



AVALIAÇÃO DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E NITROGÊNIO EM
REATOR BIOLÓGICO COM CONTRA-DIFUSÃO DE DOADORES E ACCEPTORES
DE ELÉTRONS

Juliana Oliveira Queiroz

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: João Paulo Bassin

Rio de Janeiro
Agosto de 2025

AVALIAÇÃO DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E NITROGÊNIO EM
REATOR BIOLÓGICO COM CONTRA-DIFUSÃO DE DOADORES E ACCEPTORES
DE ELÉTRONS

Juliana Oliveira Queiroz

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Orientador: João Paulo Bassin.

Aprovada por: Dr. João Paulo Bassin.

Dr. Maurício Carvalho Matheus.

Dr. Tiago José Belli.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO DE 2025

Queiroz, Juliana Oliveira

Avaliação de Remoção de Matéria Orgânica e Nitrogênio em Reator Biológico Com Contra-Difusão de Doadores e Aceptores de Elétrons / Juliana Oliveira Queiroz. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2025.

XV, 86 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: João Paulo Bassin

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2025.

Referências Bibliográficas: p. 81-86.

1. Tratamento biológico com biomassa imobilizada. 2. Nitrificação e desnitrificação simultâneas. 3. Contra-difusão. I. Bassin, João Paulo. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família que sempre me apoiou em todas as decisões e que me permitiu o bem mais precioso, o conhecimento.

À minha mãe, pelo amor incondicional, paciência, carinho, atenção e dedicação.

Ao meu pai, pessoa de que tenho muito orgulho e em quem me espelho, pelo amor e pelos valores transmitidos.

À minha irmã, pelo amor e companheirismo.

Aos meus padrinhos, pelo amor e amizade.

Ao meu marido, pelo amor, compreensão, paciência e incentivo.

Ao meu filho, pela ausência.

Aos meus amigos, que nunca faltaram com o apoio.

Ao meu orientador, professor João Paulo Bassin, pelo voto de confiança depositado, amizade, ensinamentos, paciência, tempo despendido e orientação ao longo do trabalho.

Aos professores e amigos do LabPol, por permitirem a utilização do laboratório e transmitirem ensinamentos durante a elaboração da dissertação.

À Marinha do Brasil, por tornar possível a realização da dissertação e por me acrescentar amigos pessoais e profissionais.

Aos membros da banca, pela disposição em avaliar o trabalho.

Por fim, agradeço a Deus por iluminar a minha trajetória, colocar cada uma dessas pessoas em meu caminho e permitir a realização de mais uma importante etapa da minha vida.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E NITROGÊNIO EM
REATOR BIOLÓGICO COM CONTRA-DIFUSÃO DE DOADORES E ACCEPTORES
DE ELÉTRONS

Juliana Oliveira Queiroz

Agosto/2025

Orientador: João Paulo Bassin

Programa: Engenharia Civil

O estudo avaliou a eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogênio em um biorreator contra-difusional composto por dois compartimentos, separados por uma estrutura de espuma. O compartimento externo recebia o afluente e era mantido em condições anóxicas, enquanto o compartimento interno era aerado. Dessa forma, a matéria orgânica afluente (doadora de elétrons) penetrava na estrutura de espuma do compartimento externo em direção ao interno, enquanto o oxigênio, funcionando como acceptor de elétrons, difundia-se pela espuma no sentido inverso. O reator foi alimentado esgoto sintético (DQO de 400 mg.L^{-1} e NH_4^+ de 50 mgN.L^{-1}) e submetido a cinco regimes de operação, de acordo com a taxa de recirculação do efluente para o compartimento externo. Os resultados mostraram que o biofilme formado na espuma possibilitou estabelecer dois ambientes distintos, aeróbio e anóxico no compartimento interno e externo, respectivamente. Foram observadas nitrificação e desnitrificação simultâneas, tendo sido a máxima remoção de DQO e nitrogênio total (NT) de 93% e 85%, respectivamente. A contra-difusão proporcionou elevada eficiência de desnitrificação, com redução de 98% do nitrito/nitrato formados durante todo o período operacional.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EVALUATION OF ORGANIC MATTER AND NITROGEN REMOVAL IN A
BIOLOGICAL REACTOR WITH COUNTER-DIFFUSION OF ELECTRON
DONORS AND ACCEPTORS

Juliana Oliveira Queiroz

August/2025

Advisor: João Paulo Bassin

Department: Civil Engineering

The study evaluated the removal efficiency of organic matter and nitrogen in a counter-diffusion bioreactor composed of two compartments separated by a foam structure. The outer compartment received the influent and was maintained under anoxic conditions, while the inner compartment was aerated. Thus, the influent organic matter (an electron donor) penetrated the foam structure of the outer compartment toward the inner compartment, while oxygen, acting as an electron acceptor, diffused through the foam in the opposite direction. The reactor was fed synthetic sewage (COD of 400 mgN.L⁻¹ and NH₄⁺ of 50 mgN.L⁻¹) and subjected to five operating regimes, according to the effluent recirculation rate to the outer compartment. The results showed that the biofilm formed on the foam enabled the establishment of two distinct environments: aerobic and anoxic, in the inner and outer compartments, respectively. Simultaneous nitrification and denitrification were observed, with maximum COD and total nitrogen (TN) removal of 93% and 85%, respectively. Counter-diffusion provided high denitrification efficiency, with a 98% reduction in nitrite/nitrate formed throughout the operational period. .

