte de energia (CHERNICHARO, 2007).

3.3.3. SISTEMAS DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

Nas últimas décadas diversas pesquisas de tratamento de efluentes estão voltadas na remoção de nitrogênio. A oxidação da amônia é um método de remoção de nitrogênio de efluentes, aperfeiçoado após cálculos baseados na razão de Redfield¹. Este método de remoção de nitrogênio consiste na oxidação do nitrogênio na forma de íon amônio e nitrito em ambiente anaeróbio por bactérias adaptadas para esta finalidade (SCHEEREN *et al.*, 2011).

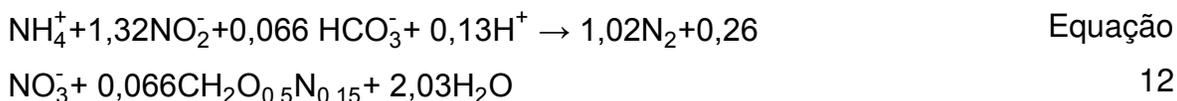
Dentre os sistemas mais conhecidos de remoção de nitrogênio de efluentes estão: ANAMMOX (Anaerobic Ammonium Oxidation) o sistema SHARON (Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite) utilizados muitas vezes em conjunto pois são complementares e, o sistema Bardenpho.

¹Razão de Redfield estuda a composição do fitoplâncton e zooplâncton marinho indicando que há uma razão estequiométrica entre os nutrientes: carbono, nitrogênio e fósforo.

3.3.3.1. SISTEMA ANAMMOX

No sistema Anammox, as bactérias anaeróbicas convertem o íon amônio e o nitrito em nitrogênio gás utilizando o nitrito como receptor de elétrons em ambiente anóxico (SCHEEREN *et al.*, 2011), formando nitrogênio molecular (N₂). Este sistema foi concebido para remoção de altas cargas de nitrogênio, como de efluente suíno. Gasta menos energia que sistemas convencionais de remoção de nitrogênio visto que necessita de reatores menores devido à baixa quantidade de lodo produzido, além da abstração de aeradores por ser um sistema que funciona na ausência de oxigênio.

Na Equação 12 é apresentada a reação química que ocorre no processo de oxidação anaeróbia de amônia (ANAMMOX).



Segundo Strous (1999) as bactérias do sistema ANAMMOX tem alta afinidade por nitrito e íon amônio. No estudo realizado num reator em batelada para avaliar a fisiologia da comunidade ativa na remoção do nitrogênio, o autor apurou que a constante de afinidade para estas espécies nitrogenadas foi igual ou menor que 0,1 mg de nitrogênio por litro de efluente. Além disso, este pesquisador demonstrou que o processo ANAMMOX é inibido em concentrações de nitrito superiores a 0,1 gL⁻¹.

Para atingir máxima eficiência de remoção de amônia e nitrito, o sistema ANAMMOX deve ter um controle operacional meticuloso como: cuidados com arraste de biomassa devido à baixa taxa de crescimento dos organismos Anammox, controle do oxigênio dissolvido visto que concentrações de OD entre 0,2 e 1,0 mgL⁻¹ inibem completamente a biomassa, a faixa de pH ideal para estes microrganismos é estreita entre 7,7 e 8,3 com taxa máxima de reação em pH 8,0 (SCHEEREN *et al.*, 2011).

Conforme os dados acima, verifica-se a minuciosidade operacional do sistema ANAMMOX tornando-o um sistema de complicada operação e manutenção por tratar-se de uma cultura bacteriana extremamente sensível às condições ambientais.

3.3.3.2. SISTEMA SHARON

Este sistema apenas promove a nitrificação parcial de parte do íon amônio o que, em comparação com sistemas de nitrificação/desnitrificação tem redução nos custos com aeração visto que a reação se processa somente a nitrito.

O sistema SHARON foi concebido para remover o nitrogênio do rejeito do sistema de centrifugação para desaguamento de lodo, rejeito rico em amônia com média do ano de 1994 de $N-NH_4^+$ de 1000 mgL^{-1} (rejeito de desaguamento do lodo de uma estação de tratamento de esgoto localizada próxima ao local do estudo) (HELLINGA *et al.*, 1998).

A reação química do processo SHARON é apresentada na Equação 13.



As condições operacionais são extremamente restritas conforme explicam Hellinga *et al.* (1998). Principalmente devido às altas taxas de diluição necessárias ao correto funcionamento do sistema incidirem diretamente sobre a taxa de crescimento dos microrganismos atuantes na remoção da amônia.

Outra limitação do processo reside no fato de requerer temperatura entre 35 e 40°C para garantir o controle da taxa de crescimento das bactérias oxidadoras de nitrito, visando a incompleta nitrificação do efluente (HELLINGA *et al.*, 1998).

3.3.3.3. SISTEMA BARDENPHO

O sistema de remoção de nitrogênio Bardenpho, consiste na sequência de 4 reatores com diferentes ambientes, duas zonas anóxicas e duas zonas aeróbias intercaladas (METCALF e EDDY, 1991).

O esquema do sistema Bardenpho pode ser visto na Figura 4.

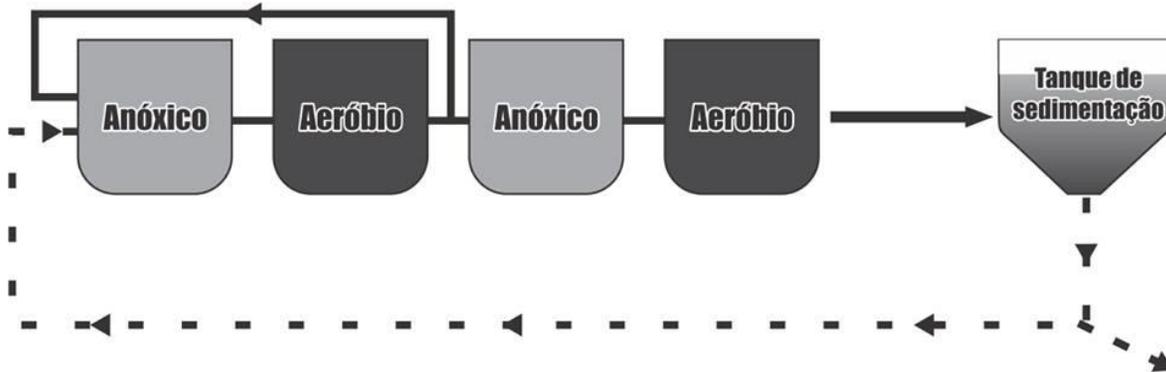


Figura 4. Esquema de funcionamento do sistema Bardenpho

O sistema opera com recirculação do efluente do primeiro conjunto anóxico/aeróbio para o início do sistema garantindo a entrada do efluente nitrificado para proporcionar o ambiente anóxico ou seja, um ambiente com baixa concentração de oxigênio dissolvido e presença de nitrato. Ademais, há recirculação do lodo do tanque de sedimentação para o início do sistema conforme Figura 4.

Segundo Metcalf & Eddy (1991) a desnitrificação ocorre nas duas zonas anóxicas, mas na primeira zona anóxica (a qual recebe esgoto bruto) a fonte de carbono utilizada é do próprio esgoto. Já na segunda zona anóxica, o carbono utilizado como fonte de elétrons é advindo do metabolismo endógeno.

O funcionamento pode ser resumido da seguinte forma: o esgoto bruto é introduzido no primeiro tanque de ambiente anóxico (presença de nitrato e concentração de oxigênio tendendo a zero). O nitrogênio amoniacal presente no esgoto não sofrerá alteração no primeiro tanque somente no segundo visto tratar-se de ambiente aeróbio, o qual propicia a oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrato. O efluente do primeiro conjunto de reatores anóxico/aeróbio é recirculado para o início do sistema (tanque anóxico),

criando assim o ambiente anóxico o qual possibilita a redução dissimilatória do nitrato ou desnitrificação.

O segundo conjunto anóxico/aeróbio deve ter tamanho menor comparado ao primeiro conjunto, pois tem a função de retirar o biogás arrastado do primeiro conjunto, antes da clarificação do efluente.

Com o intuito de verificar a transformação de espécies de nitrogênio orgânico dissolvido do efluente de estação de tratamento de efluentes por lodo ativado, operado com idade do lodo de 8 a 22 dias e o licor misto contendo 3500 mgL^{-1} SSV, Sattayatewa *et al.* (2009) aplicaram este efluente num reator de 4 estágios Bardenpho.

A concentração inicial de Nitrogênio Total Kjeldahl – NTK (junção do nitrogênio orgânico e amoniacal) do efluente aplicado ao sistema Bardenpho foi de 25 mgL^{-1} e essa concentração foi reduzida à metade no primeiro estágio devido principalmente à recirculação diluir o efluente. Após passagem pelo primeiro reator aeróbio, a concentração de N-NH_3 reduziu em 50% em relação à concentração afluente (efluente do primeiro reator anóxico) devido ao ambiente aeróbio propiciar o crescimento de bactérias oxidantes de nitrogênio amoniacal. Ao final dos 4 estágios, o efluente atingiu concentração de N-NO_3^- menor que 5 mgL^{-1} . A maior parte do nitrato gerado no primeiro tanque aeróbio foi removido na primeira zona anóxica e a remoção do nitrato do efluente remanescente (efluente do primeiro conjunto anóxico/aeróbio não recirculado) ocorreu na segunda zona anóxica na qual removeu $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ de N-NO_3^- (SATTAYATEWA *et al.*, 2009).

Este sistema requer cuidados quanto à recirculação do efluente para atingir uma adequada relação entre carbono e nitrogênio para promoção da desnitrificação, além de cuidados no descarte do lodo. Controlando assim o tempo de residência celular, controle operacional exigido também em sistemas de tratamento de efluentes por lodos ativados.

Jimenez *et al.* (2011) concluíram que uma alta razão de recirculação do licor misto² para o início do sistema pode alterar a configuração dos reatores, alterando também a taxa de crescimento máximo, $\mu_{\text{máx}}$, das bactérias atuantes no sistema Bardenpho. Com o auxílio de ensaios de bancada, nos quais foram avaliadas a influência da razão de recirculação do licor misto na taxa de crescimento máxima, Jimenez *et al.* (2011) coletaram amostras da estação de tratamento em diferentes condições operacionais ou seja, diferentes razões de recirculação do licor misto (razão de recirculação de 0, 1, 2, 4, 6 e 8Q, sendo Q a vazão afluente).

Nos ensaios de bancada foi demonstrado que em alta razão de recirculação, a $\mu_{\text{máx}}$ decresce de $0,91 \text{ dia}^{-1}$ para valores próximos a $0,80 \text{ dia}^{-1}$, quando a razão passa de zero para 4Q ou valores maiores. Segundo Jimenez *et al.* (2011), essa alteração na $\mu_{\text{máx}}$ resulta na alteração da configuração do reator ou seja, alta razão de recirculação causa mudança na configuração de reator de fluxo pistão para reator análogo ao de mistura completa, devido ao grau de mistura introduzido por altas vazões de entrada.

No sistema Bardenpho um dos parâmetros utilizados no dimensionamento dos reatores bem como de controle operacional é a idade do lodo, cujo cálculo é feito utilizando a $\mu_{\text{máx}}$. Porém, como visto acima a $\mu_{\text{máx}}$ é alterada pela razão de recirculação do licor misto e neste sentido, testes de verificação da influência da razão de recirculação na $\mu_{\text{máx}}$ também devem ser adotados para que o sistema Bardenpho não seja prejudicado por reatores subdimensionados (JIMENEZ *et al.* 2011).

3.3.3.4. FILTROS ANAERÓBIOS PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

Filtros anaeróbios são sistemas de tratamento anaeróbio de efluentes que utilizam um meio suporte para bactérias, que podem ficar aderidas ou retidas nos interstícios (CHERNICHARO, 2007).

A oxidação da matéria orgânica em ambiente anaeróbio é feita por metabolismo fermentativo e respiratório bacteriano em 4 fases:

² Licor misto é o líquido proveniente do primeiro conjunto de reatores do sistema Bardenpho, recirculado para o início do sistema.

1. Hidrólise em que as bactérias fermentativas transformam material particulado complexo (incapazes de serem assimilados por microrganismos) em materiais dissolvidos mais simples;
2. Acidogênese é a fase em que os produtos hidrolisados serão metabolizados por fermentação, produzindo ácidos orgânicos como ácido acético e butírico;
3. Acetogênese ocorre à formação de acetato pela oxidação de produtos orgânicos intermediários como propionato e butirato;
4. Metanogênese é a etapa final de digestão anaeróbia. Efetuada por microrganismos classificados como *Archeas metanogênicas*, utilizam gás carbônico ou um grupamento metil como receptor de elétrons em seu processo respiratório.
5. Sulfetogênese pode ocorrer caso o efluente tenha compostos à base de enxofre em sua composição. Estes compostos sulfurados são utilizados pelas bactérias redutoras de sulfato como receptor de elétrons. Não é uma fase desejada uma vez que compete por substrato com as *Archeas metanogênicas*.

A digestão anaeróbia tem grandes vantagens comparadas à digestão na presença de oxigênio pelos motivos abaixo citados:

- Menor produção de lodo (2 a 8 vezes inferior a processos aeróbios);
- Lodo estabilizado;
- Menor gasto energético visto que não necessita de aeradores;
- Requer menos espaço;
- Possibilidade de ganho energético com o biogás gerado.

Porém, o efluente da digestão anaeróbia não atinge padrões de lançamento de efluentes pela legislação CONAMA 430/2010 e 357/2005 devido a incompleta remoção de matéria orgânica em termos de DBO (em torno de 60%), não remoção de nutrientes e patógeno. Para alcançar os padrões de lançamento, pesquisas abordaram a combinação de sistemas anaeróbios seguido por aeróbios.

3.3.3.5. SISTEMAS COMBINADOS ANAERÓBIO/AERÓBIO

Várias pesquisas mostraram o ganho na eficiência de sistemas combinados anaeróbios/aeróbios, uma vez que eles reúnem as vantagens de ambos os processos de digestão como menor geração de lodo; a estabilização do lodo aeróbio no reator anaeróbio reduzindo custos com construção de estabilizadores de lodo; geração de um efluente com características adequadas ao lançamento exigidos na legislação.

Atualmente as pesquisas de sistemas combinados se voltaram à remoção de nutrientes de efluentes.

Hanaki e Polpraset (1989) afirmam que podem ser utilizados reatores com biomassa suspensa ou aderida para remoção de nitrogênio do efluente. Contudo, reatores com biomassa de crescimento aderido são mais adequados a manutenção de alta atividade metanogênica (grupo bacteriano mais sensível na digestão anaeróbia) assegurando uma remoção conjunta de matéria orgânica e nitrogênio.

A remoção de nitrogênio por meio da recirculação em filtros anaeróbios acarreta em economia com fonte externa de carbono, pois é utilizado o carbono presente no próprio esgoto.

Polpraset e Park (1986) estudaram a desnitrificação utilizando 02 filtros anaeróbios em escala piloto. Cada filtro foi preenchido com meio suporte de brita, sendo que a área de superfície específica de um filtro era 2 vezes superior à área específica do outro filtro.

Os pesquisadores acima utilizaram efluente de lagoa de estabilização e avaliaram a influência do tamanho dos grãos do meio suporte e volume ocupado em relação à eficiência de remoção de nitrogênio. Por conter baixa concentração de nitrato (3-6 mgL⁻¹), foi adicionada uma solução de metanol e nitrato de sódio numa relação de 3:1 ao afluente dos filtros anaeróbios. Esta solução foi preparada diariamente para evitar a pré-desnitrificação. Os dois filtros foram concebidos conforme Tabela 4.

Tabela 4. Detalhes dos filtros anaeróbios e meio filtrante

	Filtro A	Filtro B
Comprimento x largura x altura (metros)	1,0 x 0,8 x 1,8	1,0 x 0,6 x 1,8
Profundidade do leito (m)	0,60	0,60
Volume ocupado pelo meio filtrante (m)	0,48	0,38
Volume inicial de líquido (m)	0,34	0,28
Tamanho do meio filtrante (brita – mm)	25,4 – 38,1	12,7 – 19,1
Área superficial específica (cm ² cm ⁻³)	1,65	3,11

Fonte: Adaptado de Polpraset e Park (1986).

Empregando uma concentração entre $54,1 \pm 1,1 \text{ mgL}^{-1}$ e $409,3 \pm 4,9 \text{ mgL}^{-1}$ de nitrato em ambos filtros (A e B), a concentração de saída do Filtro A foi entre $1,7 \pm 0,5 \text{ mgL}^{-1}$ e $13,8 \pm 1,3 \text{ mgL}^{-1}$. Para o Filtro B a concentração de saída de nitrato foi entre $1,3 \pm 0,2 \text{ mgL}^{-1}$ e $7,4 \pm 0,8 \text{ mgL}^{-1}$. Os dados acima demonstram que não houve diferença significativa na desnitrificação pelos dois filtros anaeróbios com diferentes áreas superficiais (POLPRASET e PARK, 1986).

Para avaliar a contribuição da metanogênese na desnitrificação, Hanaki e Polpraset (1989) operaram um filtro anaeróbio em escala de bancada com material suporte de tubos de PVC com 2,0 cm de diâmetro externo e 0,2 cm de espessura, cortado em pedaços de 2,0 cm de comprimento. Aplicaram efluente sintético em fluxo ascendente, com metanol como fonte de carbono em 5 diferentes relações C/N (1,46; 2,35; 2,72; 3,30 e 4,36). A completa desnitrificação foi atingida na relação acima de 2,35 com remoção de nitrogênio de 99,8%.

O excesso de metanol após a completa desnitrificação foi convertido a metano evidenciado pela baixa concentração de DQO efluente, a qual se manteve constante abaixo de 10 mgL^{-1} (HANAKI e POLPRASET, 1989).

Tonetti (2008) avaliou a performance de um sistema combinado por filtros anaeróbios, com meio suporte de anéis de bambu, seguido por filtros de areia para o tratamento de esgoto doméstico. Os filtros de areia promoveram a completa nitrificação do nitrogênio presente no esgoto uma vez que a concentração média de NTK (nitrogênio orgânico e amoniacal) afluente ao filtro de areia foi de $47,2 \pm 10,3 \text{ mgL}^{-1}$ e de nitrito e nitrato inferiores a $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ e após passagem pelo conjunto dos filtros a concentração de nitrato atingiu valores acima de 50 mgL^{-1} .

O filtro anaeróbio atingiu eficiência de remoção média de DQO de $61 \pm 22\%$ segundo Tonetti (2008). Chernicharo (2007) apresenta valores entre 55 e 70% de eficiência média de remoção de DQO por reatores anaeróbios evidenciando o potencial dos filtros anaeróbios utilizados por Tonetti (2008) para remoção de nitrogênio e matéria orgânica.

Os filtros de areia também demonstraram grande eficiência na transformação do nitrogênio amoniacal presente no esgoto em nitrito e nitrato. Os filtros de areia atingiram uma eficiência de nitrificação do efluente dos filtros anaeróbios de $82 \pm 8,8 \%$ (Tonetti, 2008).

Pesquisadores da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo – EESC/USP São Carlos do departamento de hidráulica e saneamento, construíram um filtro de leito fixo com 3 zonas contendo diferentes materiais suporte na seguinte sequência da base para a parte superior: zona anaeróbia com argila expandida como meio suporte; zona anaeróbia/anóxica com espuma de poliuretano e no topo do filtro, zona aeróbia também com espuma de poliuretano como meio suporte.

Netto e Zaiat (2012) conceberam o sistema dessa forma a fim de garantir uma adequada remoção de matéria orgânica e remoção de nitrogênio. A argila expandida foi utilizada no primeiro compartimento anaeróbio dado que conforme os autores da pesquisa informam, este material induz a adesão de bactérias acidogênicas, contribuindo assim para um bom início de digestão anaeróbia que é a produção de ácidos por bactérias acidogênicas.

A concentração de oxigênio na zona aeróbia foi garantida por uma taxa de aeração de 50 Lmin.⁻¹ para manutenção da concentração de oxigênio dissolvido superior a 2,5 mgL⁻¹. O volume total do filtro foi de 2750 litros, com 1572 litros de zona anaeróbia de 1178 litros para zona aeróbia e diâmetro interno de 100 cm.

O líquido afluente utilizado na pesquisa foi o esgoto doméstico oriundo da cidade de São Carlos, após passagem por tratamento simplificado de gradeamento e caixa de areia. Trabalhando com TDH de 12 horas, o filtro anaeróbio/aeróbio recebia uma taxa de fluxo de esgoto de 5,1 m³d⁻¹. A partida do sistema durou 185 dias (tempo para o crescimento da biomassa no meio suporte visto que não houve inoculação de lodo no filtro). Em seguida iniciou-se a recirculação do efluente aeróbio para a segunda zona anaeróbia (material suporte de espuma) na razão de 1,5 por 43 dias e, por fim a razão de recirculação de 3,0 por 56 dias. O sistema atingiu eficiência de remoção de DQO de 92% numa razão de recirculação de 3,0 conforme se verifica na Tabela 5.

Tabela 5. Dados da eficiência do tratamento do filtro anaeróbio/aeróbio construído por Netto e Zaiat (2012)

	r =0	r = 1,5	r = 3,0
*DQO _{afluente}	553 ±170		
*DQO _{efluente}	61±24	57 ± 28	54 ± 22
*SST _{afluente}	242 ± 111		
*SST _{efluente}	56 ± 32	61 ± 16	70 ± 42
*NT _{afluente}	43 ± 11		
*NT _{efluente}	29 ± 6	25 ± 3	20 ± 8

*valores em mgL⁻¹

Conforme Tabela 5, não foi obtida a remoção esperada do nitrogênio total – NT pelos pesquisadores, pois a zona aeróbia sofreu curtos-circuitos e não foi possível uma nitrificação adequada do efluente. Além disso, a oxigenação não ocorreu de forma satisfatória visto que a concentração média de oxigênio dissolvido obtida do efluente da zona aeróbia foi de 1,4 ± 0,8 mgL⁻¹, ou seja, abaixo do valor inicialmente proposto de 2,5 mgL⁻¹.

Os autores também informaram que a correta nitrificação não foi prejudicada por falta de alcalinidade, tendo em vista que a mesma se manteve constante em todo período operacional sem a necessidade de adição de composto alcalino. Netto e Zaiat (2012) informam que antes da recirculação do efluente aeróbio, a alcalinidade caiu para zero na medida em que ocorria a nitrificação do efluente. Após a recirculação do efluente na razão inicial de 1,5, a alcalinidade bicarbonato foi recuperada evitando assim quedas no pH que poderia prejudicar a remoção do nitrogênio.

Lopes (2013) estudou um sistema combinado composto por filtro anaeróbio seguido por biofiltro aerado submerso (BAS) em diferentes razões de recirculação do efluente. O sistema era composto de um filtro anaeróbio (FA) com material suporte de eletrodutos corrugados e volume útil de 32,6 L cujo efluente alimentava um biofiltro aerado submerso com material suporte idêntico ao filtro anaeróbio e volume útil de 17,6 L. Após passagem pelo BAS, o efluente seguia para um decantador com capacidade para 10 L de efluente, e por fim, o efluente seguia para um reservatório de onde era recirculado para a base do filtro anaeróbio.

Foram estudadas 05 razões de recirculação: 0,5; 1,5; 2,0; 4,0 e 6,0 as quais foram calculadas em relação a vazão afluente constante de esgoto bruto de $2,17 \text{ Lh}^{-1}$. A razão de recirculação 4,0 apresentou os melhores resultados quanto a remoção de nitrogênio, com porcentagem de remoção de nitrogênio total de 78% e nitrogênio amoniacal de 91% comparado às demais razões cujos valores não ultrapassaram 66% para o nitrogênio total e 86% para o nitrogênio amoniacal.

Lopes (2013) alerta para o efeito da diluição devido ao aumento da recirculação pois conforme a razão de recirculação aumentou (o efluente diluiu-se), houve um decréscimo da concentração de nitrogênio total e amoniacal, conforme verifica-se na Tabela 6.

Tabela 6. Valores médios da concentração de Nitrogênio Total (NT) e Nitrogênio Amoniacal (N-NH₃): entrada (FA) e saída(BAS)

	r = 0,5	r = 1,5	r = 2,0	r = 4,0	r = 6,0
*NT _{entrada}	69,9±14,2	73,9±9	70,3±8,8	87,2±8,8	90,2±12,8
*NT _{saída}	45,4± 8,1	30,9± 9,3	24,8±9,5	21,3±15,5	22,8±13,6
*N-NH ₃ entrada	56 ± 9,6	64±7,6	58,9±7,7	66,4±10,3	74,7±8,2
*N-NH ₃ saída	20±10,6	11±9,4	8,5±8,5	6,7±9,8	15,5±20

* Valores em mgL⁻¹Fonte: Adaptado de Lopes (2013).

Além do efeito da diluição, houve um aumento na concentração de NT e N-NH₃ na entrada do sistema na última etapa (razão de recirculação 6,0) juntamente com um acúmulo em excesso de lodo na superfície do FA e do BAS, criando assim um caminho preferencial do efluente, o que possivelmente afetou a remoção do NT e N-NH₃ (LOPES, 2013).

4. METODOLOGIA

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Protótipos Aplicados ao Tratamento de Águas e Efluentes (LABPRO) da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp. Na Figura 5 está apresentado o esquema do sistema, com as indicações das tubulações e pontos de coleta.

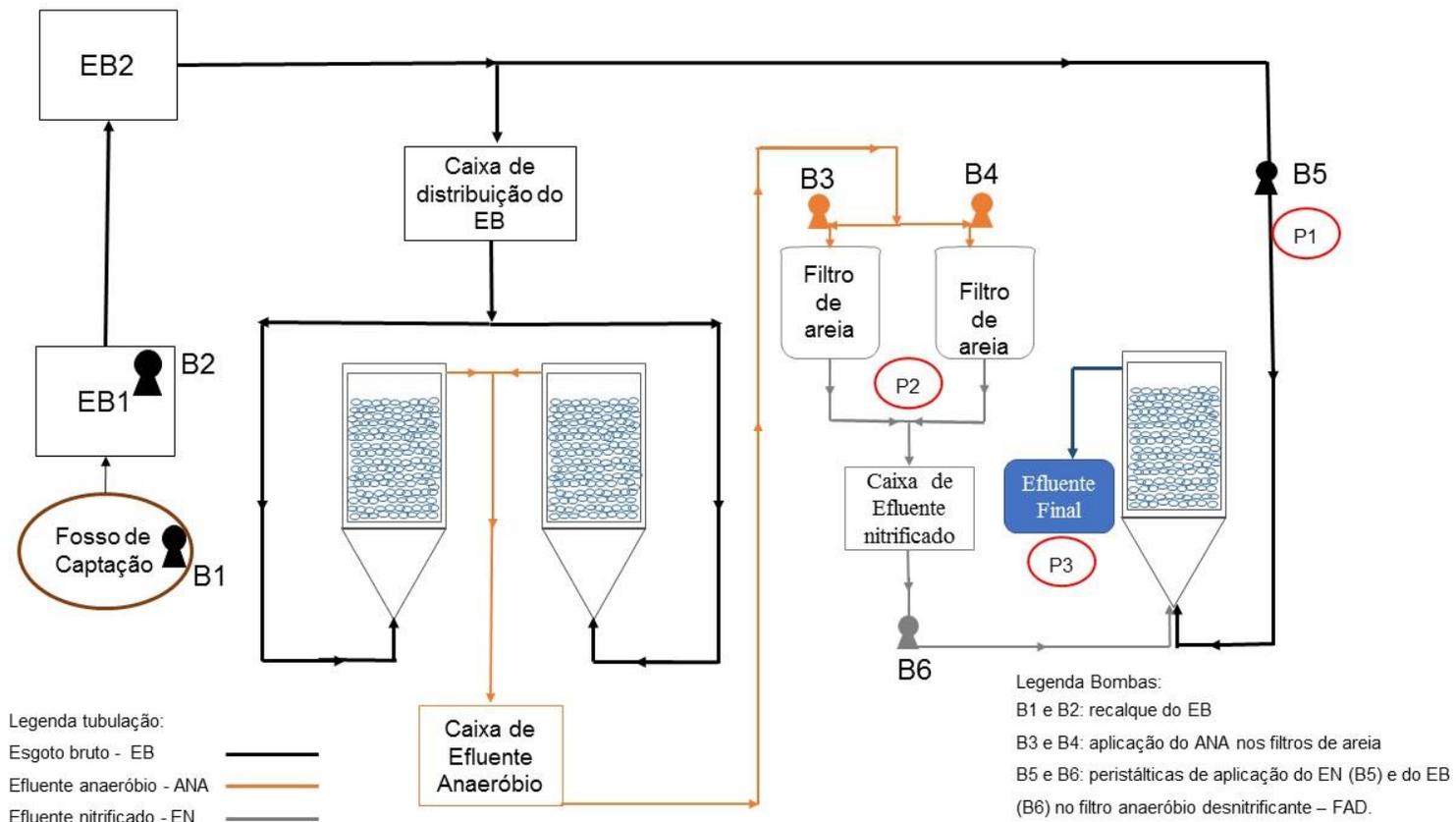


Figura 5. Esquema do funcionamento do sistema

Conforme visualiza-se na Figura 5, o esgoto bruto foi recalcado de um fosso para uma primeira caixa de esgoto bruto (EB 1) pois esta primeira caixa abastecia outro sistema de tratamento. Em seguida, utilizando uma bomba submersa localizada no interior da caixa EB 1, o esgoto foi recalcado para a caixa EB 2. Desta última caixa, parte do esgoto foi encaminhado por gravidade para a caixa de distribuição, de onde o esgoto foi aplicado nos filtros anaeróbios 1 e 2 (produtores de efluente anaeróbio).

O efluente dos filtros anaeróbios seguia então para uma caixa de efluente anaeróbio onde permanecia até a aplicação deste nos filtros de areia 1 e 2. A aplicação do efluente anaeróbio nos filtros de areia foi feita em fluxo intermitente em oito aplicações diárias, a fim de garantir a aeração do leito dos filtros (essencial para a nitrificação do nitrogênio amoniacal).

Após passagem pelos filtros de areia, o efluente nitrificado seguia para uma caixa de efluente nitrificado para posterior aplicação no filtro anaeróbio desnitrificante, juntamente com o esgoto bruto proveniente da caixa EB 2. Os pontos de coleta correspondem na Figura 5 aos círculos vermelhos com as marcações P01 (ponto de coleta de esgoto bruto), P02 (coleta de efluente nitrificado) e P03 (coleta do efluente do filtro anaeróbio desnitrificante).

Conforme visualiza-se na Figura 5, os pontos de coleta P01 e P02 foram localizados imediatamente antes da entrada no filtro anaeróbio desnitrificante – FAD.

O esgoto bruto empregado é proveniente de uma região da Universidade Estadual de Campinas na qual circulam diariamente cerca de 10 mil pessoas, as quais fazem uso de banheiros públicos distribuídos no complexo hospitalar a universidade. Na Figura 6 é apresentada a foto da bomba de recalque do esgoto bruto do fosso até a caixa EB1, correspondente a bomba de recalque B1 da Figura 5 da página 49.



Figura 6. 1 - Bomba submersa para captação do esgoto bruto, 2 - colocação da bomba no tambor e 3 - colocação do tambor com a bomba no fosso de captação.

Na Figura 7 é apresentada uma vista frontal do sistema. Toda a parte física utilizada neste estudo, filtros anaeróbios, filtros de areia e tanques de armazenamento já estavam construídos. Entretanto foram utilizados os filtros anaeróbios demarcados na Figura 7 e 2 filtros de areia.



Figura 7: Vista das caixas de esgoto bruto, de distribuição do esgoto bruto, efluente anaeróbio e efluente nitrificado e dos filtros anaeróbios (FAD, FB2 e FB3).

4.1. FILTROS ANAERÓBIOS

O esgoto foi encaminhado em fluxo ascendente aos dois filtros anaeróbios, denominados de FB2 e FB3 que foram construídos em recipientes cilíndricos de aço inox com volume total de 500 L. O diâmetro interno é de 0,75 m e a altura total de 1,68 m. O fundo é cônico e funciona como um compartimento para a distribuição do esgoto, sendo separado da região ocupada pelo meio suporte por uma grade feita de bambu, cujos

espaços livres impedem a passagem das unidades constituintes do meio suporte. Na Figura 8 está ilustrado um destes filtros anaeróbios.

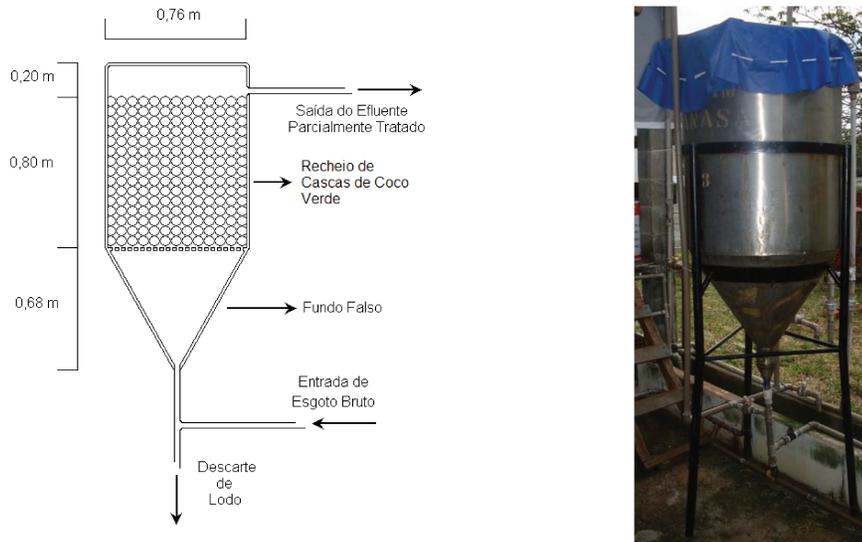


Figura 8:Esquema (A) e vista (B) de um filtro anaeróbio

O material suporte utilizado no filtro anaeróbio desnitrificante– FAD foi cascas de coco verde da espécie *Cocos nucifera*, que anteriormente a sua colocação no interior do cilindro teve cada unidade dividida em quatro partes conforme Figura 9. Todos os filtros anaeróbios com material suporte de anéis de bambu ou cascas de coco verde possuíam o mesmo volume total.



Figura 9: 1- Cascas de coco verde espécie *Cocos nuciferae* 2 – vista superior das cascas de coco no reator

Destaca-se que a adoção do coco verde como recheio busca a obtenção de novos materiais suporte, atendendo as localidades que não possuem uma facilidade para a

aquisição dos materiais tradicionalmente empregados. Cruz *et al.* (2013) obteve remoção de matéria orgânica em termos de DQO de 58,6% empregando cascas de coco como material de recheio dos filtros anaeróbios.

O efluente do conjunto dos 2 filtros anaeróbios com material suporte de bambu era direcionado para uma caixa de armazenamento de efluente, apresentada na Figura 5. A partir deste ponto, bombeado ao longo do dia de forma intermitente para os dois filtros de areia, por meio de um sistema automatizado, o qual emprega 2 bombas para cada filtro de areia, utilizadas em máquinas de lavar roupas (marca ASKO, Modelo 602247) conforme Figura 10 e esquema da Figura 5 na página 49, bombas B3 e B4.



Figura 10. Detalhe da bomba de aplicação do efluente anaeróbio na superfície do filtro de areia

Antes do líquido atingir a superfície dos leitos de areia, o mesmo se chocava com um piso de concreto quadrado de 0,20 m de comprimento (Figura 11). Na colisão, formam-se gotículas que são uniformemente espalhadas sobre o leito.



Figura 11:Placa de distribuição do líquido sobre a superfície dos filtros de areia

4.2. FILTRO DE AREIA

Na construção dos filtros de areia, foram utilizadas caixas cilíndricas com estrutura de fibra de vidro e diâmetro interno de 1,00 m. Para a composição do leito foram empregadas três camadas estratificadas a partir da base do reator. A primeira possuía 0,20 m de profundidade e foi composta por Brita 2, com diâmetro efetivo (D_{10}) de 16,12 mm, coeficiente de desuniformidade (C_D) de 1,88. Na Figura 12 está o esquema de um filtro de areia com a disposição das camadas

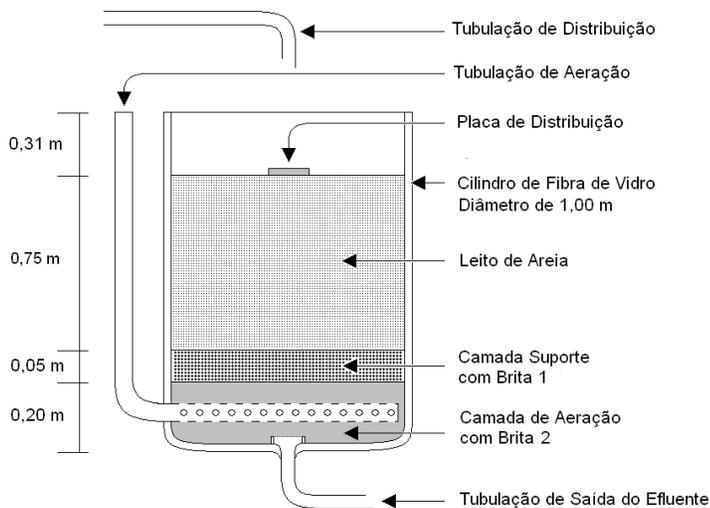


Figura 12: Esquema dos filtros de areia

Logo acima estava a camada formada por Brita 1 com D_{10} igual a 7,51 mm, C_D de 1,66, tendo 0,05 m de profundidade. Este material objetiva sustentar a areia,

impedindo que suas partículas sejam arrastadas para fora da estrutura do sistema. Quanto ao leito de areia adotou-se a profundidade de 0,75 m, que segundo Tonetti (2008) era o valor mais adequado para o tratamento do efluente oriundo dos filtros anaeróbios. A areia empregada foi a popularmente denominada de média, classificada de acordo com procedimento apresentado pela NBR 6502 (1995), possuindo um diâmetro efetivo de 0,17 mm, coeficiente de desuniformidade de 3,14.

4.3. ASPECTOS OPERACIONAIS

Os filtros anaeróbios FB2 e FB3 foram operados com fluxo ascendente e tempo de detenção hidráulica de 12 horas. O líquido proveniente destes reatores foi aplicado sobre as superfícies de cada leito de areia em oito cargas de 25 Lm⁻², que totalizaram uma taxa de aplicação de 200 L.m⁻²dia⁻¹ em cada leito de areia. Segundo Tonetti (2008) e Dominato (2011) adotando-se esta dose e taxa há a completa nitrificação do efluente ou seja, transformação do nitrogênio amoniacal em nitrogênio na forma oxidada (nitrito e nitrato), para posterior estudo da desnitrificação do mesmo.

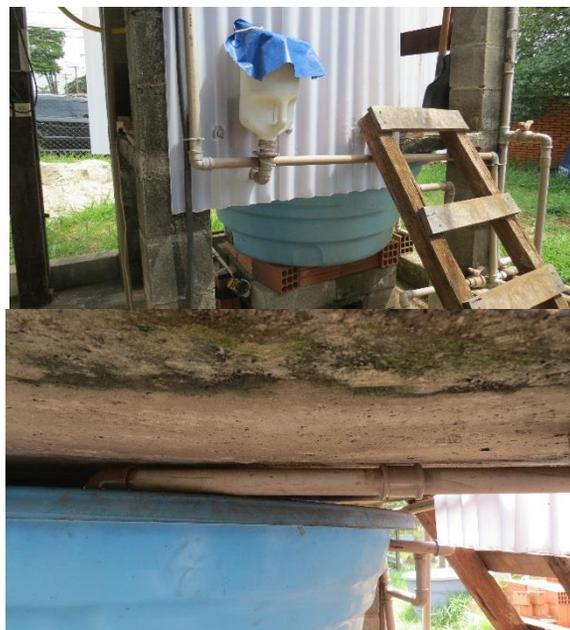
Ao efluente dos filtros anaeróbios foi adicionado carbonato de sódio em barrilha na concentração de 266 mgL⁻¹ para garantir uma alcalinidade propícia a reação de nitrificação deste efluente nos filtros de areia.

Ademais, o consumo da alcalinidade do meio pode ocasionar uma queda de pH. Conforme tratado na revisão bibliográfica, as bactérias desnitrificantes tem seu pH ótimo em torno da neutralidade e portanto têm seu metabolismo alterado ou mesmo inibido por condições inadequadas de pH.

O valor da concentração da solução de carbonato de sódio foi obtido utilizando a Equação 3 e cálculos efetuados considerando a alcalinidade já presente no efluente anaeróbio.

A aplicação do sal foi feita diariamente pela manhã adicionando-se 1 L da solução preparada na caixa de efluente anaeróbio, utilizando um sistema de aplicação visualizado na Figura 13, o qual está conectado por uma tubulação de PVC à caixa de

efluente anaeróbio. Esta tubulação sai da base do recipiente de aplicação e alcança a metade da caixa de efluente anaeróbio.



2

Figura 13:1 - Recipiente de aplicação do sal e 2 – Vista lateral do recipiente do sal e tubulação de ligação do recipiente do sal com a caixa de efluente anaeróbio.

4.4. ESTUDO DA DESNITRIFICAÇÃO

Os filtros anaeróbios FB2 e FB3 funcionaram como produtores de efluentes para alimentar os filtros de areia, cujo efluente passou para uma caixa da qual foi bombeado até o FAD conforme esquema da Figura 5 da página 49.

A investigação da capacidade de desnitrificação do filtro anaeróbio foi feita aplicando-se inicialmente 0% do efluente nitrificado proveniente dos filtros de areia FA1 e FA2 e 100% do esgoto bruto no filtro anaeróbio desnitrificante FAD (Figura 8, página 52) e posteriormente houve o aumento gradativo de efluente nitrificado conforme Tabela 7 da página 59.

A entrada do esgoto bruto e efluente nitrificado nos filtros de areia foi feita conjuntamente no FAD conforme Figura 14.

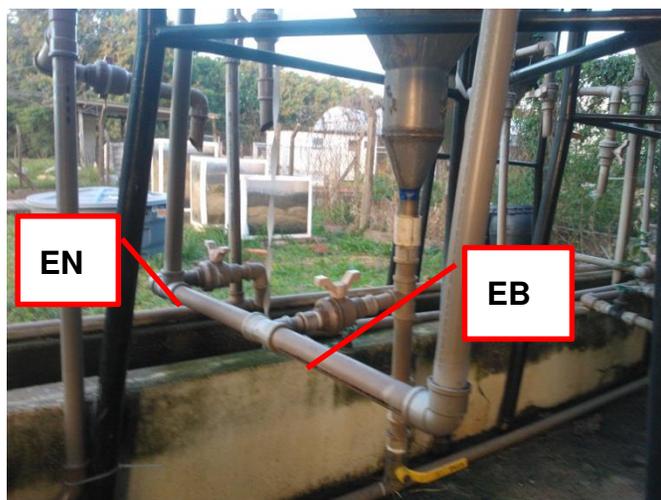


Figura 14. Entrada de esgoto bruto (EB) e efluente nitrificado (EN) no FAD

As porcentagens (esgoto bruto e efluente nitrificado) foi aplicada no filtro desnitrificante de acordo com a vazão total afluyente de $24 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ou $0,576 \text{ m}^3\text{d}^{-1}$ advinda da bomba dosadora (correspondente às bombas B5 e B6 da Figura 5, página 49). Essa vazão propiciou um tempo de detenção hidráulica de 16 horas para um filtro anaeróbio de 374 L de volume útil de reação (500 litros total).

Conforme expresso na Equação 5, é necessário um composto orgânico utilizado como doador de elétrons para a reação de desnitrificação ocorrer, dessa forma a fonte de elétrons utilizada nesta pesquisa foi a matéria orgânica presente no esgoto bruto. Além disso, a diminuição gradativa da porcentagem do esgoto bruto em paralelo ao aumento gradativo da porcentagem de efluente nitrificado aplicados permitiu a averiguação da melhor relação Carbono/Nitrogênio para a transformação das formas oxidadas de nitrogênio (nitrito e nitrato) em nitrogênio gasoso.

No decorrer da pesquisa avaliou-se as diferentes relações entre a vazão de efluente nitrificado proveniente dos filtros de areia e a vazão total afluyente, conforme Tabela 7, página 59.