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 CONTEXTO.....	1
1.2 MOTIVAÇÃO	4
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	5
2. OBJETIVOS	6
2.1 OBJETIVO GERAL	6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 POLUIÇÃO HÍDRICA.....	7
3.2 TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS	8
3.2.1 <i>Nitrificação</i>	11
3.2.2 <i>Desnitrificação</i>	12
3.2.3 <i>Nitrificação e Desnitrificação Simultânea</i>	13
3.3 SISTEMAS COM BIOFILME	13
3.3.1 <i>Transporte de Massa em Biofilmes</i>	17
3.3.2 <i>Co-difusão x Contra-difusão</i>	18
3.4 SISTEMAS QUE ENVOLVEM A CONTRA-DIFUSÃO DE DOADORES E ACEPTORES DE ELÉTRONS	21
3.4.1 <i>Reator de Biofilme de Membrana</i>	21
3.4.2 <i>Biorreator Aerado por Membrana</i>	22
3.4.3 <i>Reator de Biofilme Aerado com Espuma</i>	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 APARATO EXPERIMENTAL	29
4.2 MATERIAL SUPORTE.....	30

4.3	CONFIGURAÇÃO DA ESTRUTURA DE ESPUMA	31
4.4	CONFIGURAÇÃO DO REATOR.....	32
4.5	AERAÇÃO	36
4.6	ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA.....	36
4.7	INOCULAÇÃO E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO REATOR	38
4.8	ENSAIOS HIDRODINÂMICOS E DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO	40
4.8.1	<i>Ensaio Hidrodinâmicos</i>	40
4.8.2	<i>Ensaio de Transferência de Oxigênio</i>	43
4.9	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	44
4.9.1	<i>Oxigênio, pH e Temperatura</i>	44
4.9.2	<i>DQO</i>	45
4.9.3	<i>Nitrogênio Amoniacal</i>	45
4.9.4	<i>Nitrato</i>	45
4.9.5	<i>Nitrito</i>	46
4.9.6	<i>Sólidos Suspensos</i>	46
4.9.7	<i>Sólidos Aderidos</i>	47
4.10	PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO	48
4.10.1	<i>Tempo de Retenção Hidráulica (TRH)</i>	48
4.10.2	<i>Eficiência de Remoção</i>	49
4.10.4	<i>Produção de lodo</i>	50
4.11	TESTE CINÉTICO	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	ENSAIOS HIDRODINÂMICOS.....	52
5.2	ENSAIOS DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO	54
5.3	REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA	57
5.4	REMOÇÃO DE NITROGÊNIO.....	61

5.5	SÓLIDOS SUSPENSOS	72
5.6	SÓLIDOS ADERIDOS E OBSERVAÇÃO DO BIOFILME	76
6.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	79
6.1	CONCLUSÕES	79
6.2	SUGESTÕES	79
7.	REFERÊNCIAS	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processos biológicos de aglomeração microbiana. Modificado de (Dezotti, 2008)	14
Figura 2 – Principais componentes do biofilme. Modificado de Henze <i>et al.</i> (2008)...	15
Figura 3 – Passos sequenciais da formação e maturação do biofilme. Adaptado de (Lackner <i>et al.</i> , 2009).....	16
Figura 4 – Difusão de oxigênio e substratos em biofilmes convencional e MABR's. Adaptado de (Stamatopoulou, 2019)	19
Figura 5 – Biofilmes co-difusionais e contra-difusionais. Adaptado de (Lackner <i>et al.</i> , 2009)	19
Figura 6 – Concepção fundamental de um MABR. (Deepak Karna <i>et al.</i> , 2019).....	22
Figura 7 – Biofilme formado no MABR. Adaptados de (Wang et al., 2009).....	23
Figura 8 – Reator aerado com espuma (Silva, 2020).....	28
Figura 9 – Esquema geral do aparato experimental.....	30
Figura 10 – Ilustração do material suporte utilizado no trabalho (BioBob®).	31
Figura 11 – (A) Vista de cima do conjunto de suportes BioBob® (B) Vista lateral do conjunto de suportes BioBob® (C) Vista em perspectiva do conjunto de suporte BioBob®.	32
Figura 12 – (A) Base cilíndrica de acrílico (B) Base do reator com registro (C) Tampa de PVC com uma abertura central (D) Cilindro de acrílico, aberto na parte de cima e com fundo de acrílico com furos, acoplado à base (E) Vista de cima do reator com a configuração de espuma (F) Vista lateral do reator com a configuração de espuma (G) Aparato experimental montado	34
Figura 13 – (A) Representação da vista de cima do reator com a estrutura de espuma e (B) Representação do reator.	35
Figura 14 – (A) Representação do reator com cotas (B) Vista superior do reator com cotas. Volume total: 5,4 L; volume interno: 1,4 L; volume externo: 4,0 L.	35
Figura 15 – Compartimento interno submetido à aeração.	36