Tabela 7: Fases de aplicação do efluente nitrificado e esgoto bruto no FAD

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5
Taxa de Aplicação efluente nitrificado (%)	0	12,5	25,0	37,5	50,0
Taxa de Aplicação do esgoto bruto (%)	100	87,5	75,0	62,5	50,0
Vazão do efluente nitrificado (m ³ dia ⁻¹)	0	0,072	0,144	0,216	0,288
Vazão do esgoto bruto (m ³ dia ⁻¹)	0,576	0,504	0,432	0,360	0,288

A aplicação do efluente nitrificado e esgoto bruto no filtro anaeróbio utilizado na desnitrificação, foi feita por bombas peristálticas da marca Provitec com vazão nominal de $0,57 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. Na Figura 15 está a vista superior de uma bomba peristáltica bem como as bombas instaladas para dosagem dos respectivos efluentes.



Figura 15:1 - Vista da superior da bomba peristáltica da marca Provitec e 2 – bombas peristálticas instaladas

Toda parte física utilizada neste estudo, filtros anaeróbios, filtros de areia e tanques de armazenamento já estavam construídos. Entretanto, para adequação das instalações existentes à pesquisa foram feitas algumas modificações como instalação de bombas individuais de aplicação do efluente anaeróbio na base dos filtros da areia (Figura 10), instalação de bomba na base da caixa de efluente anaeróbio (Figura 13), instalação de dupla tubulação na base do filtro desnitrificante para entrada do esgoto bruto e efluente nitrificado (Figura 14), instalação de bomba para recalque do efluente dos filtros de areia e instalação de recipiente e tubulação para aplicação de sal na caixa de efluente anaeróbio.

O LABPRO conta com um conjunto de 5 filtros anaeróbios e 4 filtros de areia mas na presente pesquisa utilizou-se 3 filtros anaeróbios sendo 2 filtros com material de recheio de anéis de bambu e 1 filtro com cascas de coco verde da espécie *Cocos nucifera* e, 2 filtros de areia intermitentes. Também foi necessário o uso de 4 tanques de armazenamento do efluente nitrificado (já pertencentes ao LABPRO), caixa de distribuição do esgoto bruto localizada acima dos filtros anaeróbios de anéis de bambu (Figura 7) e caixa de distribuição do efluente nitrificado (Figura 7).

4.5. COLETA DE AMOSTRAS E ANÁLISES LABORATORIAIS

Para averiguação do objetivo proposto, foram coletadas amostras do esgoto bruto, conjunto do efluente nitrificado nos filtros de areia e efluente do filtro anaeróbio desnitrificante correspondente respectivamente aos pontos P01, P02 e P03 do fluxograma da Figura 5, sendo que as coletas foram feitas semanalmente às terças e quintas-feiras.

Para cada amostra coletada foram feitas as seguintes análises conforme Tabela 8.

Tabela 8. Análises físico-químicas desenvolvidas na pesquisa

Parâmetro	METODOLOGIA	Frequência de realização
Ácidos Orgânicos Voláteis	DI LALLO, 1961	Semanal
Alcalinidade	SM20 2320 B	Semanal
Condutividade	SM 2510 B	Semanal
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	SM20 5520 D	Semanal
Nitrato	Colorimétrico-NitraVer 5-HACH	Semanal
Nitrito	SM20 4500 NO ₂ B	Semanal
Nitrogênio Amoniacal	SM20 4500 NH ₃ C	Semanal
Nitrogênio Total Kjeldahl	SM20 4500 N Org B 4500 NH ₃ C	Semanal
pH	SM20 4500 H ⁺ B	Semanal
Sólidos Suspensos Fixos	SM20 2540 E	Semanal
Sólidos Suspensos Totais	SM20 2540 D	Semanal
Sólidos Suspensos Voláteis	SM20 2540 E	Semanal
Turbidez	SM20 2130 B	Semanal

A escolha dos parâmetros físico-químicos considerou os seguintes aspectos: legislação quanto ao descarte e possível reúso do efluente gerado, comparação dos

resultados obtidos com a bibliografia estudada e com isso verificar a eficiência do sistema proposto.

4.6. AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos nas análises laboratoriais em cada um dos parâmetros foram confrontados com os limites apresentados nas legislações pertinentes. Todos os dados foram submetidos a um tratamento estatístico fazendo-se uso do Programa Bioestat 5.0 (AYRES, 2005) e avaliados quanto a variância (ANOVA) e as médias comparadas utilizando o teste de Kruskal-Wallis ao nível de 5% ($p \leq 0,05$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados que serão apresentados foram divididos em dois diferentes subitens. No subitem 5.1 será apresentado o comportamento do filtro anaeróbio com material suporte de cascas de coco verde (filtro desnitrificante) anteriormente a aplicação do efluente nitrificado (Etapa 1). No subitem 5.2 serão discutidos os dados obtidos após a aplicação deste efluente nitrificado (Etapas 2 a 5).

5.1. ETAPA 1 – AVALIAÇÃO DO FILTRO ANAERÓBIO DESNITRIFICANTE ANTERIORMENTE A APLICAÇÃO DO EFLUENTE NITRIFICADO

Na Etapa 1 do estudo aplicou-se 100% de esgoto bruto no Filtro Anaeróbio Desnitrificante objetivando avaliar a performance da digestão anaeróbia neste reator. Também avaliou-se a performance dos filtros de areia na nitrificação do efluente dos filtros anaeróbios FB2 e FB3 (produtores de efluente anaeróbio), os quais operaram com TDH de 12 horas. É importante destacar que não foram apresentados os dados referentes ao efluente destes dois filtros anaeróbios (FB2 e FB3), visto que eles somente cumpriram a função de gerar o efluente anaeróbio que seria aplicado no filtro de areia para a obtenção do efluente nitrificado.

O Filtro Anaeróbio Desnitrificante foi operado na Etapa 1 com TDH de 16 horas por 14 semanas. Ao longo deste período foram realizadas 22 coletas para avaliação da remoção de matéria orgânica em termos de DQO e verificação do sistema tampão, mediante a verificação da alcalinidade do sistema e de seu pH. Embora o parâmetro ácidos orgânicos voláteis seja de extrema importância na avaliação da estabilidade da digestão anaeróbia, não houve sua avaliação nesse início de operação por falta de conhecimento da técnica de análise naquele momento. Nas demais etapas este parâmetro foi avaliado.

Na Tabela 9 estão apresentados os valores encontrados para o esgoto bruto (EB), efluente dos filtros de areia (N) e efluente do filtro anaeróbio desnitrificante (FAD). Conforme pode ser constatado, o esgoto bruto pode ser classificado como esgoto doméstico para os parâmetros pH, alcalinidade e sólidos suspensos (fixos e voláteis), os

quais estão dentro da faixa de concentração para essa classificação conforme valores apresentados por von Sperling (2005) e van Haandel e Lettinga (1994).

Tabela 9. Valores médios dos parâmetros avaliados da Etapa 1

	EB	FAD	N
pH	6,7 ± 0,4a*	7,1 ± 0,2b*	4,6 ± 1,3c*
OD (mgL ⁻¹)	1,3 ± 0,7a*	1,8 ± 0,8a*	6,2 ± 1,56*
AP** (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	144 ± 51a*	229 ± 47b*	11 ± 28c*
AT** (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	292 ± 54a*	355 ± 42b*	16 ± 41c*
AI**/AP	-	0,58	-
SST (mgL ⁻¹)	265 ± 233a*	35 ± 24b*	16 ± 31b*
SSV (mgL ⁻¹)	253 ± 210a*	34 ± 24b*	6 ± 9c*
SSF (mgL ⁻¹)	20 ± 24a*	2 ± 9b*	10 ± 31b*
SST/ST	0,31 ± 0,25a*	0,07 ± 0,05b*	0,04 ± 0,13b*
DQO (mgO ₂ L ⁻¹)	837 ± 295a*	291 ± 127b*	49 ± 32c*
N-amoniaco	73,7 ± 14,0a*	77,2 ± 7,7a*	20,8 ± 6,2b*
N-nitrato	3,1 ± 1,0a*	1,5 ± 0,8b*	67,1 ± 19,8c*

*médias seguidas pela mesma letra horizontal não diferem entre si (Kruskal-Wallis 5%). **

AP – Alcalinidade Parcial, AT – Alcalinidade Total e ai – Alcalinidade Intermediária.

A DQO também apresentou valores dentro da faixa de valores típica para esgoto doméstico (450 a 800 mgO₂L⁻¹) mas o nitrogênio amoniaco apresentou valores acima dessa faixa típica para esgoto bruto ou seja, entre 20 e 35 mgL⁻¹ (VON SPERLING, 2005 e VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994). O esgoto bruto apresentou média de NTK, soma do nitrogênio orgânico e amoniaco, de 98,5 ± 19,5 mgL⁻¹ sendo a maior parte desse nitrogênio na forma de amoniaco.

Uma hipótese para a alta concentração de nitrogênio amoniaco no esgoto bruto é quanto a origem desse resíduo, visto que o mesmo é proveniente da região do Hospital de Clínicas da Unicamp onde circulam cerca de 10 mil pessoas diariamente (Tonetti, 2008). Nestes ambientes públicos, o uso de banheiros em grande parte é para liberação de urina aumentando-se a quantidade de ureia no esgoto.

Conforme Figura 16, o pH do efluente do FAD ficou entre 7 e 8 na Etapa 1. O esgoto bruto também manteve seu pH em torno da neutralidade com média de $6,7 \pm 0,4$ mas o pH do efluente nitrificado nos filtros de areia ficou abaixo da neutralidade.

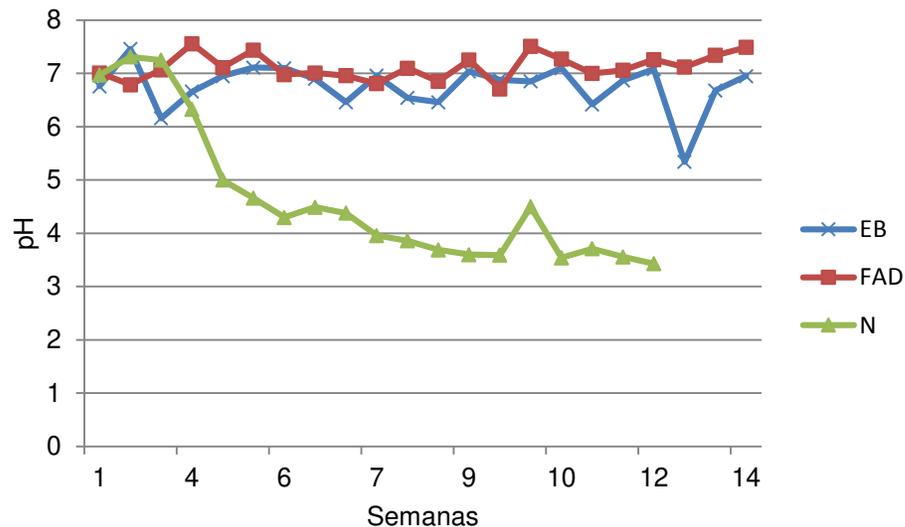


Figura 16. pH do Esgoto Bruto (EB), Efluente do Filtro Anaeróbico Desnitrificante (FAD) e Efluente Nitrificado (N) na Etapa 1

Segundo Chernicharo (2007) valores de pH abaixo de 6,0 ou acima de 8,3 devem ser evitados pois podem ocasionar inibição da produção de metano. Além da verificação da digestão anaeróbia, o pH é um parâmetro analisado no lançamento de efluentes tratados em corpos receptores assim, a Resolução CONAMA 430/2011 e o Decreto do Estado de São Paulo 8468/76 que regulamenta a Lei 997/76, estabelecem padrão de pH entre 5 e 9 para lançamento de efluentes. Dessa forma, o pH do esgoto bruto e efluente do filtro anaeróbico desnitrificante foi adequado para a continuidade da pesquisa sem comprometer a biomassa bem como, para liberação do efluente do FAD em corpos d'água quanto a este parâmetro.

Conforme citado anteriormente, a alcalinidade e o pH estão relacionados pois o aumento da concentração de íons H^+ pode levar a queda da alcalinidade. Considerando que o pH é um parâmetro apresentado em escala logarítmica, uma queda de 1 unidade de pH representa uma grande perda de alcalinidade, diante disso o monitoramento da

estabilidade da digestão anaeróbia deve verificar primeiramente a alcalinidade do sistema.

Essa relação de queda de alcalinidade e pH foi verificada no efluente dos filtros de areia a partir da 2ª semana de coleta da Etapa 1. No caso, o pH do efluente dos filtros de areia foi de 7,2 e a alcalinidade parcial e total foi $32 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ e $45 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ respectivamente. Na semana seguinte, uma queda de 1 unidade de pH (pH de 6,3 do efluente dos filtros de areia) representou uma alcalinidade parcial abaixo de $13 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ (limite de detecção do método utilizado com H_2SO_4 0,06 M) e uma alcalinidade total de $13 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$.

Verificou-se que a medida em que a concentração de N-NO_3^- efluente aos filtros de areia aumentava o pH caía (Figura 17), chegando a atingir o valor mínimo de 3,4 na 12ª semana de coleta, quando a concentração de N-NO_3^- foi de 107 mgL^{-1} . Essa relação foi verificada pois a oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito e nitrato consome alcalinidade do meio e portanto essa queda no pH do efluente dos filtros de areia evidenciou que a alcalinidade presente no líquido afluente aos filtros de areia (efluente dos filtros anaeróbios) foi insuficiente para garantir a manutenção do pH em torno da neutralidade.

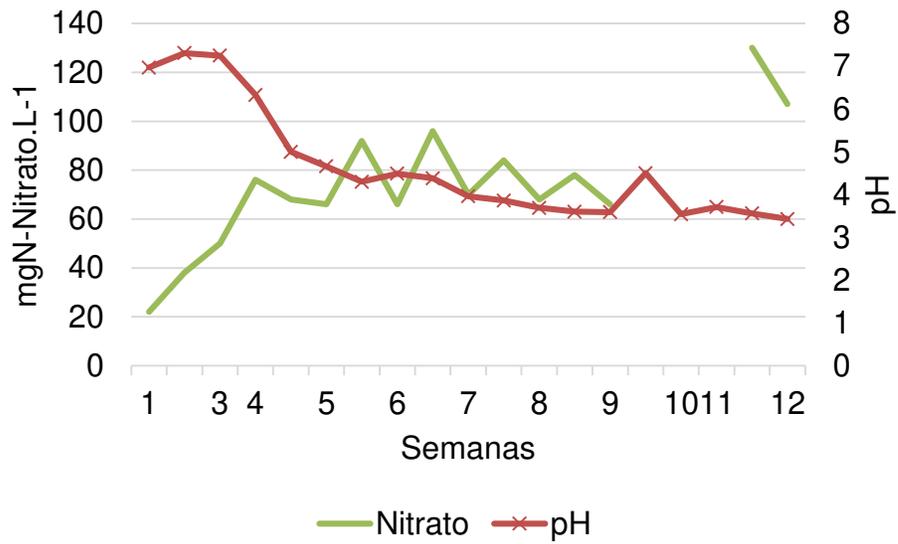


Figura 17. Efluente do filtro de areia – Concentração de N-NO_3^- x pH

A Figura 18 expõe a relação entre a alcalinidade parcial e concentração de nitrato no efluente dos filtros de areia.

³ No período entre a 9^a e 10^a semana de estudo, não foi efetuada a análise de N-NO_3^- devido a manutenção do equipamento utilizado para tal aferição. Por isso o gráfico apresenta uma lacuna quanto a concentração de N-NO_3^- .

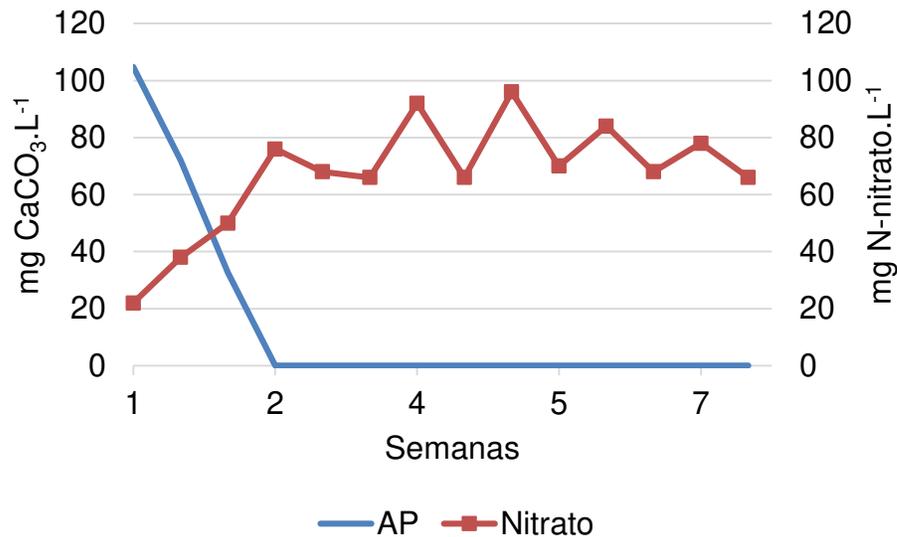


Figura 18. Gráfico Efluente do filtro de areia - Alcalinidade Parcial (AP) X concentração de nitrato

A alcalinidade ficou abaixo do limite de detecção (pH deve ser de no mínimo 5,8 para execução da metodologia utilizada) a partir da 2ª semana de estudo, deixando o sistema vulnerável a distúrbios no metabolismo das bactérias nitrificantes. Por um lado esses organismos requerem CaCO_3 na conversão do nitrogênio amoniacal a N-NO_2^- e N-NO_3^- , e por outro lado essa ausência de alcalinidade acarretou uma queda do pH muito abaixo do valor ótimo para o metabolismo nitrificante que é em torno da neutralidade.

Os filtros de areia promoveram a nitrificação de 95% do efluente dos filtros anaeróbios FB2 e FB3, tendo em vista que este efluente adentrava os filtros de areia com concentração de N-NH_3 de 71 mgL^{-1} e a concentração de N-nitrato na saída foi de $67,1 \text{ mgL}^{-1}$. Contudo, para essa transformação do nitrogênio amoniacal a N-NO_3^- , há consumo de alcalinidade (Figura 18) e conseqüente redução do pH do efluente (Figuras 16 e 17). O gráfico da Figura 18 confirma a informação da Equação 3 quanto a alcalinidade consumida na reação de nitrificação do nitrogênio amoniacal do efluente. Essa equação indica que são consumidos $7,14 \text{ mg}$ de alcalinidade bicarbonato (CaCO_3) para cada mg de nitrogênio amoniacal oxidado a nitrogênio na forma de nitrato.

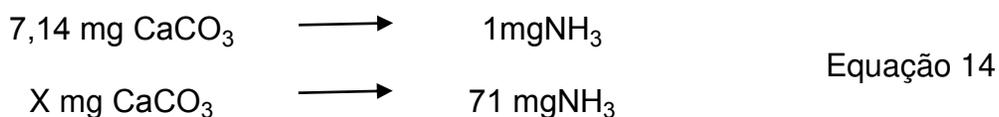
Apoiando-se na concentração de nitrogênio amoniacal afluente aos filtros de areia (71 mgL^{-1}) seriam necessários uma alcalinidade de 506 mgL^{-1} na oxidação do N-

NH₃ a N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻. Entretanto a alcalinidade parcial e total média afluyente aos filtros de areia na Etapa 1 (efluente dos filtros FB2 e FB3) foi de 250 e 349 mgL⁻¹ respectivamente ou seja, insuficiente para a nitrificação do nitrogênio amoniacal afluyente sendo necessária adição de um composto alcalino.

A transformação do nitrogênio amoniacal a N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻ é feita por microrganismos aeróbios e a quantidade de oxigênio dissolvido requerido para a nitrificação de acordo com Metcalf & Eddy (1991) é de 4,57 mg por cada mg de nitrogênio na forma de amônia oxidado a N-NO₃⁻. Os filtros de areia promoveram uma boa aeração do efluente dos filtros anaeróbios FB2 e FB3 pois a concentração média de OD na saída dos filtros de areia de 6,2 mg.L⁻¹ supriu a necessidade das bactérias nitrificantes. O líquido afluyente aos filtros de areia possuía concentração média de N-NH₃ de 71 mgL⁻¹ e na saída, a concentração de nitrogênio amoniacal caiu para 20 mgL⁻¹ enquanto a concentração de N-NO₃⁻ foi de 3,4 mg.L⁻¹ (afluyente) para 73,5 mgL⁻¹ (efluente).

Apesar da eficiência de nitrificação do efluente dos filtros anaeróbios pelos filtros de areia, a deficiência de alcalinidade e conseqüente queda no pH poderia prejudicar a continuidade da nitrificação e igualmente acarretar problemas na desnitrificação nas Etapas 2 a 5, onde este efluente nitrificado seria aplicado no filtro anaeróbio desnitrificante. Deste modo, foi necessária a correção da alcalinidade.

Para reparar essa perda foi preciso a adição de uma solução de composto alcalino. O cálculo foi feito conforme Equação 14, considerando o consumo de alcalinidade acima citado e a alcalinidade presente no efluente dos filtros anaeróbios FB2 e FB3 (produtores de efluente para aplicação nos filtros de areia).



A concentração de nitrogênio amoniacal utilizada na Equação 14, é referente ao conjunto dos efluentes dos filtros anaeróbios FB2 e FB3. Resolvendo a Equação 14, chegamos ao valor de 506 mg de CaCO₃ necessários para nitrificar o N-amoniacal do efluente anaeróbio. O efluente dos filtros anaeróbios (FB2 e FB3) possuíam alcalinidade total média de 349±24 mg CaCO₃L⁻¹, descontando portanto o valor de alcalinidade do

efluente anaeróbio, chegou-se ao valor de 157 mg de CaCO₃ fundamental para a completa nitrificação.

Entretanto, foi necessário garantir uma alcalinidade remanescente do efluente do filtro de areia pois o mesmo foi aplicado no filtro anaeróbio desnitrificante e, embora a reação de desnitrificação produza alcalinidade, pois consome os íons H⁺, o pH do meio não pode ser inferior a 7,0 segundo Metcalf & Eddy (1991) e Chen e Lin (1993). Assim, caso ocorra a queda da alcalinidade o pH do meio também pode sofrer queda.

A solução de sal foi adicionada na caixa de efluente anaeróbio utilizando o recipiente de aplicação conectado à caixa de armazenamento de efluente anaeróbio (Figura 13), a qual foi diariamente abastecida por 750 L de efluente dos reatores anaeróbios produtores de efluente (FB2 e FB3 da Figura 7). Deste modo, a adição de 1 litro de solução com 200 g do composto alcalino, possibilitou uma concentração final de carbonato de cálcio no efluente dos filtros FB2 e FB3 de 266 mgL⁻¹, permitindo assim um remanescente de alcalinidade em torno de 100 mg.L⁻¹. Os valores de alcalinidade e nitrogênio amoniacal utilizados nos cálculos acima foram coletados de amostras de efluente dos filtros (FB2 e FB3), ou seja não são os mesmos valores apresentados na Tabela 9, onde consta os valores de vários parâmetros do efluente do Filtro Anaeróbio Desnitrificante - FAD.

Nesta etapa da pesquisa, onde ainda não havia a aplicação do efluente nitrificado no reator desnitrificante, a remoção média de DQO foi de 63± 13%. Cruz *et al.* (2013), cuja pesquisa objetivou verificar a eficiência de tratamento do filtro anaeróbio com meio suporte de cascas de coco verde (utilizado na presente pesquisa), encontrou uma eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQO de 58,6% ou seja, eficiência de remoção próxima ao valor encontrado na presente pesquisa.

Na Tabela 10 são apresentados os valores médios de DQO do esgoto bruto e da saída do filtro anaeróbio encontrados por Cruz *et al.*(2013) e os valores desse parâmetro na Etapa 1 da presente pesquisa.

Tabela 10. DQO: comparação entre os dados da presente pesquisa e Cruz *et al.*(2013)

	Presente pesquisa	Cruz <i>et al.</i> (2013)
Entrada (esgoto bruto) *	837 ± 295	1105 ± 338
Saída (FAD) *	291 ± 127	281 ± 118

*Valores em mgO₂L⁻¹.

Por meio da Figura 19 verifica-se a remoção global de DQO pelo sistema combinado filtro anaeróbio/filtro de areia na Etapa 1.

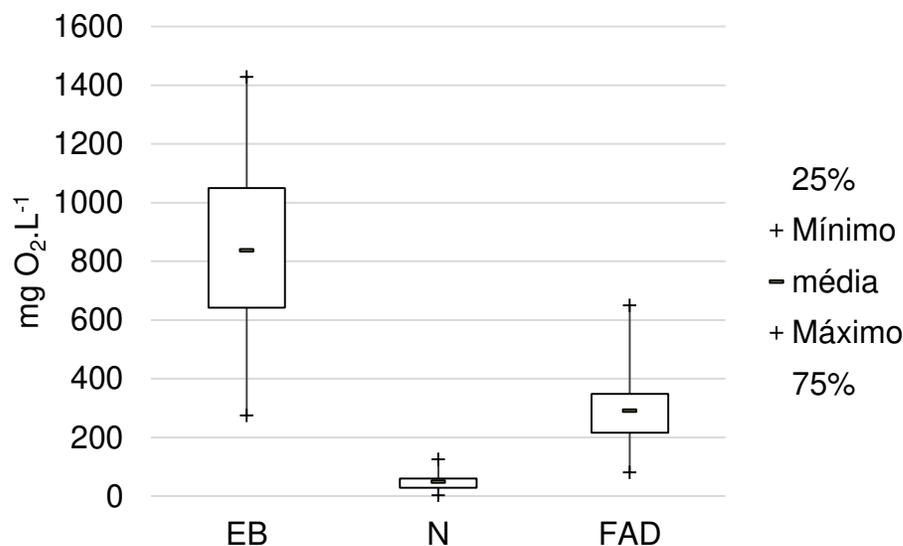


Figura 19. Gráfico tipo box-plot da DQO do Esgoto Bruto (EB), Efluente dos Filtros de areia (N) e Efluente do FAD.

O efluente do FAD apresentou DQO abaixo de 350 mgO₂L⁻¹ em 75% das amostras e em 25% das amostras a média ficou abaixo de 220 mgO₂L⁻¹ ou seja, dentro do valor limite de 360 mgO₂.L⁻¹ para lançamento de efluentes líquidos domésticos em corpos receptores em vazões de lançamento entre 20 e 100 m³.dia⁻¹ segundo resolução CONSEMA 128/2006. Entretanto, não atenderia o valor limite da legislação europeia EU/1991 para lançamento de efluentes de estações de tratamento de efluentes urbanos, cujo valor de DQO é de 125 mgO₂L⁻¹ ou eficiência mínima de remoção de 75%.

Examinando a resolução CONSEMA 128/2006 cujo limite de lançamento de efluente tratado em corpos receptores para o parâmetro DQO é de $150 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$ numa vazão de lançamento de até $10000 \text{ m}^3\text{dia}^{-1}$ e a deliberação europeia EU/1991 que estipula o limite de DQO de $125 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$ ou 75% de remoção para lançamento de efluentes de estações de tratamento de efluentes urbanos, constata-se que o conjunto do efluente dos filtros de areia atendeu plenamente o limite de lançamento para ambas legislações a partir da 3ª semana de coleta.

Os sólidos suspensos voláteis (SSV) também são importantes na determinação do monitoramento da digestão anaeróbia. No gráfico de box-plot da Figura 20 visualiza-se a remoção de SSV do sistema na Etapa 1.

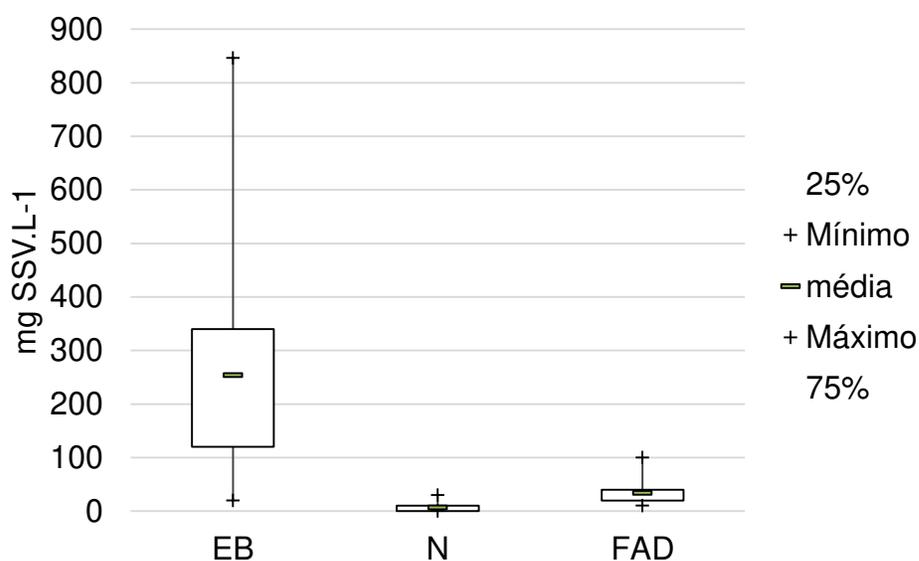


Figura 20. Sólidos suspensos voláteis EB, N e FAD

O FAD removeu $74 \pm 30\%$ do SSV presente no EB na Etapa 1. Este parâmetro permite avaliar se há carreamento de biomassa do reator para o efluente. Os sólidos suspensos totais na saída do FAD atingiram concentração média de $35 \pm 24 \text{ mgL}^{-1}$ valor próximo ao valor de SST de sistemas combinados composto por tanque séptico + filtro anaeróbio que segundo von Sperling (2005) apresentam concentração média de SST do efluente entre 30 e 60 mgL^{-1} .

Os sistemas de tratamento de esgoto supracitados se assemelham ao sistema da presente pesquisa visto que o tanque séptico tem a função de reter sólidos sedimentáveis diminuindo a quantidade de sólidos que adentrará os filtros anaeróbios. Na presente pesquisa, o bombeamento do esgoto bruto e a caixa de distribuição de esgoto bruto nos filtros anaeróbios pode ter acarretado perda de sólidos e desta forma essas duas etapas operacionais podem ter cumprido a função de tanque séptico quanto a perda de sólidos sedimentáveis do esgoto bruto. Salienta-se que a coleta do esgoto bruto e efluente nitrificado nos filtros de areia foi feita imediatamente antes da aplicação dos mesmos no reator desnitrificante.

Para lançamento em corpos receptores, este efluente poderia ser lançado numa vazão diária de lançamento de até 10000 m³ pois está abaixo da concentração de 50 mgL⁻¹ de SS (sólidos suspensos) como padrão de emissão diária na vazão acima indicada (resolução CONSEMA 128/2006) e também está dentro dos padrões de qualidade de efluente tratado da deliberação europeia a qual estabelece valor limite de 35 mg.L⁻¹ de SST para lançamento de efluentes de estações de tratamento de efluentes urbanos (EU,1991).

Diante das informações apresentadas nesta etapa, verificou-se que o Filtro Anaeróbio Desnitrificante atendeu aos valores operacionais adequados para um reator anaeróbio conforme literatura em termos de remoção orgânica (DQO), manutenção de alcalinidade e pH.

5.2. ETAPAS 2 A 5 – ESTUDO DA DESNITRIFICAÇÃO

A partir da Etapa 2, ocorria a entrada de efluente nitrificado em conjunto com o esgoto bruto no filtro anaeróbio desnitrificante (FAD). É importante destacar que nas tabelas e gráficos utilizados neste item considerou-se como afluente ao FAD o resultado da mistura entre o esgoto bruto e o efluente nitrificado.

No caso, a desnitrificação será discutida com base na carga de entrada e saída de nitrogênio ao reator, juntamente com os parâmetros de monitoramento da digestão anaeróbia. Esta comparação tem a finalidade de verificar a performance do filtro anaeróbio como reator desnitrificante sem comprometer a digestão anaeróbia.

Na Tabela 11 estão apresentadas as concentrações da série de nitrogênio, com exceção do nitrogênio amoniacal que será apresentado em tabela separada para discussão quanto a amonificação.

Tabela 11. Concentração dos compostos nitrogenados no afluente e efluente do filtro anaeróbio desnitrificante

Etapas		N° de coletas	N-NO ₂ ⁻ (mgL ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	N-Total (mgL ⁻¹)
1	Entrada	19	0,01 ± 0,01	3,4 ± 1,3	76,6 ± 14,8
	Saída	19	0,00 ± 0,01	1,6 ± 0,8	78,6 ± 7,9
2	Entrada	20	0,23 ± 0,29	9,2 ± 2,0	89,9 ± 15,9
	Saída	20	0,05 ± 0,19	1,1 ± 1,9	69,2 ± 6,9
3	Entrada	16	0,07 ± 0,09	17,6 ± 2,4	88,2 ± 14,6
	Saída	16	0,01 ± 0,02	1,2 ± 1,1	53,1 ± 4,7
4	Entrada	19	0,49 ± 0,49	30,3 ± 3,9	87,5 ± 18,7
	Saída	19	0,01 ± 0,00	1,4 ± 0,4	44,4 ± 5,2
5	Entrada	16	0,33 ± 0,18	46,9 ± 11,1	93,7 ± 19,8
	Saída	16	0,06 ± 0,18	0,8 ± 1,0	34,8 ± 3,8

Pode-se verificar pela Tabela 11 que a concentração de N-NO₂⁻ na entrada não foi crescente a cada etapa como as concentrações de nitrogênio na forma de nitrato e nitrogênio total. Esse comportamento pode ser explicado pela concentração de N-NO₂⁻ no efluente nitrificado, cuja composição era de 99% de nitrogênio na forma de nitrato e somente 1% de N-NO₂⁻ ou seja, os filtros de areia promoveram a completa nitrificação do efluente dos filtros anaeróbios FB2 e FB3. Na reação de nitrificação, o NO₂⁻ é o primeiro produto liberado no meio e será oxidado a nitrato por outro grupo de bactérias. Portanto esse primeiro produto da reação de nitrificação pode estar em maior ou menor quantidade no meio dependendo atividade metabólica das bactérias oxidantes de nitrito.

Ocorre também que a concentração das formas oxidadas de nitrogênio no efluente nitrificado oscilava tendo em vista que a transformação do nitrogênio amoniacal a nitrito e nitrato era dependente da concentração de nitrogênio amoniacal afluente aos

filtros de areia. Ademais, o metabolismo bacteriano é dependente das variáveis ambientais (principalmente temperatura e oxigênio dissolvido) ocasionando oscilações na concentração de NO_2^- e NO_3^- no efluente dos filtros de areia.

De acordo com a gráfico da Figura 21, a temperatura ambiente ficou abaixo de 30°C em todo o período experimental, entretanto deve-se considerar que a medição foi feita sempre às 7 horas da manhã, ou seja no período de temperaturas mais baixas do dia, pois de acordo com Grimm (1999) tipicamente a menor temperatura diária ocorre acerca do nascer do sol devido ao resfriamento radiativo da superfície da Terra à noite.

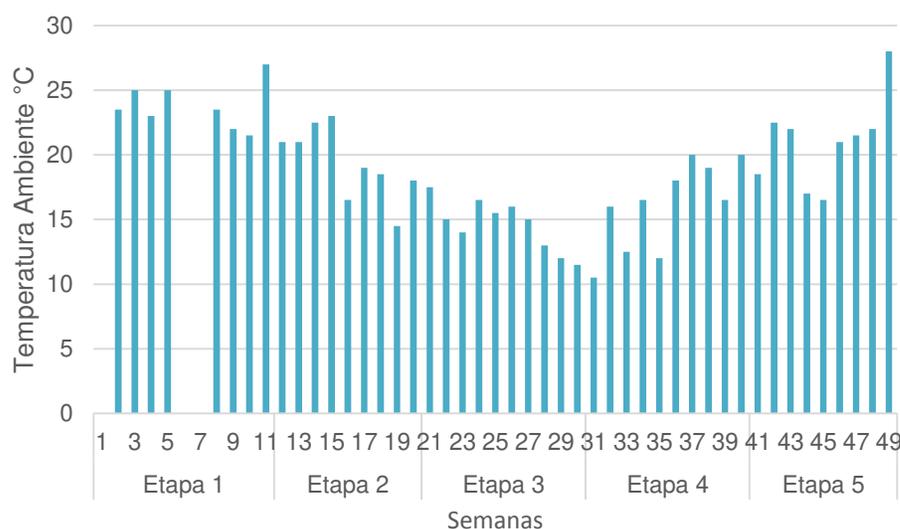


Figura 21. Temperatura ambiente ao longo do período experimental

A Etapa 3 apresentou as menores temperaturas com máxima de 19°C e mínima 9°C , visto que foi coincidente com o período de inverno. Ainda assim, o efluente dos filtros de areia alcançou média de $64 \text{ mg N-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ nesta etapa.

Na Figura 22 estão expostos os valores da concentração de entrada e saída de nitrogênio total (NT – correspondente ao nitrogênio orgânico, amoniacal, nitrito e nitrato) desde o início da operação do sistema (somente aplicação de esgoto bruto – Etapa 1) e as etapas seguintes com a aplicação do efluente nitrificado (N) em conjunto com esgoto bruto (EB) no FAD. As Etapas 2 a 5 totalizaram 71 coletas em 10 meses de pesquisa.

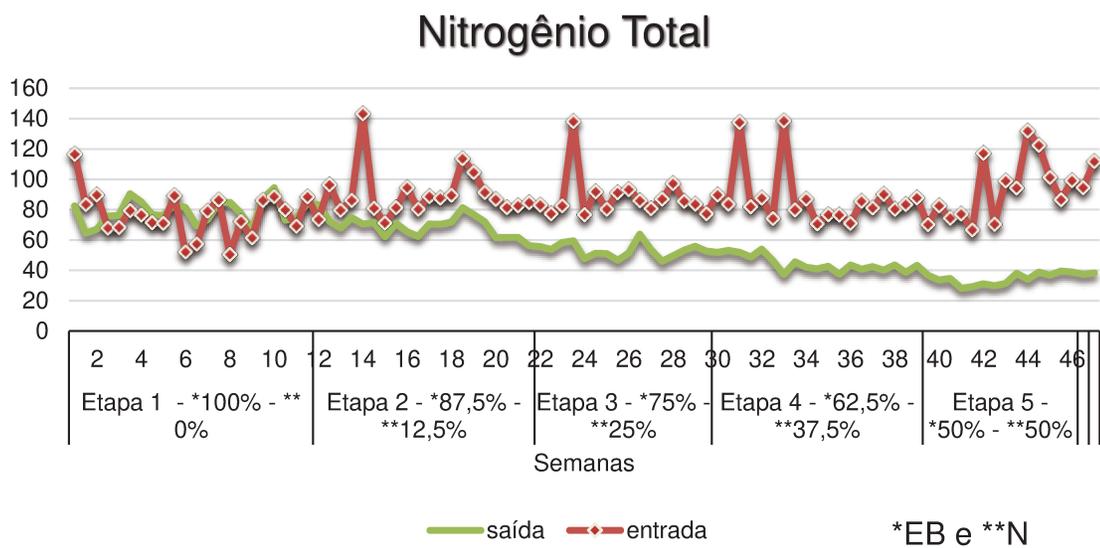


Figura 22. Concentração de nitrogênio total: entrada e saída do FAD

A partir da Etapa 2, houve um aumento gradativo na proporção de efluente nitrificado na entrada do FAD pois a cada etapa, a proporção de efluente nitrificado foi acrescida em 12,5% e a proporção de esgoto bruto foi subtraída em 12,5% (ambas proporções reguladas pela vazão afluente). O esgoto bruto apresentou concentração de NT crescente ao longo do período experimental, com média de NT de $90,13 \pm 22,7 \text{ mgL}^{-1}$. A concentração de NT no efluente nitrificado também foi crescente mas com valor menor, com média de NT de $75,85 \pm 22,97 \text{ mgL}^{-1}$, e isso acarretou em uma concentração de NT afluente ao FAD entre 80 e 90 mgL^{-1} apesar da menor proporção de esgoto bruto aplicada ao reator. A análise estatística de Kruskal-Wallis (5%) apontou que há diferença significativa ($p < 0,05$) entre a concentração de NT do esgoto bruto e efluente nitrificado considerando todas as etapas.

Essa menor concentração de NT no efluente nitrificado nos filtros de areia se deve possivelmente a utilização do nitrogênio do meio para síntese celular visto que o efluente nitrificado é o produto do tratamento do sistema simplificado composto pelos filtros anaeróbios FB2 e FB3 seguido pelos filtros de areia.

É possível verificar na Figura 22 que a concentração de nitrogênio total na saída do FAD diminuiu a cada etapa de aplicação conjunta de esgoto bruto e efluente nitrificado, apesar do aumento da proporção de efluente nitrificado na entrada. A

diminuição da concentração de NT na saída do FAD possivelmente ocorreu pela desnitrificação bem como pela utilização do nitrogênio amoniacal (um dos constituintes do NT) para síntese bacteriana.

Na Figura 23 é possível constatar que a partir da Etapa 3, 50% das amostras na saída do FAD ficaram abaixo de 60 mgL^{-1} de nitrogênio total. Considerando uma concentração média de entrada entre 88 mgL^{-1} e 93 mgL^{-1} observou-se uma diminuição entre 25% e 63% de NT da concentração afluyente para efluente ao FAD da Etapa 3 até a Etapa 5.

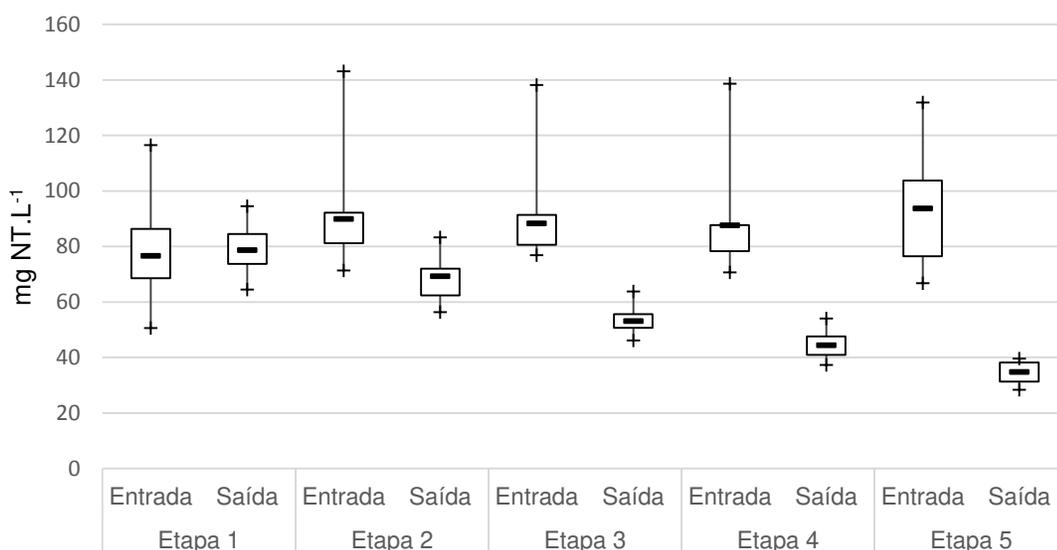


Figura 23. Concentração de entrada e saída de nitrogênio total no FAD

O gráfico da Figura 23 confirma a tendência de diminuição da concentração de nitrogênio total na saída do FAD em comparação à entrada. A análise estatística de Kruskal-Wallis (5%) aponta que há diferença significativa ($p < 0,05$) na concentração de NT na entrada do FAD somente entre as etapas 1 e 5, sendo as demais etapas sem diferença significativa entre si. A concentração de saída de NT do FAD apresentou diferença estatística ($p < 0,05$) entre a Etapa 1 e as etapas 3, 4 e 5. As etapas sequenciais 1 e 2, 2 e 3, 3 e 4, 4 e 5 não apresentaram diferença entre si ($p > 0,05$). Essa análise aponta que entre etapas sequenciais, o aumento da proporção de efluente nitrificado aplicado ao FAD não se refletiu no aumento da concentração do NT afluyente ao FAD. A

diferença de concentração afluente de NT só foi estatisticamente perceptível a cada duas etapas.

Na Tabela 12 estão expostos os dados de carga de NT e N-NO₃⁻ afluente e efluente ao FAD.

Tabela 12. Carga de N-NO₃⁻ e NT: entrada e saída do FAD

	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5
gN-NO₃⁻.m⁻³.d⁻¹				
Entrada*	14,28 ±3,22a	27,21 ± 3,72ab	46,81 ± 6,01bc	71,76 ± 17,66c
Saída*	1,77 ± 2,94d	1,90 ± 1,76de	2,17 ± 0,72e	1,37 ± 1,60d
gNT.m⁻³.d⁻¹				
Entrada*	112,60 ± 2,37a	135,94 ± 22,48b	134,85 ± 28,8b	144,30 ± 30,56b
Saída*	106,65 ± 10,67c	81,85 ± 7,30d	68,46 ± 8,09de	53,62 ± 5,86e

* Cargas seguidas pela mesma letra na horizontal não diferem entre si (Kruskal-Wallis 5%).