Figura 16 – Curva de concentração normalizada $F(t)$ e curva de distribuição do tempo de residência $E(t)$ obtidas no ensaio hidrodinâmico sem aeração.....	52
Figura 17 – Curva de concentração normalizada $F(t)$ e curva de distribuição do tempo de residência $E(t)$ obtidas no ensaio hidrodinâmico com aeração na vazão de ar de $5L.min^{-1}$	53
Figura 18 – Perfis de oxigênio dissolvido no compartimento interno e externo durante o ensaio de transferência de oxigênio com fluxo de ar de $3L.min^{-1}$. C_i – concentração no compartimento interno; C_e – concentração no compartimento externo.	55
Figura 19 – Perfis de oxigênio dissolvido no compartimento interno e externo durante o ensaio de transferência de oxigênio com fluxo de ar de $5 L.min^{-1}$. C_i – concentração no compartimento interno; C_e – concentração no compartimento externo.	56
Figura 20 – DQO na entrada e na saída do reator durante o tempo de operação (regimes 1 a 5). A eficiência de remoção está ilustrada no eixo y secundário.	58
Figura 21 – Média da DQO na entrada e na saída do reator em cada regime operacional e remoção.	58
Figura 22 – DQO na entrada e no compartimento aerado do reator durante o tempo de operação.	59
Figura 23 – DQO média na entrada e no compartimento aerado em cada regime operacional.	59
Figura 24 – Ensaio cinético para obtenção da taxa máxima de remoção de matéria orgânica solúvel.	60
Figura 25 – Taxa de remoção da matéria orgânica por unidade de volume ao longo do tempo no compartimento externo (anóxico).	60
Figura 26 – Concentração de nitrogênio amoniacal na entrada e na saída do reator durante o tempo de operação. A eficiência de remoção está ilustrada no eixo y secundário.	62
Figura 27 – Médias das concentrações de NH_4^+ na entrada e na saída do reator em cada regime operacional (regimes 1 a 5).....	63
Figura 28 – Concentrações de compostos nitrogenados no afluente e efluente: (♦) concentração de amônia afluente; (■) concentração de amônia efluente; (▲) concentração de nitrito efluente; (X) concentração de nitrato efluente.	64

Figura 29 – Médias das concentrações de nitrogênio na entrada, sob a forma de NH_4^+ , e na saída, sob as formas de NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^- , expressa em mgN.L^{-1} , em cada regime de operação do reator (regimes 1 a 5).....	64
Figura 30 – Médias das concentrações de nitrogênio amoniacal na entrada e no compartimento aerado, em cada regime operacional.....	65
Figura 31 – Concentração de compostos nitrogenados no compartimento interno (aerado) do reator.....	66
Figura 32 – Ensaio cinético para obtenção da taxa máxima de remoção de nitrogênio amoniacal em função do tempo.	70
Figura 33 – Taxa de remoção volumétrica de nitrogênio amoniacal por unidade de volume no compartimento externo e interno.....	70
Figura 34 – Concentração de nitrato por unidade de volume no compartimento interno.	72
Figura 35 – Concentrações de SSV e SST e relação SSV/SST no compartimento aerado ao longo dos regimes de operacionais 2 a 5. Não houve monitoramento de sólidos no regime 1.....	73
Figura 36 – Concentrações de SSV e SST e relação SSV/SST na saída do reator ao longo dos regimes de operacionais 2 a 5.	73
Figura 37 – Produção de lodo (PL) e fator de rendimento celular (Y) ao longo dos regimes de operacionais 2 a 5.....	75
Figura 38 – Estrutura de espuma ao final do período de operação do reator: (A) Vista superior; (B) Biofilme interno; (C) Biofilme externo.....	77
Figura 39 – Imagens do reator com a estrutura de espuma nos diversos regimes de operação: (A) Regime 1, dia 40; (B) Regime 2, dia 118; (C) Regime 3, dia 188; (D) Regime 4, dia 215; (E) Regime 5, dia 290.....	78