O efluente do filtro anaeróbio desnitrificante (FAD) apresentou diminuição da carga de nitrogênio total e N-NO₃⁻ desde a primeira semana de aplicação conjunta do efluente nitrificado e esgoto bruto.

Avaliando-se os dados da Tabela 12 verifica-se o aumento gradativo quanto a carga de NT e N-NO₃⁻ aplicada ao FAD ao longo das etapas (quanto ao NT houve aumento da Etapa 2 para a 3 e da Etapa 4 para Etapa 5), bem como a diminuição da carga de NT e N-NO₃⁻ na saída do FAD, semelhante aos dados da Tabela 11 e gráfico da Figura 21. Constata-se também que não houve diferença estatística (Kruskal-Wallis 5%) entre as etapas nas cargas de saída de N-NO₃⁻. Somente a Etapa 4 apresentou diferença significativa (p <0,05) das etapas 2 e 5, ou seja, o reator apresentou a mesma carga de saída de N-NO₃⁻ em todas as etapas conforme análise estatística, apesar do aumento da carga de entrada. Pode-se constatar que a biomassa do FAD apresentou rápida

aclimatação a cada ampliação da proporção de efluente nitrificado, tendo em vista análise estatística e também a concentração de N-NO_3^- efluente ao FAD permanecer inferior a 2 mgL^{-1} em 90% das coletas.

Quanto a carga de NT na saída do FAD, a Etapa 2 apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) das demais etapas e não houve diferença significativa entre as etapas 3 e 4, 4 e 5. Diante desta análise estatística, levanta-se a hipótese de que a cada aumento de 12,5% de efluente nitrificado aplicado, o reator alcançou maior porcentagem de remoção de NT em relação a etapa anterior. As cargas de entrada de NT aumentaram mas as cargas de saída de NT, entre as etapas supracitadas não apresentaram diferença significativa segundo Kruskal-Wallis (5%). Na Etapa 2 a carga média de NT na saída do FAD foi 11% menor em relação a Etapa 1 e 23% maior em relação a Etapa 3. Essa porcentagem na carga de saída de NT foi diferente a cada etapa visto que entre a Etapa 3 e Etapa 4 houve diminuição de 16% na carga de NT e a Etapa 5 obteve 21% menos NT que a Etapa 4.

Comparando com a Etapa 2 (primeira etapa de aplicação do efluente nitrificado no FAD), a diminuição da carga foi crescente a cada nova proporção de aplicação pois a Etapa 3 apresentou 23% menos NT, a Etapa 4 com 35% e a Etapa 5, 49% menos NT em relação a Etapa 2. Isso ocorreu possivelmente pelo aumento da biomassa desnitrificante no reator com o aumento da carga de nitrogênio aplicado. No início da aplicação de 12,5% de efluente nitrificado (Etapa 2) o reator não possuía biomassa desnitrificante visto que até aquele momento operava apenas com carga orgânica. Com o advento do efluente nitrificado, a biomassa redutora de nitrato foi crescendo visto que foi fornecida fonte de carbono (esgoto bruto).

Estudando um reator anaeróbio compartimentado para desnitrificação de efluente sintético (com nitrato de sódio e sacarose como fonte de nitrato e de carbono respectivamente), Barber e Stuckey (2000) alcançaram uma eficiência de desnitrificação de 96% após 5 horas de experimento. O reator construído por Barber e Stuckey (2000) possuía 8 compartimentos de igual volume, sendo que os 6 primeiros compartimentos operavam para desnitrificação e os 2 últimos compartimentos foram utilizados para

nitrificação do efluente. O reator operava em fluxo horizontal com TDH total de 20 horas, o que propiciava um fluxo pistão em que a concentração de N-NO_3^- adicionado era menor em cada compartimento, restando menor quantidade de N-NO_3^- passível de redução para os compartimentos finais.

Os compartimentos 1 e 2 foram os que alcançaram a maior remoção de nitrato visto que o líquido afluenta adentrava o compartimento 1 com concentração de $176 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ e $43 \text{ mgN-NO}_2^- \text{L}^{-1}$ e na saída do compartimento 2 a concentração de N-NO_3^- e N-NO_2^- eram 37 mgL^{-1} e $0,7 \text{ mgL}^{-1}$ respectivamente (BARBER e STUCKEY, 2000).

A medida em que o substrato (matéria orgânica) é consumido, há a síntese da biomassa (no caso do presente estudo, biomassa desnitrificante devido ao fornecimento de nitrato como receptor de elétrons). Como a cada nova etapa acrescia-se 12,5% de efluente nitrificado, a síntese de novas bactérias desnitrificantes era propiciada, mesmo com a diminuição da proporção de esgoto bruto visto que a DQO média deste efluente foi de 1040 mgL^{-1} e somente 10% das amostras tiveram concentração inferior a $500 \text{ mgO}_2 \text{L}^{-1}$ em todo o período experimental isto é, havia fonte de carbono para a redução do N-NO_3^- a N_2 .

Um indicativo de aumento da biomassa desnitrificante foi a permanência da concentração de N-NO_3^- na saída do reator inferior a 2 mgL^{-1} em 90% das coletas, mesmo com o aumento na concentração de N-NO_3^- afluenta (Etapas 2 a 5 em que houve aplicação de efluente nitrificado). A cada etapa uma maior quantidade de N-NO_3^- foi adicionada ao reator necessitando num maior número de microrganismos para promover a redução deste composto. A concentração média de N-NO_3^- na saída do FAD não foi alterada mesmo quando do aumento da proporção de efluente nitrificado.

Na última semana de aplicação de 12,5% de efluente nitrificado (Etapa 2) a concentração de N-NO_3^- efluente ao FAD foi de $0,7 \text{ mgL}^{-1}$ e na primeira semana de aplicação da proporção de 25% de efluente nitrificado (Etapa 3), a concentração média na saída do FAD foi de $0,55 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ ou seja, mesmo após aumento da proporção de efluente nitrificado a concentração de N-NO_3^- na saída não sofreu acréscimo.

Em pesquisa para avaliar o desempenho de remoção de matéria orgânica e nitrogenada utilizando um reator híbrido com zonas anaeróbia e aeróbia e recirculação entre elas, Netto e Zaiat (2012) obtiveram um resultado semelhante quanto a resposta do reator a aplicação de maior quantidade de nitrogênio. Numa razão de recirculação de $r=0,5$ do efluente da zona aeróbia (efluente com nitrato) para zona anaeróbia (desnitrificante) houve uma diminuição de 65% de NT, e quando a razão de recirculação passou para $r=1,5$ a diminuição entre a concentração afluyente e efluente de NT do reator aumentou para 75% tendo em vista que a concentração de NT na entrada em $r=0,5$ foi de $40 \pm 5 \text{ mgL}^{-1}$ e saída de $14 \pm 02 \text{ mgL}^{-1}$, e com $r = 1,5$ a concentração de NT foi a mesma da razão anterior mas com saída de NT de $10 \pm 01 \text{ mgL}^{-1}$. A concentração de N-NO_3^- na saída do reator híbrido foi de $05 \pm 02 \text{ mgL}^{-1}$ na razão de recirculação de 0,5 e concentração de $03 \pm 01 \text{ mgL}^{-1}$ na razão de recirculação de 1,5 mas os autores não divulgaram a concentração de N-NO_3^- na entrada da zona anóxica.

Huang, Wu e Chen (2005) alcançaram uma eficiência de remoção de NT de 55% num sistema combinado de reator UASB e reator de Lodo Ativado tratando efluente de suinocultura. O reator UASB operava com TDH de 15,1 horas e o reator de Lodo Ativado TDH de 24 horas e taxa de recirculação do reator de Lodo Ativado para o reator UASB de $r=1,0$. A concentração de nitrogênio oxidado a nitrato efluente ao reator de Lodo Ativado foi de $180 \pm 03 \text{ mgL}^{-1}$, entretanto os autores não divulgaram a concentração de saída de N-NO_3^- do sistema combinado UASB-Lodo Ativado. Os dados divulgados somente apresentam a remoção de NT pelo sistema combinado, tendo em vista que a recirculação foi feita na razão de 1,0 de efluente do reator de Lodo Ativado ($180 \text{ mg N-NO}_3^- \text{L}^{-1}$) para o reator UASB, com entrada de efluente suíno na concentração de 400 mgNTKL^{-1} .

Após passagem pelo FAD o efluente apresentou diminuição de $41 \pm 17\%$ de NT, e foi mais eficiente na diminuição da concentração de N-NO_3^- com diminuição de $93 \pm 13\%$ entre a concentração afluyente e efluente ao FAD. Na Figura 24 podemos visualizar as informações da Tabela 12 quanto a carga de N-NO_3^- .

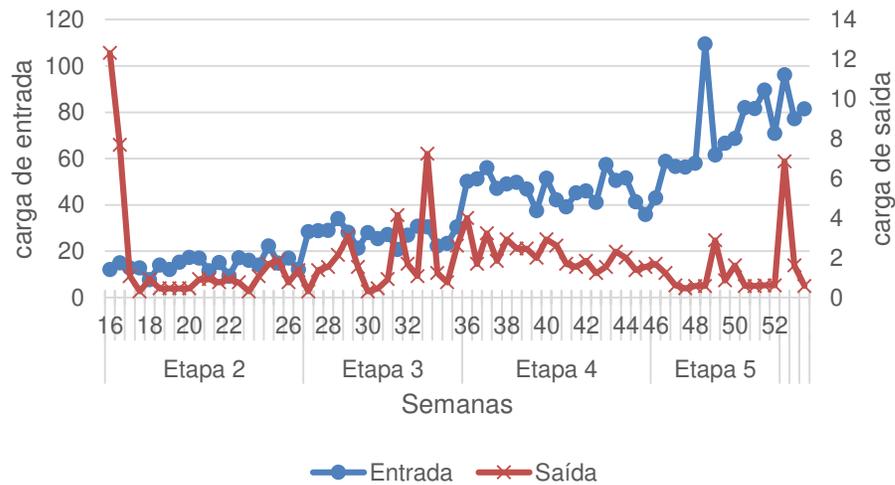


Figura 24. Carga de N-NO_3^- de entrada e saída do FAD ($\text{g.m}^{-3}\text{.dia}^{-1}$)

Tonetti *et al.* (2013) alcançaram uma eficiência de remoção de N-NO_3^- inferior ao valor encontrado na presente pesquisa utilizando como reator desnitrificante – RD um filtro de brita 1. O RD recebia efluente nitrificado em filtros de areia juntamente com efluente anaeróbico (utilizado como fonte de carbono), sendo que a permanência dos efluentes no reator foi de 14 horas. A concentração de N-NO_3^- afluente ao RD foi de $57,1 \text{ mgL}^{-1}$ e na saída do mesmo, a concentração média foi de N-NO_3^- foi de $21,4 \text{ mgL}^{-1}$ ou seja, obtiveram uma eficiência de remoção de N-NO_3^- de apenas 65%.

A primeira coleta da Etapa 2 ocorreu 12 horas após a aplicação da proporção de 12,5% do efluente nitrificado, tempo inferior ao estipulado para o tratamento ocorrer, visto que o FAD operava com TDH de 16 horas. Isso se refletiu na concentração de NT e N-NO_3^- maior na saída em relação a concentração de entrada do FAD, como pode ser constatado na Figura 24 (primeiro ponto da Etapa 2). Além do líquido afluente ficar exposto por um tempo inferior ao tempo determinado para o tratamento, outro fator que deve ser considerado é o tempo de crescimento da biomassa desnitrificante visto que o reator até aquele momento trabalhava apenas com carga orgânica. Assim, na segunda coleta da Etapa 2 (a qual ocorreu 48 horas após a primeira), o reator já apresentou menor concentração de nitrogênio total e N-NO_3^- , com diminuição de 22% de NT e 49% de N-NO_3^- em relação a concentração de entrada.

Lee, Shin e Hwang (2004) avaliaram o período de aclimação da biomassa desnitrificante com base na remoção de DQO pelo reator após adição de N-NO_3^- . O objetivo da pesquisa foi avaliar a performance do reator USB com diferentes relações carbono/nitrogênio. O reator USB alcançou uma remoção de DQO de 98% sem adição de nitrato por um período de 50 dias e após adição de nitrato, numa relação C/N de 30, a remoção de DQO caiu para 75% sendo recuperada para 90% após 250 dias de operação numa relação C/N de 10, o que segundo os autores representou a aclimação da biomassa aos compostos nitrogenados.

Na presente pesquisa, observou-se um curto período de aclimação de biomassa desnitrificante visto que após 48 horas de aplicação de 12,5% de efluente nitrificado ao FAD, já houve uma diminuição de 49% de N-NO_3^- entre a concentração de entrada e saída, considerando que a concentração de entrada (esgoto bruto + efluente nitrificado) foi de $9,7 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ e saída de $05 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$.

Não foi observado efeito semelhante ao estudo de Lee, Shin e Hwang (2004) quanto a diminuição da remoção de DQO pelo reator após aplicação de efluente nitrificado. Contrariamente houve uma maior remoção de matéria orgânica em termos de DQO pelo FAD tendo em vista que na Etapa 1 houve remoção de 63% e nas demais etapas (Etapas 2 a 5, aplicação de efluente nitrificado no FAD) a DQO do líquido efluente ao FAD foi entre 68 e 80% menor em relação a DQO afluente.

Akunna *et al.* (1993b) encontraram um período de aclimação da biomassa desnitrificante superior ao da presente pesquisa. Os pesquisadores utilizaram um recipiente incubado com biomassa de digestor anaeróbio e alimentado com glucose como fonte de carbono e KNO_3 como fonte de nitrato na concentração inicial de $156 \text{ mg N-NO}_3^- \text{L}^{-1}$. Após 24 horas de experimento, todo o N-NO_3^- adicionado foi reduzido a N-NO_2^- , mas somente após 120 horas todo o N-NO_3^- adicionado fora reduzido a N_2 . Quando ampliada a concentração afluente de N-NO_3^- para 635 mgL^{-1} , a redução do N-NO_3^- para N-NO_2^- perdurou 144 horas, e a completa redução para N_2 se iniciou após a 168ª hora de experimento e finalizada após 240 horas de experimento.

Na presente pesquisa, as coletas ocorreram em dias alternados impossibilitando a avaliação do tempo exato de aclimação ou a taxa de redução de N-NO_3^- . Entretanto, foi possível verificar que em apenas 48 horas já havia biomassa desnitrificante apontada pela diferença entre a concentração de N-NO_3^- na entrada e na saída do reator no segundo dia de coleta da Etapa 2 (aplicação de 12,5% de efluente nitrificado).

A concentração de nitrogênio amoniacal também foi menor na saída do FAD em todas as etapas de aplicação do efluente nitrificado comparado a Etapa 1 (etapa de estabilização da digestão anaeróbia) conforme verifica-se na Tabela 13. Entre as etapas 2 a 5 houve diminuição da concentração de N-NH_3 na entrada e conseqüente menor concentração de nitrogênio amoniacal na saída do FAD, comparado à Etapa 1.

Tabela 13. Concentração (mgL^{-1}) de entrada e saída de nitrogênio amoniacal

Etapas	Entrada	Saída
1	$73,7 \pm 14,0a^*$	$77,2 \pm 7,7a^*$
2	$63,0 \pm 8,5b^*$	$60,4 \pm 5,7b^*$
3	$50,9 \pm 6,0bc^*$	$46,7 \pm 4,1bc^*$
4	$36,7 \pm 3,9cd^*$	$37,5 \pm 4,9cd^*$
5	$27,9 \pm 4,7d^*$	$27,4 \pm 3,8d^*$

*Valores seguidos pela mesma letra na vertical não diferem entre si (Kruskal-Wallis 5%)

Esta menor concentração de N-NH_3 na entrada pode ser decorrente da diluição do esgoto bruto, o qual contribuiu em média com 12% a 48% do nitrogênio amoniacal de entrada. Contudo, a concentração de nitrogênio amoniacal no esgoto bruto também foi diminuindo a cada etapa visto que na Etapa 1, a concentração média de N-NH_3 no esgoto bruto foi de $73,7 \pm 14,0 \text{ mgL}^{-1}$ e na última etapa do estudo, a concentração diminuiu para $55,5 \pm 9,4 \text{ mgN-NH}_3\text{L}^{-1}$. O teste de comparação de amostras de Kruskal-Wallis (5%) demonstrou que há diferença significativa entre a concentração de nitrogênio amoniacal no esgoto bruto entre as etapas 1, 4 e 5. As etapas 1, 2 e 3 não apresentaram diferença significativa entre si. Salientando que a concentração de entrada demonstrada nas tabelas e gráficos refere-se a junção da concentração de esgoto bruto e efluente

nitrificado nos filtros de areia em suas respectivas proporções de aplicação da etapa correspondente.

Entretanto, na Tabela 13 está exposto que não houve aumento na concentração de $N-NH_3$ na saída do FAD em comparação a concentração de entrada entre as etapas 2 a 5. Isso é um indicativo que não houve redução do nitrato para nitrogênio amoniacal considerando que na Etapa 1 (100% de esgoto bruto no FAD) houve um aumento médio de 4% entre a concentração de nitrogênio amoniacal na entrada e saída do FAD indicando que houve a produção de amônia pela biomassa nesta primeira etapa. Após o início da aplicação de efluente nitrificado no reator, este aumento na concentração de nitrogênio amoniacal no efluente do FAD não foi observado.

Na Figura 25 pode-se verificar a homogeneidade entre as amostras na entrada e saída do FAD nas etapas 4 e 5, visto que neste tipo de representação gráfica, quanto menor o box interno mais homogêneo é o conjunto de dados e menor o desvio padrão. Em relação às etapas 2 e 3, verifica-se que a concentração de entrada é maior que a concentração de saída.

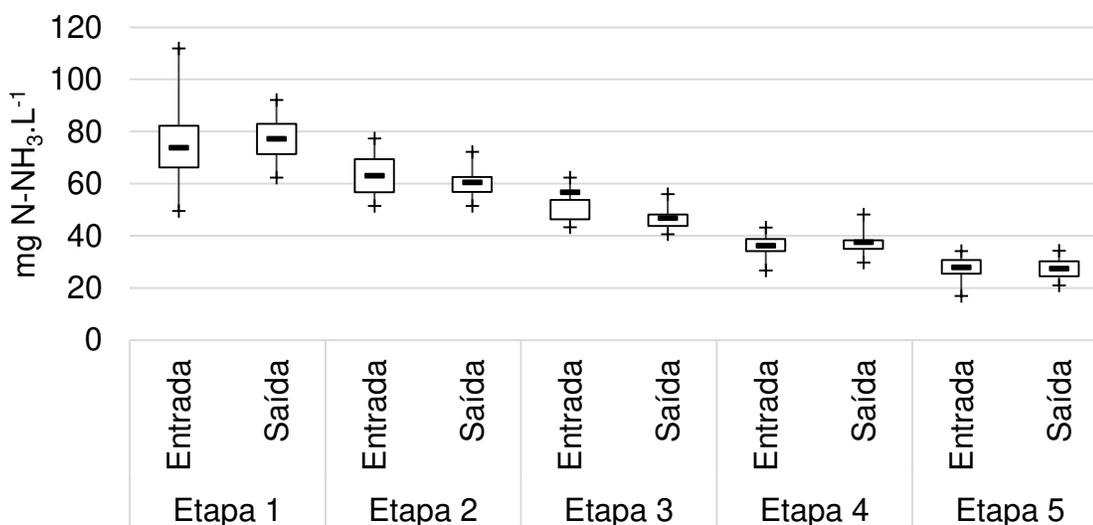


Figura 25. Entrada e Saída de nitrogênio amoniacal no FAD

A análise estatística também mostrou que não houve diferença significativa entre a concentração de entrada e saída de $N-NH_3$ do FAD, considerando cada etapa separadamente. Na Etapa 1 por exemplo, a concentração média de $N-NH_3$ no FAD de

73,7 ± 14 mgL⁻¹ e de 77,2 ± 7,7 mgL⁻¹ respectivos a entrada e saída, não diferem estatisticamente segundo análise de Kruskal-Wallis ao nível de 5%. Essa ausência de diferença estatística entre a concentração de entrada de saída de N-NH₃ no FAD foi repetida em todas as Etapas ou seja, essa informação é outro indício que não houve ganho (nem perda) de nitrogênio amoniacal pelo FAD.

Diante das informações supracitadas, verifica-se que não houve redução do N-NO₃⁻ para N-NH₃ como pode ocorrer em ambientes anóxicos em presença de bactérias facultativas formadoras de amônia para síntese celular, quando a única fonte de nitrogênio é o nitrato. Essa ausência de redução de N-NO₃⁻ para N-NH₃ é evidência que a diminuição da concentração de N-NO₃⁻ no efluente do FAD se deu por redução do N-NO₃⁻ a nitrogênio gasoso bem como outros produtos intermediários da desnitrificação como N₂O e NO. Infelizmente não foi possível qualificar e quantificar o biogás gerado no reator e assim verificar quais gases gerados na redução do nitrato.

Lopes (2013) em pesquisa com sistema combinado de Filtro Anaeróbio e Biofiltro Aerado Submerso (BAS) objetivando encontrar a melhor razão de recirculação de efluente do BAS para o Filtro Anaeróbio na remoção de compostos orgânicos e nitrogenados de esgoto bruto, alcançou valor médio de N-NH₃ na saída do Filtro Anaeróbio de 46±5,7 mgL⁻¹ na razão de recirculação de 0,5. Na razão de 4,0 a concentração de N-NH₃ no efluente do Filtro Anaeróbio passou para 15,4± 8,5 mgL⁻¹ ou seja, deve-se considerar o efeito da diluição com o aumento da recirculação segundo o autor.

Akunna *et al.* (1993b) relataram em pesquisa com incubação de biomassa anaeróbia visando a avaliação da redução de nitrato utilizando várias concentrações do mesmo, que amônia decresce a medida em que a concentração de nitrato aumenta. As concentrações de N-NO₃⁻ utilizadas foram de 156, 312 e 635 mgL⁻¹ e após 240 horas de experimento a concentração de nitrogênio amoniacal no meio era de 28, 9 e 11 mgL⁻¹ respectivamente as concentrações de N-NO₃⁻ aplicadas.