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Principais características do BioBob® para a imobilização celular utilizado como suporte de biomassa.....	31
Tabela 2 - Composição do efluente utilizado nessa pesquisa.....	37
Tabela 3 - Composição da solução de micronutrientes.....	37
Tabela 4 - Regimes de operação do reator e as condições aplicadas em cada um.	39
Tabela 5 - Taxas máximas (volumétrica, superficial e específica) de remoção de DQO obtidas nos testes em batelada.	61
Tabela 6 - Taxas máximas (volumétrica, superficial e específica) de remoção de N-NH ₄ ⁺ obtidas nos testes em batelada.	71
Tabela 7 - Resultados dos sólidos aderidos.....	76

ABREVIACÕES

- ATP - Adenosina Trifosfato
BOA - Bactérias Oxidadoras de Amnio
BON - Bactérias Oxidadoras de Nitrito
CNRH - Conselho Nacional de Recursos Hídricos
DTR - Distribuio do Tempo de Residência
DQO - Demanda Química de Oxigênio
EPS - Extracellular Polymeric Substances (substâncias poliméricas extracelulares)
RBAE - Reator de Biofilme Aerado com Espuma
KLa - Coeficiente global volumétrico de transferência de massa
M2BR - *Membrane-coupled Bioreactor*
MABR - *Membrane Aerated Biofilm Reactor* (biorreator aerado por membrana)
MBfR - *Membrane Biofilm Reactor* (reator de biofilme de membrana)
NDS - Nitrificao e Desnitrificao Simultâneas
PL - Produo de Lodo
PVC - *polyvinyl chloride* (policloreto de vinila)
SAF - Sólidos Aderidos Fixos
SAT - Sólidos Aderidos Totais
SAV - Sólidos Aderidos Voláteis
SSF - Sólidos Suspensos Fixos
SST - Sólidos Suspensos Totais
SSV - Sólidos Suspensos Voláteis
TRH - Tempo de Reteno Hidráulica

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO

A água é uma substância essencial para a manutenção da vida em todas as suas formas e possui diversos usos, como, por exemplo, o abastecimento doméstico e industrial, a irrigação, a dessedentação de animais, a preservação da flora e da fauna, recreação e lazer, a criação de espécies, a geração de energia elétrica, e a navegação. Quando atividades exercidas pela população adicionam substâncias que alteram a natureza do curso d'água, prejudicando os usos que dele são feitos, a saúde, a segurança e o bem-estar da população, ocorre a poluição hídrica. A contaminação hídrica enfraquece ou destrói os ecossistemas naturais, dos quais dependem a saúde humana, a produção de alimentos e a biodiversidade.

Por causa do crescimento populacional e dos processos de industrialização e urbanização, o despejo de águas residuárias tem crescido em todo o mundo. A descarga de efluentes com altas concentrações de compostos orgânicos e nutrientes é prejudicial para os sistemas aquáticos, pois a liberação dessas substâncias deletérias causa depleção de oxigênio, e eutrofização respectivamente (LACKNER *et al*, 2009). Os efluentes gerados por atividades humanas, esgotos domésticos, e também os gerados por processos industriais, efluentes industriais, podem conter elevado teor de material orgânico, além de outros compostos que servem de nutrientes para o crescimento de microrganismos.

Os principais poluentes presentes nas águas residuárias são a matéria orgânica e os nutrientes (nitrogênio e fósforo). Dentre eles, o nitrogênio é um dos contaminantes mais importantes. Ele ocorre em uma multiplicidade de formas e estados de oxidação e chega aos diferentes corpos d'água na forma de amônio, nitrito e nitrato, criando problemas de toxicidade à flora e fauna aquática, diminuição da concentração de oxigênio dissolvido, causando eutrofização e outros problemas que também afetam a saúde humana. Portanto, para alcançar a preservação da qualidade dos cursos d'água, a legislação exige que os efluentes sejam adequadamente tratados antes do seu lançamento em corpos receptores, e que sejam obedecidos os padrões estabelecidos na legislação ambiental.

Dentre os processos de tratamento existentes, os que utilizam microrganismos para a decomposição da matéria orgânica e nutrientes em geral, sempre ocuparam posição de destaque, devido às vantagens de caráter econômico associadas a estes processos. Em comparação com os processos físico-químicos, os processos biológicos são considerados mais eficazes e relativamente baratos (AHN, 2006). A remoção biológica de matéria orgânica carbonácea e nitrogênio representa uma alternativa ambiental sustentável e economicamente viável, já que ocorre naturalmente, sendo mediada por organismos heterotróficos e autotróficos nitrificantes.

O tratamento biológico de efluentes pode ser promovido tanto em sistemas com biomassa suspensa quanto aderida, no entanto, por décadas, explorou-se amplamente as variações associadas somente aos processos envolvendo biomassa suspensa, em especial o difundido processo de lodos ativados. O sistema de lodo ativado convencional mostra-se eficaz para o tratamento de esgoto doméstico, diferindo de cenários industriais ou efluentes com características específicas, em que alta eficiência de nitrificação pode não ser atingida, em grande parte atribuída pelo fato de que quando a remoção de matéria orgânica e o processo de nitrificação ocorrem no mesmo reator a população heterotrófica inibe o crescimento das bactérias autotróficas nitrificantes, que apresentam crescimento lento.

O tratamento biológico para a remoção do nitrogênio da fase líquida consiste em converter o nitrogênio amoniacal e orgânico em nitrogênio gasoso. Essa conversão é realizada por diferentes microrganismos e ocorre em pelo menos duas etapas; inicialmente, há a oxidação da amônia a nitrito e/ou nitrato e, em seguida, a redução desses compostos a nitrogênio gasoso. A amônia é oxidada, ou seja, doa elétrons, em ambiente aeróbio, quando há reduzida disponibilidade de matéria orgânica. Por outro lado, as formas oxidadas de nitrogênio, nitrito e nitrato, podem ser aceptores de elétrons na presença de um doador de elétrons e na ausência de oxigênio, levando à formação de gás nitrogênio. Sendo assim, sistemas convencionais projetados para a remoção de nitrogênio possuem pelo menos duas unidades de tratamento (aeróbia e anóxica) (SILVA, 2020).

Diante disso, os processos com biomassa imobilizada, por sua vez, estão ganhando cada vez mais espaço nas plantas de tratamento. Quando há formação de biofilme, a

ocorrência da nitrificação e desnitrificação simultânea é possível, pois gradientes de concentrações de oxigênio possibilitam a manutenção de ambientes óxidos e anóxicos devido ao consumo do oxigênio ao longo da espessura do biofilme. Assim, as reações de nitrificação e desnitrificação acontecem em uma mesma unidade operacional. A nitrificação gera como produto nitrito ou nitrato, que são os substratos da reação de desnitrificação nas regiões desprovidas de oxigênio no biofilme.

Em sistemas com biofilme, as bactérias heterotróficas e nitrificantes competem por substratos e espaço, gerando uma estratificação do biofilme. Em biofilmes convencionais (co-difusão), o crescimento mais rápido das bactérias heterotróficas faz com que esse conjunto microbiano fique localizado nas camadas mais externas do biofilme, onde a concentração de substrato e o desprendimento da biomassa são maiores, enquanto as bactérias nitrificantes ficam inseridas nas camadas mais profundas do biofilme. Desta forma, uma camada heterotrófica pode se formar sobre a população nitrificante, o que constitui uma desvantagem a essa última, especialmente quando a concentração de oxigênio dissolvido (OD) é pequena. Essa limitação de OD, que é resultado do consumo e resistência à transferência de massa através da camada heterotrófica, afeta negativamente o desempenho da nitrificação. Além disso, a matéria orgânica acaba antes que o nitrato seja formado, ocorrendo uma desnitrificação incompleta, pois esta é desfavorecida pela oxidação da matéria orgânica em condições aeróbias.

Para superar os problemas supracitados, uma alternativa é inverter os fluxos de fornecimento de substratos, ou seja, o oxigênio (aceptor de elétrons) e o substrato (doador de elétrons) entram no biofilme em extremidades opostas, o que resulta em um biofilme contra-difusional. Nesse sistema, a redução da concentração de oxigênio ocorre em direção ao líquido, levando a concentrações muito baixas de oxigênio nesse meio. Com isso, são estabelecidas uma zona aeróbia que é próxima ao fornecimento de oxigênio, favorecendo a nitrificação, e uma zona anóxica que é formada na camada externa do biofilme, favorecendo a desnitrificação.

Tais sistemas contra-difusionais podem ser uma alternativa de grande potencial por apresentar diversas vantagens, gerando economia de energia e permitindo nitrificação, desnitrificação e remoção de matéria orgânica simultâneas, além de alcançar

eficiências comparativamente mais altas de remoção dos poluentes em um único reator. É nesse contexto que esse trabalho de pesquisa se encaixa.

1.2 MOTIVAÇÃO

Um grande desafio da nova geração de engenheiros e cientistas é projetar novas estações de tratamento de águas residuárias e reformar antigas de forma a alcançar os limites das tecnologias e processos desenvolvidos (HENZE *et al.*, 2008).

A maioria dos processos de biofilme existentes é baseada em superfícies de fixação inertes, como pedras, plásticos densos ou espumas poliméricas. Estes podem ser chamados de biofilmes co-difusionais, uma vez que os substratos (doadores e aceptores de elétrons) são fornecidos a partir do líquido. No entanto, os biofilmes também podem se desenvolver em superfícies porosas, onde os doadores e aceptores de elétrons entram no biofilme por lados opostos, resultando em um biofilme contra-difusional (NERENBERG, 2016).

Os processos biológicos com biofilmes contra-difusionais têm se mostrado vantajosos em relação aos biofilmes co-difusionais para a remoção de alguns poluentes presentes nas águas residuárias. O desenvolvimento e a aplicação de biorreatores aerados por membranas ganharam força nos últimos anos, com múltiplos projetos comerciais implantados. A aplicação desses sistemas apresenta perspectivas como uma tecnologia de alta eficiência energética para a remoção de nitrogênio e de demanda química de oxigênio (DQO).