As Etapas 2, 3 e 5 apresentaram diminuição na concentração de saída do nitrogênio amoniacal no FAD em 4%, 8% e 1,7% respectivamente frente ao aumento das

concentrações de N-NO_3^- destas etapas. Somente a Etapa 4 apresentou 2,2% de aumento na concentração de nitrogênio amoniacal efluente ao FAD. Perante essas informações verifica-se que o comportamento do reator foi semelhante ao estudo de Akunna *et al.* (1993b) em que a concentração de nitrogênio amoniacal efluente é menor a medida em que aumenta-se a concentração de N-NO_3^- afluente.

Barber e Stuckey (2000) explicam que o crescimento das bactérias anaeróbias facultativas é 16 vezes mais rápido quando o nitrato é o receptor de elétrons comparado ao CO_2 como agente oxidante. Diante deste fator, as bactérias redutoras de nitrato a N_2 demandam alta quantidade de nitrogênio na forma de amônia para sua síntese ou seja, quanto maior a quantidade de nitrato afluente, maior crescimento de biomassa desnitrificante consumindo nitrogênio amoniacal para síntese de novas bactérias e com isso menor quantidade de nitrogênio amoniacal no efluente de reator desnitrificante.

O processo de desnitrificação envolve reações de óxido-redução e portanto requer um doador e um receptor de elétrons. O nitrato desempenha o papel de agente oxidante e receberá elétrons da matéria orgânica do esgoto bruto, a qual é o agente redutor. Na presente pesquisa, a matéria orgânica de saída do FAD (representada pela DQO) apresentou valores menores (média de saída de 173 ± 79) quando do início da aplicação do efluente nitrificado comparada a etapa com aplicação de 100% de esgoto bruto (média de DQO na saída de 291 ± 127). Este dado indica que houve maior consumo da matéria orgânica após a aplicação do efluente nitrificado. Este maior consumo pode estar associado ao uso da matéria orgânica como agente redutor na redução do nitrato disponível no meio.

A média de DQO de entrada no FAD foi de $727 \pm 301 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$ (média ponderada da DQO do esgoto bruto e DQO do efluente nitrificado) e a DQO média na saída do FAD foi de $186 \pm 101 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$, indicando uma remoção média de DQO $72 \pm 13\%$ considerando todas as etapas. No gráfico da Figura 26 observa-se a homogeneidade da DQO de saída entre as Etapas 2 a 5, considerando o reduzido tamanho do box interno.

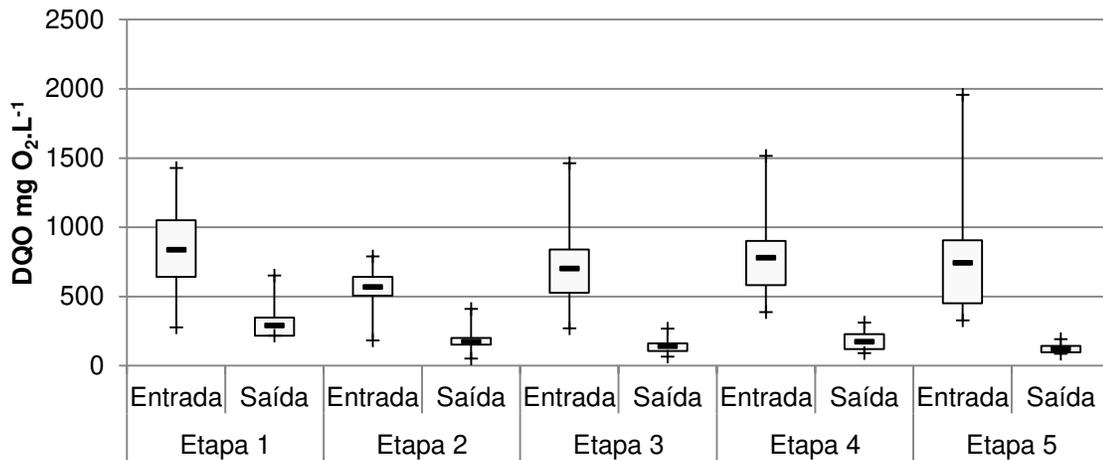


Figura 26. DQO de entrada e saída do FAD

Na Etapa 1 (somente aplicação de esgoto bruto) a remoção média de DQO pelo FAD foi de $63 \pm 13\%$ e após a introdução de efluente nitrificado, houve um aumento na porcentagem de remoção de DQO para $75 \pm 12\%$ entre as etapas 2 a 5. Nota-se portanto um indício de remoção de N-NO_3^- visto que na reação de redução do N-NO_3^- para N_2 há consumo de matéria orgânica (agente redutor) conforme explicado anteriormente. Ressaltando que a concentração de DQO de entrada após adição de efluente nitrificado considera a proporção de esgoto e efluente nitrificado aplicados ao FAD, ou seja o cálculo da porcentagem de remoção apresentado acima já considera a diluição do afluente ao FAD.

O sistema combinado construído por Huang, Wu e Chen (2005) composto por reator UASB operando com TDH de 15,1 horas e reator de Lodo Ativado com TDH de 24 horas propiciou uma remoção de 85% de DQO pelo reator anaeróbio e 97% pelo sistema global tratando efluente de suinocultura.

Lopes (2013) alcançou uma eficiência de remoção de DQO pelo filtro anaeróbio menor comparada a presente pesquisa e à pesquisa supracitada. Na razão de recirculação de 0,5, a remoção de DQO do filtro anaeróbio de Lopes (2013) foi de 65% considerando a equalização do esgoto bruto e efluente recirculado.

O manual de controle de nitrogênio da Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA, 1993) propõe um método de estimativa da quantidade de DQO

requerida na redução do NO_3^- . Considerando a demanda de oxigênio exercida num dado sistema por um substrato orgânico, converte-se essa DQO em equivalência de nitrato com base na necessidade de 2,86 mg de O_2 para conversão de 1 mg de N-NO_3^- a N_2 . No exemplo dado pelo manual, basta dividir a DQO pelo fator de 2,86 e quantificar a concentração de N-NO_3^- teoricamente reduzido.

De acordo com as informações acima, é possível estimar a quantidade de DQO necessária para redução do N-NO_3^- afluente, apenas multiplicando a concentração de N-NO_3^- na entrada do FAD pelo fator 2,86. Na Tabela 14 é apresentado os valores teóricos de DQO necessários para redução do N-NO_3^- a cada etapa de aplicação conjunta de esgoto bruto e efluente nitrificado em filtros de areia.

Tabela 14. DQO teórica e DQO real aplicada para desnitrificação

Etapas	N-NO_3^- (mgL^{-1})	DQO teórica requerida ($\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$)	DQO real aplicada ($\text{mg O}_2\text{L}^{-1}$)	DQO removida($\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$) 1)	% de remoção DQO pelo FAD
1	-	-	837 ± 295	546 ± 279	$63 \pm 13\%$
2	$9,2 \pm 2,0$	26	568 ± 149	395 ± 151	$68 \pm 14\%$
3	$17,6 \pm 2,4$	33	700 ± 288	561 ± 291	$77 \pm 10\%$
4	$30,3 \pm 3,9$	89	779 ± 273	607 ± 282	$75 \pm 11\%$
5	$46,9 \pm 11,1$	136	742 ± 420	620 ± 410	$80 \pm 08\%$

Destaca-se que a concentração de entrada informada refere-se a junção da DQO do esgoto bruto e efluente nitrificado em suas respectivas proporções de acordo com a etapa estudada, ou seja a concentração de entrada apresentada já contempla a diluição. Também é importante verificar que a estimativa deve ser feita utilizando-se a concentração de nitrogênio oxidado a nitrato e não a concentração de nitrato.

Com base nos dados da Tabela 14 verifica-se que entre 4,6% e 18% da DQO afluente é necessária para a redução do N-NO_3^- a N_2 segundo a estimativa de 2,86 mg

de O₂ por mg N-NO₃⁻ reduzido. Tomando por base a remoção de DQO na Etapa 1 (100% de esgoto bruto no FAD) de 63% houve um aumento de 5% de remoção de DQO entre a Etapa 1 e Etapa 2 (12,5% de efluente nitrificado) ou seja, o aumento da porcentagem de remoção de DQO pode estar atrelado a introdução do NO₃⁻ afluente.

Essa porcentagem de remoção foi crescente em todas as etapas, acompanhando o aumento da proporção de efluente nitrificado aplicado ao FAD. Na Figura 27 confirma-se a concomitante remoção de carga orgânica e N-NO₃⁻ pelo Filtro Anaeróbio Desnitrificante.

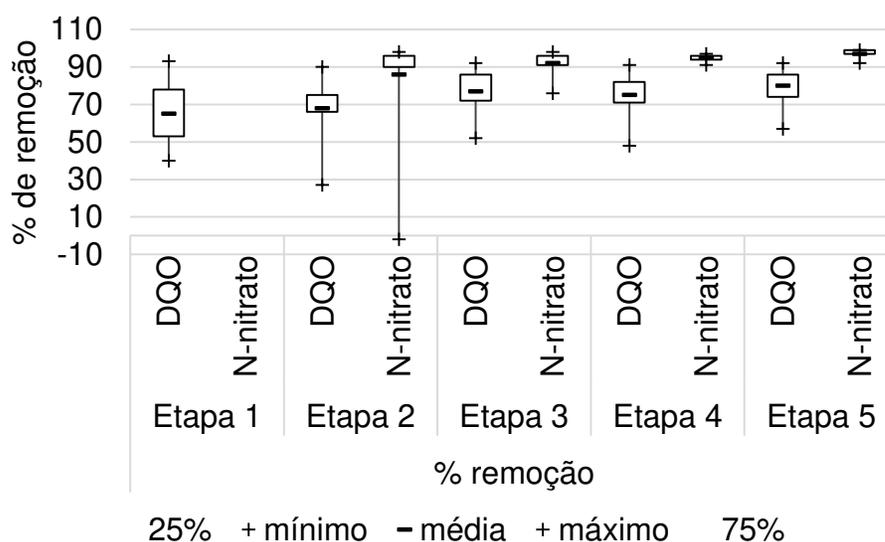


Figura 27. Remoção de DQO e N-NO₃⁻ pelo Filtro Anaeróbio Desnitrificante.

Analisando a Figura 27, verifica-se que o aumento da porcentagem de remoção de DQO foi convergente com a porcentagem de remoção de N-NO₃⁻.

Na Tabela 15 estão expostos os valores de DQO afluente e efluente ao FAD e a partir dos valores de DQO de saída do FAD pode-se confirmar o aumento gradativo na remoção de DQO.

Tabela 15. DQO média de entrada e saída do FAD

Etapas	Entrada	Saída
1	837 ± 295a*	291 ± 127c*
2	568 ± 149b*	173 ± 79d*
3	700 ± 288ab*	139 ± 58d*
4	779 ± 273ab*	172 ± 66d*
5	742 ± 420ab*	121 ± 30d*

*Médias seguidas da mesma letra na vertical não diferem entre si (Kruskal-Wallis 5%)

Analisando a Tabela 15 também é possível verificar que apesar da diminuição da proporção de esgoto bruto aplicada ao FAD, a cada etapa do estudo a DQO permaneceu na faixa de valores entre 700 e 800 mgO₂L⁻¹. Este fato pode ser explicado pela DQO do esgoto bruto, cuja média foi de 1040 mgO₂L⁻¹ e em 50% das amostras a DQO foi entre 650 e 1240 mgO₂L⁻¹ considerando as etapas de aplicação conjunta de esgoto bruto e efluente nitrificado no reator. Desta forma, mesmo diminuindo-se a proporção de esgoto bruto em 12,5% a cada etapa, a DQO afluente ao FAD permaneceu alta.

Baseando-se ainda na Tabela 15, verifica-se que embora a cada etapa do estudo houve o acréscimo em 12,5% na porcentagem de efluente nitrificado, ampliando assim a concentração de N-NO₃⁻ na entrada do FAD, não houve comprometimento da remoção de DQO pelo reator. Este evento pode ser comprovado pela DQO na saída não apresentar diferença significativa (p > 0,05) entre todas as etapas segundo análise de variância de Kruskal-Wallis (5%). Ressaltando que a concentração de N-NO₃⁻ efluente ao FAD foi inferior a 2 mgL⁻¹ em todas as etapas.

Na avaliação da digestão anaeróbia um parâmetro muito importante é a concentração de ácidos voláteis, os quais são produzidos na fase de acidogênese. Esses ácidos são importantes pois são os substratos utilizados tanto pelas bactérias acetogênicas quanto pelas arqueas metanogênicas (ambas responsáveis pela digestão anaeróbia) além do consumo desses compostos pela biomassa desnitrificante. Portanto,

o acúmulo de ácidos orgânicos pode ser indício de desequilíbrio na biomassa consumidora desse substrato.

A concentração de ácidos orgânicos voláteis, analisada pela concentração de ácido acético, deve ficar entre 200 e 300 mgL⁻¹ no tratamento anaeróbio de esgoto doméstico e de acordo com a Figura 28, em todas as Etapas de aplicação do efluente nitrificado a concentração de ácidos orgânicos ficou abaixo dos valores supracitados.

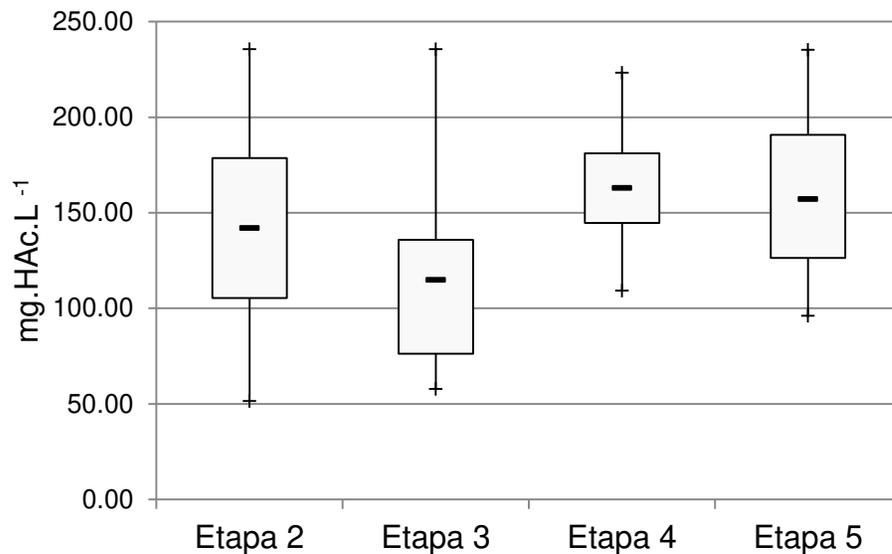


Figura 28. Gráfico box-plot de ácidos orgânicos voláteis na saída do FAD

Neste parâmetro, a Etapa 4 apresentou resultados mais homogêneos em comparação às demais etapas como pode ser visto na Figura 28. Embora a concentração média de ácidos orgânicos na saída do reator na Etapa 4 ($162,9 \pm 32$ mgHAcL⁻¹) ter sido superior à média da concentração de ácidos da Etapa 5 ($142,5 \pm 42$ mgHAcL⁻¹), na Etapa 4 a concentração de ácidos orgânicos ficou abaixo de 144,6 mgHAcL⁻¹ em 25% das amostras e em 75% das amostras a concentração de ácidos orgânicos ficou abaixo de 181,2 mgHAcL⁻¹ (diferença de 36,6 mgL⁻¹). Enquanto a saída de ácidos na Etapa 5 foi mais heterogênea com concentração abaixo de 126,3 mgL⁻¹ em 25% das amostras a 190,8 mg.L⁻¹ em 75% das amostras ou seja, diferença de 64,4 mgL⁻¹.

Entre as Etapas 2 e 3 e Etapas 4 e 5, houve diminuição na concentração de ácidos orgânicos na saída do FAD e esta diminuição é indício da remoção de nitrogênio visto que, segundo Akunna *et al.* (1993a) as bactérias desnitrificantes tem preferência por

compostos fermentados de carbono como os ácidos orgânicos formados na fase de acidogênese da digestão anaeróbia.

Utilizando glucose, glicerol, ácido láctico e ácido acético como fontes de carbono na desnitrificação em reator anaeróbio em escala de bancada, Akunna *et al.* (1993a) constataram que nos meios contendo os ácidos não houve acúmulo de nitrogênio amoniacal, houve aumento da alcalinidade no meio (evidência de desnitrificação) e todo o nitrato adicionado foi desnitrificado.

Her e Huang (1995) e Elefsiniotis e Li (2006) confirmam a preferência da biomassa desnitrificante por ácidos orgânicos voláteis, principalmente ácido acético.

Numa relação C/N de 3,2 Her e Huang (1995) alcançaram 100% de desnitrificação e uma mínima relação específica C/N de 1,9 g C/g N-NO₃⁻ utilizando o ácido acético como fonte de carbono. A pesquisa foi conduzida em recipientes incubados com biomassa desnitrificante previamente aclimatada, com iguais concentrações de biomassa mas diferentes relações C/N utilizando KNO₃ como fonte de nitrato e metanol, ácido acético, ácido benzoico e glucose como fontes de carbono. Os pesquisadores observaram que na mesma relação C/N, a eficiência de desnitrificação foi menor com o ácido benzoico comparado às demais fontes de carbono e sugerem que a eficiência de desnitrificação pode ser influenciada pela estrutura química e a massa molar da fonte de carbono utilizada. A mínima relação C/N requerida para desnitrificação aumentou na seguinte ordem de fonte de carbono: metanol (0,9 - 10g C/g N-NO₃⁻), ácido acético (> 1,9 g C/g N-NO₃⁻), glucose (> 2,0 g C/g N-NO₃⁻) e ácido benzoico (3,0 – 3,6 g C/g N-NO₃⁻) ou seja, maior massa molar mais carbono necessário para desnitrificação.

Elefsiniotis e Li (2006) alcançaram uma completa remoção de N-NO₃⁻ após 250 horas de experimento, quando a fonte de carbono foi o ácido acético. Com o ácido propiônico, a remoção completa de N-NO₃⁻ ocorreu após 350 horas de experimento. Estes pesquisadores utilizaram biomassa desnitrificante obtida de uma Estação de Tratamento de Esgoto, previamente tratada para minimizar o potencial de fermentação e eliminar o conteúdo de ácidos orgânicos voláteis.

Foram utilizadas 3 concentrações de N-NO_3^- 50, 100 e 200mgL^{-1} e 4 concentrações de ácidos orgânicos voláteis de 100, 200, 400 e 800mgL^{-1} em combinações de relação C/N de 2:1 e 4:1, incubadas em frascos de Erlenmeyer de 500 mL. Nas concentrações de N-NO_3^- de 50 e 100mg.L^{-1} o tempo para remoção do N-NO_3^- foi o mesmo para o meio com ácido propiônico e ácido acético (250 horas). Porém, quando a concentração de N-NO_3^- subiu para 200mg.L^{-1} , o N-NO_3^- adicionado no meio com ácido propiônico foi completamente removido após 350 horas de experimento enquanto no meio com ácido acético o tempo para remoção da maior concentração de N-NO_3^- adicionada foi igual ao tempo com a concentração de $50\text{mg N-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ (ELEFSIONITIS e LI, 2006).

Na presente pesquisa foi possível constatar que não houve acúmulo destes ácidos no reator, o que indica consumo dos mesmos, seja pela biomassa desnitrificante seja pela biomassa metanogênica.

Embasando-se nos trabalhos acima mencionados quanto a preferência da biomassa desnitrificante por compostos fermentados de carbono, é possível aferir que a diminuição da concentração de ácidos orgânicos voláteis na saída do FAD ao longo das etapas da pesquisa é indício da redução de nitrato pela biomassa desnitrificante.

O ganho de alcalinidade no meio também evidencia a remoção de nitrogênio. Segundo Metcalf & Eddy (1991), são produzidos $3,57\text{mg}$ de alcalinidade CaCO_3 por mg de N-NO_3^- reduzido a N_2 . Na presente pesquisa, em todo período experimental, houve um ganho médio de $145 \pm 34\text{mg.L}^{-1}$ de alcalinidade parcial e $118 \pm 33\text{mgL}^{-1}$ de alcalinidade total. Esse cálculo foi feito subtraindo-se o valor da alcalinidade de entrada (esgoto bruto + efluente nitrificado segundo as proporções de cada etapa) da alcalinidade na saída do FAD. Esse ganho de alcalinidade é previsto pois a reação de redução do nitrato a nitrogênio gasoso consome íons H^+ do meio, ocasionando assim um aumento na alcalinidade.

Tomando a Equação 7 e os valores de alcalinidade parcial adquiridos após a aplicação conjunta de efluente nitrificado e esgoto bruto no FAD, a quantidade teórica de N-NO_3^- desnitrificado foi de $40,61\text{mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$.

A Tabela 16 expõe os valores de concentração média da alcalinidade parcial e total em todas as etapas da pesquisa. A alcalinidade parcial é praticamente equivalente à alcalinidade bicarbonato e sua capacidade de tamponamento se encontra na faixa de pH entre 6,5 e 7,5 aproximadamente, ou seja relevante para digestão anaeróbia. A alcalinidade total é referente ao conjunto da alcalinidade bicarbonato e alcalinidade de ácidos voláteis.

Subtraindo-se o valor da alcalinidade parcial da alcalinidade total, determina-se a alcalinidade de ácidos voláteis ou alcalinidade intermediária. A alcalinidade intermediária é importante pois a alcalinidade bicarbonato é convertida em alcalinidade intermediária pois os ácidos voláteis são mais fortes que os bicarbonatos. Dessa forma, a manutenção de uma alta concentração de alcalinidade bicarbonato e baixa alcalinidade intermediária é importante na manutenção do pH em torno da neutralidade.

Pode-se verificar que houve um aumento na alcalinidade (AP e AT) de saída do FAD comparado à alcalinidade da Etapa 1.