Essa contra-difusão de doadores e aceptores de elétrons leva a um comportamento único, incluindo três diferenças principais: desenvolvimento de estruturas de comunidade microbiana exclusivas, maior sensibilidade ao acúmulo de biofilme e suscetibilidade reduzida à resistência à camada de difusão líquida (NERENBERG, 2016). Embora em grande parte dos estudos a contra-difusão seja geralmente estabelecida usando membranas permeáveis a gás de alto custo, também pode-se pensar na utilização de materiais baratos.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de matéria orgânica e nitrogênio de um esgoto sintético, em um sistema que estabelece a

contra difusão de doadores e aceptores de elétrons utilizando uma tecnologia de espuma como meio de adesão da biomassa. Tendo em vista que a avaliação da eficiência dos biorreatores contra-difusionais com espuma é escassa na literatura, foi desenvolvido um reator com uma configuração inovadora de estrutura de espuma.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este item destina-se a descrever sucintamente os assuntos abordados em cada capítulo, de forma a facilitar a compreensão do leitor. O capítulo 2 apresenta os objetivos do estudo. A revisão bibliográfica é apresentada no capítulo 3. Os materiais e métodos estão descritos no capítulo 4. Já o capítulo 5 apresenta os resultados e discussão. As conclusões dos resultados obtidos e sugestões para prosseguimento dos estudos realizados são apresentadas no capítulo 6. Por fim, o capítulo 7 apresenta todas as referências bibliográficas utilizadas ao longo deste trabalho, as quais serviram de base teórica e prática para avaliação de remoção de matéria orgânica e nitrogênio em reator biológico envolvendo a contra-difusão de doadores e aceptores de elétrons.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo realizar a avaliação de um reator biológico de contra-difusão de doadores e aceptores de elétrons para a remoção combinada de matéria orgânica e nitrogênio de efluente sintético.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos foram:

- Conhecer o comportamento hidrodinâmico do reator;
- Estudar o desempenho do reator quanto à remoção de matéria orgânica carbonácea e matéria nitrogenada (nitrificação e desnitrificação);
- Avaliar a capacidade do reator em estabelecer nitrificação, desnitrificação e remoção de matéria orgânica simultâneas;
- Investigar a influência da recirculação do efluente na remoção de matéria orgânica e nitrogênio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLUIÇÃO HÍDRICA

A poluição é a degradação da qualidade do ambiente resultante de diversas atividades exercidas pela população. Existem cinco tipos de poluição: poluição visual, poluição do ar, poluição sonora, poluição do solo, poluição da água. A água possui diversos usos, como, por exemplo, o abastecimento doméstico, o abastecimento industrial, a irrigação, a dessedentação de animais, a preservação da flora e da fauna, recreação e lazer, a criação de espécies, a geração de energia elétrica, a navegação. A poluição das águas é a adição de substâncias que alteram a natureza do curso d'água, prejudicando os usos que dele são feitos, a saúde, a segurança e o bem-estar da população.

Os principais poluentes são a matéria orgânica e os nutrientes (nitrogênio e fósforo) e as principais fontes geradoras de poluição são atividades domésticas, industriais e agropecuárias. A descarga de efluentes de com altas concentrações de orgânicos e nutrientes é prejudicial para os sistemas aquáticos, pois a liberação dessas substâncias deletérias causa depleção de oxigênio, e eutrofização respectivamente (LACKNER *et al.* 2009).

O lançamento dessa matéria orgânica em um corpo d'água constitui, até certo ponto, em um benefício ao meio ambiente, pois será transformada em alimento para as comunidades aquáticas. É bem sabido que os sistemas aquáticos naturais têm a capacidade de degradar uma certa quantidade de poluentes lançados neles. Este fenômeno é denominado autodepuração. Porém, a quantidade excedente dessa matéria orgânica pode se transformar em um grave problema ambiental por permitir um crescimento exponencial das bactérias e algas na água, o que resultará em um consumo de oxigênio superior a disponibilidade do meio. A redução no nível de oxigênio prejudica todas as demais formas de vida animais e vegetais da água, com conseqüente desequilíbrio do ecossistema aquático e progressiva degeneração da qualidade da água.

As conseqüências da eutrofização são: decomposição do material orgânico causa hipóxia (queda de oxigênio dissolvido); bloqueio de luz; produção de toxinas (efeitos tóxicos) por algas nocivas; morte de organismos aquáticos; problemas de odor; impacto sobre a recreação; perda de biodiversidade; alteração na composição das espécies; altos custos de tratamento.

A eliminação das causas da poluição pode levar o ecossistema a uma situação saudável, mas pode não haver a reintrodução dos organismos originais. Corantes, metais e micropoluentes também são prejudiciais aos ecossistemas. A presença de corantes nas águas impede a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, altera a atividade fotossintética do meio, acarreta efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática. Os metais tendem a acumular nos sedimentos e, dependendo das condições, podem ser liberados, tornando-se disponíveis. Alguns metais são muito resistentes aos processos naturais de degradação, podendo permanecer por muitos anos em ecossistemas aquáticos e terrestres sem perder sua toxicidade. Micropoluentes tais como produtos farmacêuticos, medicamentos, fragrâncias, cosméticos, protetores solares, causam toxicidade aquática, desregulação do sistema endócrino, seleção de bactérias multirresistentes e bioacumulação.

Dentre os poluentes supracitados, o nitrogênio é um dos contaminantes mais importantes presente nas águas residuais. Ele ocorre numa multiplicidade de formas e estados de oxidação e chega aos diferentes corpos d'água na forma de amônio, nitrito e nitrato, criando problemas de toxicidade à flora e fauna aquática, diminuição da concentração de oxigênio dissolvido, causando eutrofização e outros problemas que também afetam a saúde humana. Portanto, a remoção de nitrogênio de águas residuais tornou-se uma preocupação séria para garantir o descarte de efluentes contendo nitrogênio dentro do limite permitido.

3.2 TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

As águas residuárias, também chamadas de águas residuais, são todas as águas descartadas que resultam da utilização de diversos processos. O Conselho Nacional de Recursos Hídricos – CNRH, classifica essas águas como: “esgoto, água descartada, efluentes líquidos de edificações, indústrias, agroindústrias e agropecuária.”

Os processos biológicos de tratamento de águas residuárias, conhecidos como tratamento secundário, são baseados no consumo dos poluentes presentes na água por microrganismos e sua separação da fase líquida. A separação adequada é fundamental para alcançar bons níveis de purificação das águas residuárias. Os processos que ocorrem em biorreatores são basicamente os mesmos daqueles que ocorrem naturalmente no ambiente. Entretanto, uma vez que as condições de operação como, por exemplo, pH,

concentração de oxigênio dissolvido, temperatura e outros parâmetros, sejam bem controladas nesses sistemas, os processos de degradação dos poluentes são intensificados de forma significativa quando comparados com aqueles que ocorrem na natureza.

Esses processos biológicos são baseados na criação e exploração de nichos ecológicos que selecionam os melhores microorganismos adaptados para se reproduzir em tais ambientes. A pressão seletiva pode surgir de várias condições de disponibilidade do doador de elétrons (na maioria das vezes matéria orgânica), aceptor de elétrons (como oxigênio ou nitrato), nutrientes, pH, temperatura, hidrodinâmica (eliminando microorganismos não aderidos) ou outras condições (HENZE *et al.*, 2008). Tais processos são, na verdade, uma aplicação prática de microorganismos em sistemas concebidos pela engenharia, conhecidos como reatores biológicos ou biorreatores. Esses sistemas fazem uso da habilidade de bactérias capazes de metabolizar matéria orgânica (carboidratos, ácidos graxos e proteínas) e nutrientes (nitrogênio e fósforo) presentes nas águas residuárias, para o seu crescimento, manutenção celular e produção de energia. Em plantas de tratamento de águas residuárias, os processos biológicos geralmente fazem parte do tratamento secundário, situado a jusante do tratamento primário, o qual compreende as etapas de gradeamento e remoção de areia e muitas vezes decantação primária. Algumas vezes o tratamento biológico é realizado sem que ocorra um tratamento primário prévio (BASSIN, 2012).

Em comparação com os processos físico-químicos, os processos biológicos de remoção de nitrogênio são considerados mais eficazes e relativamente baratos (AHN, 2006). O metabolismo é a soma de todos os processos químicos que ocorrem em células vivas e é dividido em duas categorias, catabolismo e anabolismo. As reações catabólicas fornecem energia para a célula por meio de reações redox, nas quais os elétrons são transferidos de um doador para o aceptor, gerando uma força motriz de prótons que possibilita a síntese de ATP (adenosina trifosfato).

As reações anabólicas usam a energia disponível para sintetizar componentes celulares a partir de fontes de carbono e de outros nutrientes. Se os compostos orgânicos de carbono são utilizados como substrato, eles podem participar tanto das reações catabólicas quanto das anabólicas. Os processos anabólicos são mais ou menos os mesmo em todas as bactérias, já os processos catabólicos podem variar amplamente entre diferentes grupos (HENZE *et al.*, 2008).

A produção de energia requer a presença de um doador e de um receptor de elétrons. Um composto reduzido atua como o doador de elétrons (por exemplo, matéria orgânica ou amônio) enquanto o composto oxidado atua do receptor de elétrons (por exemplo, oxigênio ou nitrato) (HENZE *et al.*, 2008).