Tabela 16. Concentração (mg.L^{-1}) de entrada e saída de Alcalinidade Parcial (AP) e Total (AT) no FAD

Etapas	AP		AT	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
1	144 ± 51 ab*	229 ± 47 a*	292 ± 54 a*	355 ± 42 a*
2	164 ± 36 b*	304 ± 42 b*	164 ± 36 b*	399 ± 47 b*
3	114 ± 25 a*	286 ± 26 b*	114 ± 25 c*	355 ± 24 a*
4	146 ± 29 a*	270 ± 31 ab*	146 ± 29 bc*	361 ± 31 ab*
5	149 ± 24 a*	301 ± 34 b*	149 ± 24 bc*	382 ± 37 ab*

*Médias seguidas pela mesma letra na vertical não diferem entre si (Kruskal- Wallis 5%)

Concebendo que todo o N-NO_3^- adicionado foi desnitrificado, o ganho teórico de alcalinidade segundo a estimativa de Metcalf e Eddy (1991) de 3,57 mg CaCO_3/mg N-NO_3^- reduzido consta na Tabela 17.

Tabela 17. Estimativa da alcalinidade produzida da reação de desnitrificação

Etapas	N-NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	CaCO ₃ (mgL ⁻¹) teórico produzido
2	9,27 ± 2,0	33
3	17,67 ± 2,4	63
4	30,39 ± 3,9	108
5	46,99 ± 11,1	167

Observando as Tabelas 16 e 17, verifica-se que a alcalinidade produzida pelo sistema após a aplicação de efluente nitrificado foi superior à Etapa 1 em 39, 50, 31 e 44% respectivamente às etapas 2 a 5 e que a alcalinidade teórica produzida (com base na concentração de N-NO₃⁻ aplicada) foi superior em 47, 41 e 35% comparado às etapas imediatamente posteriores (2 e 3, 3 e 4, 4 e 5). Estes dados demonstram que o aumento da porcentagem de alcalinidade gerada pelo sistema a partir da Etapa 2 (início da aplicação de efluente nitrificado) na presente pesquisa foi correspondente ao aumento da porcentagem de alcalinidade teórica produzida na reação de desnitrificação.

Considerando a Etapa 5 como a mais promissora em termos de remoção de N-NO₃⁻ pois obteve um alcance de 99% de diminuição da concentração de N-NO₃⁻, a alcalinidade parcial acrescida nessa etapa foi de 151 mgCaCO₃L⁻¹. Essa concentração de alcalinidade acrescida foi inferior somente à Etapa 3 cujo ganho foi de 172 mgCaCO₃L⁻¹ (AP) e 98% de diminuição da concentração de N-NO₃⁻. A Figura 29 expõe o perfil de alcalinidade parcial de entrada e saída no FAD bem como a diminuição da concentração de N-NO₃⁻ aplicado ao FAD ao longo das etapas de estudo.

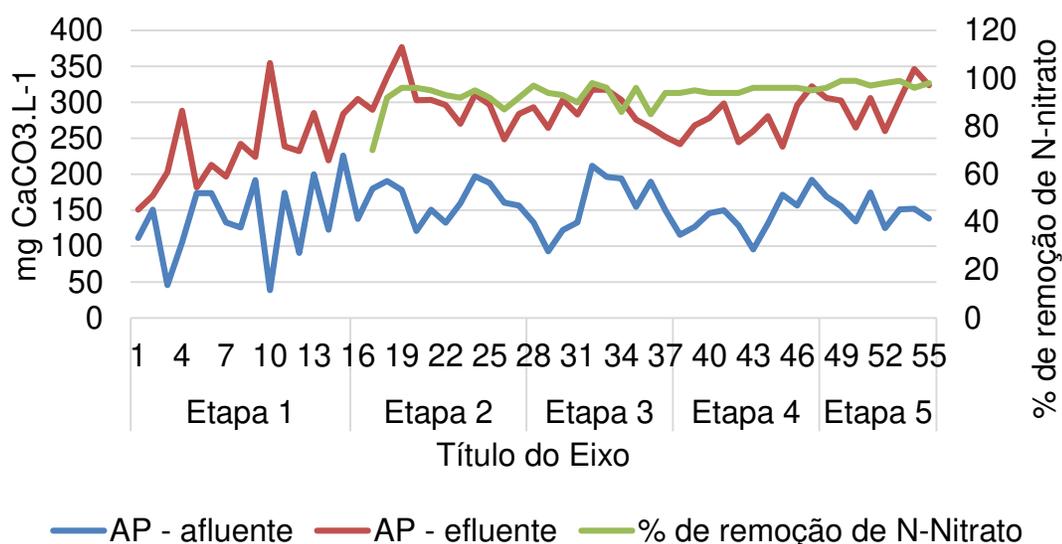


Figura 29. Alcalinidade parcial (AP) de entrada e saída e % de remoção de N-nitrato pelo FAD

A alcalinidade parcial é um parâmetro essencial no monitoramento da digestão anaeróbia bem como da reação de desnitrificação pois esse parâmetro avalia a capacidade de tamponamento do meio (tamponamento em pH entre 6,5 e 7,5) e com isso a manutenção do pH em torno da neutralidade. No gráfico da Figura 30 verifica-se que a concentração de 50% das amostras (box interno do gráfico box plot) de alcalinidade parcial ficou na faixa entre 250 e 300 mgCaCO₃L⁻¹ nas etapas 2 a 5.

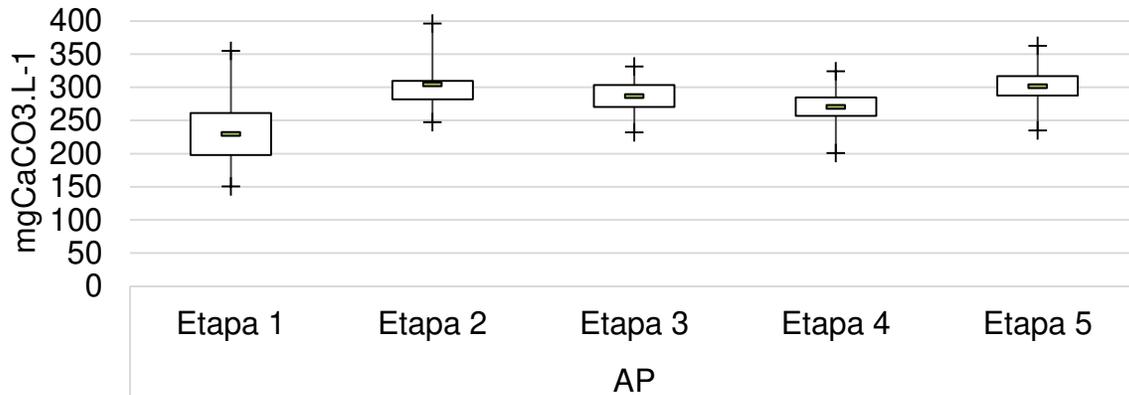


Figura 30. Gráfico tipo box-plot da Alcalinidade Parcial (AP) na saída do FAD

Analisando Tabela 16 e Figura 30 pode-se constatar que a Etapa 2 propiciou a maior média de alcalinidade parcial e total comparado às demais etapas indicando que desde o início da aplicação do efluente nitrificado ocorreu o processo de desnitrificação que promove um aumento dos valores de alcalinidade devido ao consumo de íons H^+ .

A alcalinidade intermediária (diferença entre alcalinidade total e parcial) é procedente dos ácidos orgânicos voláteis e ocorre na faixa de pH entre 3,75 e 5,75 ou seja de pouca importância na digestão anaeróbia. Entretanto deve ser analisada para a averiguação da relação com a alcalinidade parcial visto que essa relação pode indicar distúrbios no processo de digestão anaeróbia.

Os valores da relação Alcalinidade Intermediária (AI)/Alcalinidade Parcial (AP) foram entre 0,12 e 0,54. O valor ideal da relação AI/AP é de 0,3 mas outros valores podem ocorrer em sistemas que estejam em perfeito equilíbrio sendo necessário portanto verificar cada caso em particular segundo Foresti (1994) citado por Chernicharo (2007).

Na Etapa 1 a relação AI/AP apresentou maior heterogeneidade de valores com valor mínimo de 0,20 e máximo de 0,54 com média de $0,35 \pm 0,07$ enquanto nas etapas 2 a 5 a relação AI/AP foi de $0,31 \pm 0,08$, $0,24 \pm 0,07$, $0,25 \pm 0,06$ e $0,21 \pm 0,02$ respectivamente.

A ocorrência de maiores valores na relação AI/AP na Etapa 1 pode ser explicada pois nesta etapa sucedeu a estabilização da digestão anaeróbia sendo que após a 14ª coleta num total de 22 coletas esses valores permaneceram abaixo de 0,4.

Foco (2010) e Lopes (2013) atingiram valor de 0,4 na relação AI/AP no estudo da remoção de nitrogênio utilizando sistema combinado Filtro Anaeróbio/BAS na razão de recirculação de 0,5 do efluente do BAS para o FA. Ainda assim, houve a manutenção da capacidade de tamponamento do sistema com alcalinidade parcial de 194 ± 40 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ encontrado por Foco (2010) e $188,87 \pm 37,5$ mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ encontrado por Lopes (2013).

O FAD também apresentou manutenção da capacidade de tamponamento do sistema demonstrada pela conservação da alcalinidade parcial e total acima de 250 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$.

5.2.1. RELAÇÃO DQO/NITROGÊNIO NO FAD

A relação DQO/NT é um parâmetro importante na avaliação da desnitrificação pois verifica a quantidade mínima de carbono necessária na redução do nitrato, juntamente com a máxima quantidade de nitrato passível de redução. Este parâmetro alcançou o maior valor na Etapa 4 com valor médio de $8,94 \pm 2,54$ e valor máximo de 12,83. Nas demais etapas a relação DQO/NT apresentou média abaixo de 8,0, conforme verifica-se por meio da Tabela 18.

Tabela 18. Relação DQO/NT afluente ao FAD

	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5
Médias	$6,46 \pm 1,59a^*$	$7,88 \pm 2,55ab^*$	$8,94 \pm 2,54b^*$	$6,49 \pm 3,12ab^*$
Máximo	8,62	11,35	12,83	15,73
Mínimo	1,26	2,93	4,05	1,81

*médias seguidas de letras iguais na horizontal não diferem entre si (Kruskal-Wallis 5%).

Os valores expostos na Tabela 18 evidenciam que a relação DQO/NT se manteve constante em todas as etapas, não ocorrendo diferença significativa entre as etapas. Isso pode ser explicado visto que o NT é composto por nitrogênio orgânico,

amoniaco, nitrato e nitrato e a medida em que a proporção de esgoto bruto foi diminuindo a quantidade de nitrogênio orgânico e amoniacal diminuía entretanto, a maior proporção de efluente nitrificado propiciou um aumento na quantidade de nitrato, igualando assim a quantidade de nitrogênio total aplicado ao FAD, ou seja, o nitrogênio orgânico e amoniacal do esgoto bruto (maiores contribuintes de NT no FAD) foi sendo substituído por nitrato (maiores contribuintes de NT no FAD) do efluente nitrificado.

Quando analisada a relação DQO/N-NO₃ afluente ao FAD observa-se o decaimento ao longo das etapas como exposto na Figura 31.

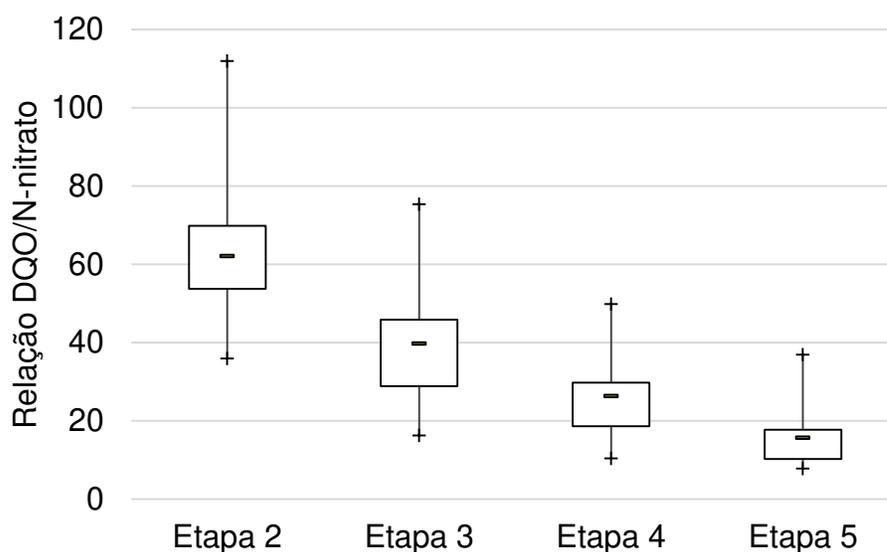


Figura 31. Relação DQO/N-NO₃

As relações DQO/N-NO₃ afluente ao FAD obtidas na presente pesquisa foram decaindo conforme aumentava-se a proporção de entrada de efluente nitrificado e diminuiu-se a proporção de entrada de esgoto bruto. Além a influência da DQO do esgoto bruto, a diferença da relação DQO/NT e DQO/N-NO₃ ocorreu devido a contribuição de NT ser superior a contribuição de N-NO₃ no esgoto bruto. Isso ocorreu em razão deste estudo utilizar esgoto bruto e efluente nitrificado em filtro de areia, ou seja, efluentes reais sem controle da concentração de entrada de matéria orgânica e de nitrato no Filtro Anaeróbio Desnitrificante.

Consoante a diminuição da relação DQO/N-NO₃⁻ (Figura 31) ocorria a remoção de nitrogênio, verificada por meio da redução na carga de N-NO₃⁻ na saída do reator visualizado na Figura 24 da página 80.

Ruiz *et al.* (2006) afirmam que a atividade de desnitrificação específica aumenta com a diminuição da relação DQO/N-NO₃⁻. Estes autores utilizaram 5 reatores de manta de lodo (USB) em escala de bancada, inoculados com lodo anaeróbio com IVL (índice volumétrico de lodo) de 22 mL.g⁻¹, proveniente de reator de tratamento de efluente de indústria de cerveja. A operação foi conduzida com relação DQO/N-NO₃⁻ de 1, 5, 10 e 100. Os resultados apontaram que em 50 dias de operação, o IVL do reator com relação DQO/N-NO₃⁻ de 1 passou de 22 mL.g⁻¹ para quase 100 mL.g⁻¹ e o reator com relação DQO/N-NO₃⁻ de 5 atingiu IVL de 80 mL.g⁻¹ após 100 dias de operação. Nas relações DQO/N-NO₃⁻ de 10 e 100, o IVL ficou abaixo de 50 mL.g⁻¹ mesmo após 150 dias de operação. O quinto reator foi utilizado como branco, e não alterou seu IVL ao longo de mais de 150 dias de operação. Estes valores de IVL indicam que no lodo com menor relação carbono/nitrogênio há prevalência de bactérias redutoras de nitrato, e consequentemente ocorre uma maior taxa de desnitrificação.

Xie *et al.* (2012) afirmam que a simultânea desnitrificação e metanogênese ocorre em relação DQO/N-NO₃⁻ maior que 7 (para glucose como fonte de carbono) e maior que 8 (para vinhaça de mandioca). Quando essa relação foi abaixo de 7 a desnitrificação foi limitada por falta de carbono orgânico e ocasionou inibição da atividade metanogênica e numa relação acima desses valores, foi observada a simultânea desnitrificação e metanogênese. O estudo de Xie *et al.* (2012) foi conduzido em escala de bancada e avaliou diferentes relações DQO/N-NO₃⁻ em frascos incubados com biomassa anaeróbia e como fontes de carbono utilizaram vinhaça de mandioca e glucose. Como fonte de nitrato, os pesquisadores utilizaram NaNO₃ em diferentes concentrações para atingir relações DQO/N-NO₃⁻ de 3, 5, 8, 19 e 55 para a cultura de vinhaça de mandioca e 3, 5, 7, 18 e 50 para a cultura com glucose como fonte de carbono.

A partir da Etapa 3 (após a 4^a semana de aplicação de 25% de efluente nitrificado) as relações DQO/N-NO₃⁻ ficaram abaixo do valor ótimo de relação

carbono/nitrogênio para a ocorrência da desnitrificação e produção de ácidos orgânicos voláteis encontradas por Rustrian *et al.* (1996), os quais indicam que em relações DQO/N-NO₃⁻ abaixo de 88,5 pode ocorrer acúmulo de produtos intermediários da redução do N-NO₃⁻ bem como uma incompleta digestão anaeróbia.

Numa relação DQO/NO_x (nitrito + nitrato) de 47 ± 14, Foco (2010) alcançou uma eficiência de desnitrificação de 89 ± 03% com um sistema combinado Filtro Anaeróbio/ BAS trabalhando com TDH de 18,6h e razão de recirculação de 0,5.

O valor médio da relação DQO/N-NO₃⁻ foi de 39,73 ± 14,4 na Etapa 3, sendo o valor ótimo encontrado por Rustrian *et al.* (1996) foi a relação DQO/N-NO₃⁻ de 88,5. Mediante cromatografia gasosa, os autores supracitados constataram que entre 15 e 39% do nitrato adicionado em reator acidogênico foi reduzido a nitrogênio molecular e óxido nitroso na relação DQO/N-NO₃⁻ de 88,5, cuja concentração de KNO₃ era de 425 mgL⁻¹.

Akunna *et al.*(1992) atestaram que na relação DQO/ N-NO₃⁻ de 8,86 (concentração de nitrato de 600 mgL⁻¹), 64% do nitrato adicionado em reator de fluxo contínuo e mistura completa foi desnitrificado. Na relação DQO/N-NO₃⁻ de 2,13 a porcentagem de desnitrificação caiu para 16%, onde a concentração de nitrato foi de 2500 mgL⁻¹.

Na relação DQO/N-NO₃⁻ de 2,13, Akunna *et al.* (1992) encontraram altas concentrações de óxidos de nitrogênio (nitrito e nitrato acima de 200 mgL⁻¹dia⁻¹) no efluente do reator anaeróbio indicando uma provável inibição da atividade desnitrificante causada pela alta concentração de nitrato na entrada do reator segundo os autores.

O valor mínimo atingido de relação DQO/N-NO₃⁻ foi de 7,77 (Figura 32 da página 99) na Etapa 5 ou seja, superior ao valor mínimo indicado por Akunna *et al.* (1992) para ocorrência acúmulo de óxidos de nitrogênio no reator mas dentro do valor indicado por Ruiz *et al.* (2006) e Xie *et al.* (2012) para ocorrência da simultânea desnitrificação e metanogênese.

Akunna *et al.*(1992) e Rustrian *et al.*(1996) afirmaram em seus estudos que a desnitrificação aumentou com a redução da relação DQO/N-NO₃⁻. Porém, ambos estudos alertam que a atividade desnitrificante é prejudicada quando a relação DQO/N-NO₃⁻ fica abaixo de 10 ou numa concentração de nitrato acima de 2000 mgL⁻¹ devido ao acúmulo de produtos intermediários da desnitrificação como NO₂ e N₂O.

Estes produtos intermediários podem inibir a atividade metanogênica e com isso comprometer a eficiência global do sistema (ANDALIB *et al.*, 2011).

A Etapa 5 atingiu a menor relação DQO/N-NO₃⁻ com média de 15, o que era esperado tendo em vista a igualdade de proporção de esgoto bruto e efluente nitrificado aplicados ao FAD nesta etapa. Apesar dessa menor relação DQO/N-NO₃⁻ não houve comprometimento da digestão anaeróbia visto que os ácidos voláteis ficaram abaixo de 145 mgHAcL⁻¹ e a alcalinidade do sistema se manteve em 276 mgCaCOL⁻¹ bem como, não houve prejuízo da diminuição do N-NO₃⁻ na saída do reator pois a concentração de N-NO₃⁻ na saída do reator permaneceu em valores abaixo de 2 mgL⁻¹.

5.2.2. AVALIAÇÃO DOS SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS

Como parte da rotina laboratorial de avaliação da desnitrificação, foi efetuada a análise de sólidos suspensos voláteis para verificar a ocorrência de arraste de biomassa além da eficiência do tratamento quanto a remoção desses compostos pelo FAD.

Na Figura 32 é apresentada a concentração de Sólidos Suspensos Voláteis em todo o período experimental.

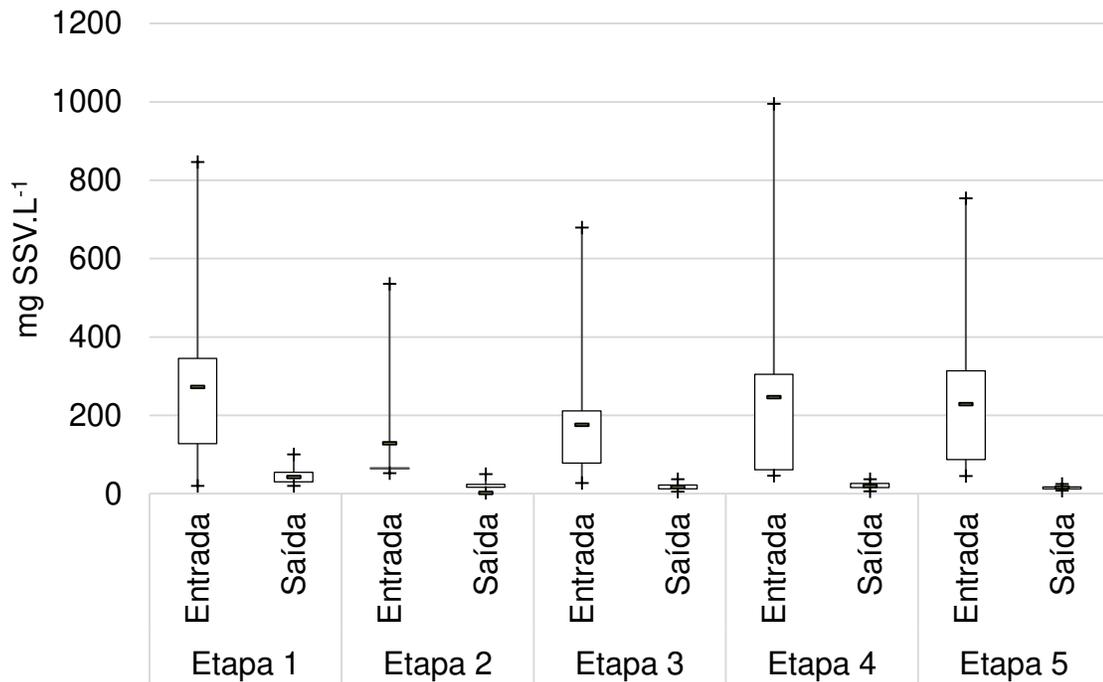


Figura 32. Sólidos Suspensos Voláteis SSV: entrada e saída do FAD

A análise da Figura 32 aponta que não houve arraste de biomassa do reator (SSV de saída) mesmo com o esperado aumento do volume de gases (principalmente N₂) pelo aporte de N-NO₃⁻ a cada etapa. O reduzido tamanho do box interno de saída (50% das amostras) do gráfico box-plot, os valores de máximas e mínimas próximas do box interno bem como, a diferença entre a concentração de SSV de entrada e saída do FAD evidenciam a ausência de arraste de biomassa do reator.

O arraste de sólidos em reatores anaeróbios é uma preocupação em sistemas anaeróbios de tratamento e pode ocorrer pelas bolhas de biogás formadas no processo de digestão da matéria orgânica. O biogás formado na digestão anaeróbia é composto por 70 a 80% de metano e 20 a 30% de CO₂. No presente estudo, o biogás foi composto também por N₂ devido a redução do N-NO₃⁻ pela biomassa desnitrificante. Esses gases se desprendem da massa líquida quando suas concentrações excedem as concentrações de saturação no líquido.

A solubilidade do gás no meio líquido é dependente da temperatura e da pressão parcial do gás (metano e nitrogênio) na fase gasosa, conforme Lei de Henry.

Diferente de reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB) os filtros anaeróbios não necessitam de separadores trifásicos (gás, líquido, sólido) justamente por seu material suporte executar o papel do separador trifásico de reatores de manta de lodo na retenção de sólidos sedimentáveis e em suspensão. O meio suporte desempenha então a função de adesão de biomassa em sua superfície bem como evita o arraste da biomassa aderida e intersticial pelo biogás que se desprende do meio líquido.

A concentração de SST típica de esgoto sanitário é de 400 mgL^{-1} em que 80% é de fração orgânica (SSV) e 20% corresponde a fração fixa (SSF). De acordo com cálculos efetuados, o esgoto bruto utilizado na presente pesquisa está em conformidade com os valores acima descritos pois, a maior parte (88% ou 285 mgL^{-1}) dos SST é de fração volátil ou orgânica e a menor parte (12% ou 38 mgL^{-1}) é devido a fração fixa ou inorgânica. O efluente do FAD também apresentou o mesmo comportamento em termos de porcentagem de SSV e SSF mas o efluente nitrificado apresentou 50% de fração orgânica e 50% de fração fixa, ambas com média de 05 mg.L^{-1} .

Houve remoção de 89% de SSV e 85% de SSF entre a entrada e saída do filtro anaeróbio desnitrificante considerando a concentração média de entrada de SSV de $206 \pm 200 \text{ mgL}^{-1}$ e saída de $22 \pm 15 \text{ mgL}^{-1}$ e concentração de entrada de SSF de $28 \pm 38 \text{ mgL}^{-1}$ e saída de $4 \pm 7 \text{ mgL}^{-1}$.

Sistemas de exclusiva digestão anaeróbia atingem valores entre 60 e 160 mg.L^{-1} SST de acordo com van Haandel e Lettinga (1994) e Chernicharo (2007). A concentração média de SST na saída do sistema foi de $24 \pm 15 \text{ mgL}^{-1}$, ou seja bem inferior ao relatado na literatura. Entretanto, o sistema da presente pesquisa é operado com mistura de esgoto bruto e efluente nitrificado e isso acarreta uma diluição de SST na saída do FAD.

A análise estatística de Kruskal-Wallis (5%) demonstrou que a Etapa 1 apresentou diferença significativa na concentração de SSV na saída do FAD das Etapas 3 e 5, e as demais etapas não apresentaram diferença significativa entre si. A Etapa 1 (somente aplicação de esgoto bruto) apresentou a maior média de SSV na saída do FAD, com $34 \pm 24 \text{ mgL}^{-1}$ enquanto as etapas 2,3, 4 e 5 apresentaram saída média de SSV de

$20 \pm 10 \text{ mgL}^{-1}$, $17 \pm 7 \text{ mgL}^{-1}$, $20 \pm 8 \text{ mgL}^{-1}$, $15 \pm 5 \text{ mgL}^{-1}$ respectivamente. As concentrações de SSV na saída do reator juntamente com análise estatística confirmam as informações supracitadas que não houve arraste de biomassa do reator para o efluente, visto que não ocorreu aumento de SSV no líquido efluente ao FAD. As menores médias de SSV atingidas na saída do FAD após aplicação do efluente nitrificado se devem também a diluição do esgoto bruto pelo efluente nitrificado, visto que este último apresentou concentração de SSV média de $05 \pm 06 \text{ mgL}^{-1}$ contra $287 \pm 309 \text{ mgL}^{-1}$ de SSV do esgoto bruto.

Os dados de SSV confirmam a eficiência da digestão anaeróbia pelo FAD conjuntamente com a eficiência da desnitrificação.

6. CONCLUSÕES

O Filtro Anaeróbio com material suporte de cascas de coco verde (*Cocos nucifera*) foi eficiente na remoção de carga orgânica com 72% de DQO removida. Além disso, o efluente apresentou uma alcalinidade acima de $250 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ e ácidos orgânicos voláteis abaixo de 200 mgHAcL^{-1} e pH entre 6,7 e 8,2 considerando todo o período experimental. Esses valores indicam a estabilidade da digestão anaeróbia promovida pelo reator segundo dados da literatura, mesmo com o advento da desnitrificação;

Após a entrada de efluente nitrificado, a biomassa presente no reator apresentou uma rápida aclimação, bem como, quando ocorria mudança da proporção de efluente nitrificado e esgoto bruto aplicados ao reator;

O reator apresentou eficiência de remoção global de N-NO_3^- de 98% sem comprometimento da remoção de DQO;

Mesmo com o aumento da concentração de N-NO_3^- afluente, não houve arraste de sólidos pelos gases formados na digestão anaeróbia e na redução do N-NO_3^- ;

Em todas as etapas de aplicação do efluente nitrificado o Filtro Anaeróbio Desnitrificante teve êxito, atingindo uma eficiência de remoção média de N-NO_3^- de $95 \pm 1\%$ e $99 \pm 1\%$ correspondente às duas últimas etapas da pesquisa.

7. RECOMENDAÇÕES

A partir deste trabalho, recomenda-se as seguintes sugestões para aprimoramento da desnitrificação em Filtros Anaeróbios:

- Estudar a Biomassa desnitrificante, quantificando e qualificando os microrganismos ao longo de cada etapa;
- Estudar a Biomassa desnitrificante ao longo do perfil do FAD;
- Coletar o biogás produzido para qualificação do mesmo em termos de CO₂, CH₄, N₂ e gases intermediários na reação de desnitrificação;
- Avaliar a aplicação de maiores proporções de efluente nitrificado, a fim de atingir a melhor relação DQO/N-NO₃ para conjunta remoção de carga orgânica e nitrogenada.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, L.K.; OHASHI, Y.; MOCHIDA, E.; OKUI, H.; UEKI, Y.; HARADA, H. e OHASHI, A. Treatment of raw sewage in a temperate climate using UASB reactor and Hanging Sponge Cubes Process. **Water Science and Technology**. Volume 36, número 6-7, pág. 433-440, 1997.

AHN, Y.T.; KANG, S.T.; CHAE, S.R.; LEE, C.Y.; BAE, B.U.; SHIN, H.S. Simultaneous high-strength organic and nitrogen removal with combined anaerobic upflow bed filter and aerobic membrane bioreactor. **Desalination**, volume 202, pág. 114-121, 2007.

AKUNNA, J.C.; BIZEAU, C.; MOLETTA, R. Denitrification in Anaerobic Digesters: possibilities and influence of wastewater COD/N-NO_x ratio. **Environmental Technology**, Volume 13, número 09, pág. 825-836, 1992.

AKUNNA, J.C.; BIZEAU, C.; MOLETTA, R. Nitrate and Nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol. **Water Research**, Volume 27, número 08, pág. 1303-1312, 1993a.

AKUNNA, J.C.; BIZEAU, C.; MOLETTA, R. Nitrate reduction by anaerobic sludge using glucose at various nitrate concentrations: ammonification, denitrification and methanogenic activities. **Environmental Technology**, Volume 15, pág. 41-49, 1993b.

AN, Y.; YANG, F.; CHUA, H.C.; WONG, F.S.; WU, B. The integration of methanogenesis with shortcut nitrification and denitrification in a combined UASB with MBR. **Bioresource Technology**. Volume 99, pág. 37140- 37320, 2007.

ANDALIB, M.; NAKHLA, G.; McINTEE, E.; ZHU, J. Simultaneous denitrification and methanogenesis (SMD): Review of two decades of research. **Desalination**. Volume 279, pág. 1-14, 2011.

AYRES, M.; AYRES, M.J.; AYRES D.L.; SANTOS, S.A. **BioEstat 4.0: aplicações estatísticas nas áreas das ciências biomédicas**. Belém: Sociedade Civil/Instituto de Desenvolvimento Sustentável Mamirauá, 2005.

BARBER, W. P.; STUCKEY, D.C. Nitrogen removal in a modified Anaerobic Baffled Reactor (ABR): 1. **Denitrification**. Volume 34, número 9, pág. 2413-2422, 2000.

BRASIL, 2005. Ministério do Meio Ambiente. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA 357. **Dispõe sobre a classificação de corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Brasília, 17 de março de 2005.

BRASIL, 2011. Ministério do Meio Ambiente. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA 430. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente**. Brasília, 13 de maio de 2011.

BROCK, T.; MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; PARKER, J. **Biology of Microorganisms**, 8ª edição, Upper Saddle River, NJ, 1997.

CHEN, K.C.; LIN, Y.F. The relationship between denitrifying bacteria and methanogenic bacteria in a mixed culture system of acclimated sludges. **Water Research**, volume 27, número 12, pág. 1749-1759, 1993.

CHERNICHARO, C.A.L, **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**, volume 5: Reatores Anaeróbios, 2ª edição, Belo Horizonte, MG, 2007.

CONSEMA – Conselho Estadual de Meio Ambiente – Resolução nº 128. **Dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul**. 2006.

CRUZ, L.M.O.; STEFANUTTI, R.; CORAUCCI FILHO, B.; TONETTI, A.L. Coconut shells as filling material of anaerobic filters. **Springer Plus Engineering**, volume 2:655. Dezembro, 2013.

Decreto nº 8468. Aprova o Regulamento da Lei 997, de 31 de maio de 1976, que **dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente**. São Paulo – SP. 1976.

DIAS, C.L.; BARBOUR, E.D.A. (Coord. Técnica). **Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo: Período 2004-2006**. CETESB, São Paulo,SP, 2007.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O.E. Volatile acids by direct titration. **J. Water Pollution Control Federation**, volume 33, número 4, pág. 357-365, 1961.

DOMINATO, D.T. **Tratamento de Efluente Anaeróbio**: condicionamento em filtro de areia visando lançamento e reuso. 28/02/2011. 251. Tese (doutorado). Universidade Estadual de Campinas, 28 de fevereiro de 2011.

ELEFSINIOTIS, P.; LI, D. The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids. **Biochemical Engineering Journal**, Volume 28, pág. 148-155, 2006.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **Manual: Nitrogen Control**. EPA/625/R- 93/110. 1993.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **Update of ambient Water Quality criteria for ammonia**. EPA/822 R- 99-014. 1999.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **Guidelines for Water Reuse**. EPA/625/R-04/108. 2004.

EU – European Union. Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 **concerning urban waste-water treatment**. European Union, 1991.

ESREY, S.A.; GOUGH, J.; RAPAPORT, D.; SAWYER, R.; HÉBERT, M.S.; VARGAS, J.; WINBLAD, U. Ecological Sanitation. **SIDA - Swedish International Development Cooperation Agency**. Stockholm. 1998.

FOCO, M.L.R. **Filtro Anaeróbio seguido por biofiltro aerado submerso: produção de biomassa, conversão de matéria orgânica e de nitrogênio.** 02/12/2010. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 02 de dezembro de 2010.

GALLOWAY, J.N.; DENTENER, F.J.; CAPONE, D.G.; BOYER, E.W.; HOWARTH, R.W.; SEITZINGER, S.P.; ASNER, G.P.; CLEVELAND, C.C.; GREEN, P.A.; HOLLAND, E.A.; KARL, D.M.; MICHAELS, A.F.; PORTER, J.H.; TOWNSEND, A.R.; VÖRÖSMARTY, C.J. Nitrogen cycles, past, present and future. **Biogeochemistry**, volume 70, pág. 153-226, 2004.

GRADY, C.P.L.; LIM, H.C. **Biological Wastewater Treatment: Theory and Applications**, Marcel Dekker, Inc. New York, 1980.

GRIMM, A.M. **Meteorologia Básica – notas de aula.** Universidade Federal do Paraná, 1999. Disponível em: <http://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/>. Acesso em: 02/04/2014.

GUO, J.; PENG, Y.; WANG, S.; ZHENG, Y.; HUANG, H.; WANG, Z. Long-term effect of dissolved oxygen on partial nitrification performance and microbial community structure. **Bioresource Technology**, número 100, pág. 2796-2802, 2009.

HANAKI, K.; WANTAMIN, C.; OHGAKI, S. Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor. **Water Research**, Volume 24, número 3. pág. 297-302, 1990.

HANAKI, K. e POLPRASET, C. Contribution of methanogenesis to denitrification with an upflow filter. **Journal WPCF**, Volume 61, number 9, pág. 1604-1610, 1989.

HELLINGA, C.; SCHELLEN, A.A.J.C.; MULDER, J.W.; VAN LOODRECHT, M.C.M.; HEIJNEN, J.J. The Sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater. **Water Science and Technology**. Pág. 135-143, 1998.

HENDRIKSEN, H.V.; AHRING, B.K. Integrated Removal of nitrate and carbon in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: operating performance. **Water Research**, volume 30, número 6, pág. 1451-1458, 1996.

HER, J.-J.; HUANG, J-S. Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. **Bioresource Technology**, Volume 54, pág. 45-51, 1995.

HORAN, N.J. **Biological Wastewater Treatment Systems: Theory and Operation**. Leeds UK. John Wiley & Sons Ltda. International Edition. 1990.

HUANG, J.S.; WU, C.S.; CHEN, C.M. Microbial activity in a combined UASB-activated sludge reactor system. **Chemosphere**, volume 61, pág. 1032 – 1041, 2005.

HUANG, J.-S; CHOU, H-H.; CHEN, C-M; CHIANG, C-M. Effect of recycle-to-influent ratio on activities of nitrifiers and denitrifiers in a combined UASB-activated sludge reactor system. **Chemosphere**, volume 68, pág. 382-388, 2007.

ISOLDI, L.A.; KOETX, P.R.; ISOLDI, L.A. Pós-tratamento de efluente nitrificado da parboilização de arroz utilizando desnitrificação em reator UASB. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, volume 10 número 4, pág. 271-277, 2005.

JAMES, C.; FISHER, J.; RUSSEL, V. Nitrate availability and hydrophyte species richness in shallow lakes. **Freshwater Biology**, volume 50, pág. 1049-1063, 2005.

JIMENEZ, J.; MELCER, H.; PARKER, D.; BRATBY, J. The Effect of degree of recycle on the nitrifier growth rate. **Water Environment Research**, volume 83, número 1, pág. 26-35, 2011.

KLUBER, H.D.; CONRAD, R. Effects of nitrate, nitrite, NO and N₂O on methanogenesis and other redox process in anoxic rice field soil. **Microbiology Ecology**, volume 25, pág. 301-318, 1998.

LEE, C.-Y.; SHIN, H.-S. e HWANG, S.-J. Characteristics of granular sludge in single Upflow Sludge Blanket Reactor treating high levels of nitrate and simple organic

compounds. **Water Science and Technology**, volume 50, número 8, pág. 217-224, 2004.

LIN, Y.F.; CHEN, K.C. Denitrification and Methanogenesis in a Co-immobilized mixed culture system. **Water Research**, volume 29, número 1, pág. 35-43, 1995.

LIU, W.; QIU, R. Water Eutrophication in China and the combating strategies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, volume 82, pág. 781-786, 2007.

LOPES, G.P.R. **Avaliação de um sistema combinado filtro anaeróbio/biofiltro aerado submerso com ênfase na recirculação do efluente e na caracterização do lodo.** 20/02/2013. 160. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 20 de fevereiro de 2013.

METCALF & EDDY. **Water Engineering: treatment, disposal and reuse.** Nova York, NY. McHill. 3ª edição, 1991.

MOTA, F.S.B.; VON SPERLING, M.(Coord.) **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção.** Volume 2, 1ª Ed. PROSAB. Rio de Janeiro, RJ. 2009. ISBN978-85-7022-164- 3.

NAIK, S.; SETTY, Y.P. Effect of carbon sources on biological denitrification of wastewater by immobilized *Pseudomonas stutzeri* Bacteria in a fluidized bed bio reactor (FBBR). **Second International Conference on Chemical Engineering and Applications IPCBEE**, volume 23, Singapura, 2011.

NETTO, A.P.O.; ZAIAT, M. Treatment of Domestic Sewage in an Anaerobic-Aerobic Fixed-bed reactor with Recirculation of the Liquid Phase. **Clean Journal, Soil, Air, Water.** Volume 40, pág. 965-971, 2012.

PARK, S.; BAE, W. e RITTMANN, B., Operational boundaries for nitrite accumulation in nitrification based on minimum/maximum substrate concentrations that include effects of oxygen limitation, pH, and free ammonia and free nitrous acid inhibition. **Environmental Science and Technology**, volume 44, pág. 335-342, 2010.

PELCZAR Jr, M.J.; CHAN, E.C.S.; KRIEG, N.R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. 2^a ed. Traduzido por Makron books do Brasil editor LTDA, São Paulo, 1996. Volume 1. 523 p.

POLPRASET, C; PARK, H.S; Effluent Denitrification with anaerobic filters. **Water Research**, volume 20, pág. 1015-1021, 1986.

QIANG, Q; GUANGI, G; GUANGWEI, Z.G; LIN, Z.Y; YUGHI, S; XIANGMING, T; HAI, X. JIANMING, D. Lake eutrophication and its ecosystem response. **Chinese Science Bulletin**, volume 58, pág. 961-970, 2013.

RENDEIRO, R. A cientista que poucos brasileiros conheceram: Johana Döbereiner (*in memoriam*). **EMBRAPA 40 anos: personagens**. Disponível em: <https://sistemas.sede.embrapa.br/40anos/index.php/personagens/detalhes/1>. Acesso em 01 de outubro de 2013.

RIPLEY, L.E; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **J. Water Pollution Control Federation**. Volume 58, número 5, pág. 406-411, 1986.

RUIZ, G.; JEISON, D.; CHAMY, R. Development of denitrifying and methanogenic activities in USB reactors for the treatment of wastewater: Effect of COD/N ratio. **Process Biochemistry**. Volume 41, pág. 1338-1342, 2006.

RUSTRIAN, E.; DELGENES, J.P.; BERNET, N., Nitrate reduction in Acidogenic Reactor: Influence of wastewater COD/N-NO₃ ratio on denitrification and acidogenic activity. **Environmental Technology**, volume 18, pág. 309-315, 1997.

SATTAYATEWA, C.; PAGILLA, K.; PITT, P.; SELOCK, K.; BRUTON, T. Organic nitrogen transformations in a 4-stage Bardenpho nitrogen removal plant and bioavailability/biodegradability of effluent DON. **Water Research**, volume 43, pág. 4507-4516, 2009.

SCHEEREN, M.B.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R.L.R.; DRESSLER, V.L. O processo ANAMMOX como alternativa para tratamento de águas residuárias, contendo alta concentração de nitrogênio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Volume 15, número 12, pág. 1289-1297, 2011.

SCIENTIFIC American Brasil. A pesquisa que revolucionou a agricultura. Disponível em: <http://www2.uol.com.br/sciam> Acesso em: 01 de outubro de 2013.

SILVA, G.S.; JARDIM, W., Aplicação do método da carga máxima total diária (CMTD) para a amônia no Rio Atibaia, Região de Campinas/Paulínia – SP. **Engenharia Sanitária Ambiental**, volume 12, pág. 160-168, 2007.

STROUS, M.; KUENEN, J.G.; JETTEN, M.S.M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. **Applied and Environmental Microbiology**. Volume 65, número 07, pág. 3248-3250, 1999.

TAWFIK, A.; KLAPWIJK, A.; EL-GOHARY, F.; LETTINGA, G. Potentials of using a rotating biological contactor (RBC) for post treatment of anaerobically pre-treated domestic wastewater. **Biochemical Engineering Journal**. Volume 25, pág. 89-98, 2005.

TONETTI, A.L. **Tratamento de Esgotos pelo Sistema Combinado Filtro Anaeróbio e Filtros de Areia**. 25/02/2008. 204. Tese (doutorado). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 25 de fevereiro de 2008.

TONETTI, A.L.; CORAUCCI FILHO, B.; GUIMARÃES, J.R.; FADINI, P.S.; NICOLAU, C.H. Desnitrificação em um sistema simplificado de tratamento de esgoto. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Volume 18, número 4, pág. 381-392, 2013.

TUGTAS, A.E.; PAVLOSTHATIS, S.G. Inhibitory Effects of Nitrogen Oxides on a Mixed Methanogenic Culture. **Biotechnology and Bioengineering**. Volume 96, número 3, pág. 444-455, 2007.

VARNIER, C; IRITANI, M. A.; VIOTTI, M.; ODA, G.H; FERREIRA, L.M.R. Nitrato nas águas subterrâneas dos Sistema aquífero Bauru, área urbana do município de Marília(SP). **Revista do Instituto Geológico**, volume 31, pág. 1-21, 2010.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias** – volume 2 – Princípios básicos do tratamento de esgotos. Belo Horizonte, MG, 1996.

YODA, M; KYTAGAWA, M; MIYAJI, Y.; Long term competition between sulfate-reduction and methane –producing bacteria for acetate in anaerobic biofilm. **Water Research**. Volume 21, número 12, pág. 1547-1556, 1987.

XIE, L.; CHEN, J.; WANG, R.; ZHOU, Q. Effect of carbon source and COD/N-NO₃⁻ ratio on anaerobic simultaneous denitrification and methanogenesis for high-strength wastewater treatment. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. Volume 113, número 6, pág. 759-764, 2012.

ZHOU, Y; PIJUAN, M; ZENG, R.J; YUAN, Z. Free nitrous acid inhibition on nitrous oxide reduction by a denitrifying – enhanced biological phosphorus removal sludge. **Environmental Science and Technology**. Volume 42, número 22, pág. 8260-8265, 2008.