Nas décadas de 60 e 70, a abordagem dada ao tratamento biológico de resíduos estava voltada à remoção da carga orgânica das águas residuárias devido ao seu alto impacto causado ao meio ambiente (BASSIN, 2008). A preocupação era apenas com a remoção de sólidos suspensos e matéria orgânica, medida como demanda bioquímica de oxigênio. Porém, mesmo na ausência de grandes quantidades de materiais orgânicos carbonáceos, o efeito poluidor ainda pode se apresentar na forma de substâncias nitrogenadas.

O nitrogênio é um dos contaminantes mais importantes presentes nas águas residuais e ocorre numa multiplicidade de formas e estados de oxidação. Parte importante desse nitrogênio chega aos diferentes corpos d'água na forma de amônio, nitrito e nitrato, criando problemas de toxicidade à flora e fauna aquática, diminuição da concentração de oxigênio dissolvido, causando eutrofização e outros problemas que também afetam a saúde humana.

Portanto, a remoção de nitrogênio de águas residuais tornou-se uma preocupação séria para descarregar águas residuais contendo nitrogênio dentro do limite permitido. Posteriormente, foi dada atenção à remoção de amônia, pois a amônia livre gera eutrofização e é tóxica para diversos organismos. No processo de nitrificação a amônia é convertida em nitrato, que também causa eutrofização.

Sendo assim, a partir da década de 80 se iniciou a remoção biológica completa de nitrogênio (denominada desnitrificação), que consiste na transformação do nitrato em nitrogênio gasoso, ou seja, o nitrogênio é liberado da água residuária para a atmosfera na forma de nitrogênio gasoso (N_2), que não causa dano ao meio ambiente. A remoção de nitrogênio se tornou uma das partes essenciais no tratamento de águas residuais nas últimas décadas. O tratamento biológico para a remoção do nitrogênio da fase líquida consiste em converter o nitrogênio amoniacal e orgânico em nitrogênio gasoso.

Um grande desafio da nova geração de engenheiros e cientistas é projetar novas estações de tratamento de águas residuais e reformar antigas de forma a alcançar os limites das tecnologias e processos desenvolvidos (HENZE *et al.*, 2008). Vários

processos de remoção de nitrogênio já foram propostos com base na variedade de configurações de processo. A remoção biológica do nitrogênio obtida por nitrificação sequencial em condições aeróbias e desnitrificação em condições anóxicas foi amplamente utilizada como um processo eficiente.

3.2.1 Nitrificação

A nitrificação é considerada como uma das etapas principais no processo de remoção biológica do nitrogênio em águas residuárias, podendo ser fator preponderante ou limitante para o sucesso da remoção. Esta etapa é dividida em dois estágios, sendo o primeiro estágio a nitritação e o segundo estágio a nitratação.

A nitritação é o estágio em que o nitrogênio amoniacal é oxidado a nitrito através da ação microbiológica das bactérias oxidadoras de amônio (BOA), principalmente do gênero *Nitrosomonas*, mas também de outros como *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus*, *Nitrospira*, *Nitrosovibrio* e *Nitrosorobrio* (AHN, 2006; METCALF e EDDY, 2003).

A nitratação é o segundo estágio da nitrificação, onde o nitrito gerado anteriormente é oxidado pelas bactérias oxidadoras de nitrito (BON), sendo convertido a nitrato. Estas bactérias são principalmente do gênero *Nitrobacter*, mas envolvem também gêneros como as *Nitrococcus*, *Nitrospira*, *Nitrospina* e *Nitroeystis* (METCALF e EDDY, 2003).

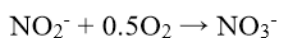
As bactérias nitrificantes mencionadas (BOA e BON) são autotróficas, ou seja, utilizam carbono inorgânico, principalmente o CO₂, para obtenção de energia, e quimiossintetizantes, sintetizam a energia através de reações químicas oxidativas. Além disso, são aeróbias obrigatórias, uma vez que o aceptor final de elétrons é estritamente o O₂ (METCALF e EDDY, 2003).

- NITRIFICAÇÃO

- Geração de nitrito (nitritação)



- Geração de nitrato (nitratação)



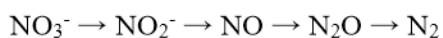
A nitrificação é um processo sensível principalmente por causa das taxas de crescimento muito baixas dos nitrificadores em comparação com as bactérias heterotróficas (que degradam o carbono em condições aeróbias). Assim, somente se o equilíbrio ideal entre esses grupos (entre BOA e BON) for mantido, a remoção ideal de nitrogênio pode ser conseguida. Isso requer um alto tempo de retenção de lodo, mas também a ausência de quaisquer fatores inibitórios ou de limitação de crescimento (como produto químico tóxico, baixo pH, alta concentração de amônia livre, etc.) (LACKNER *et al.*, 2009).

As reações de nitrificação possuem rendimento energético baixo, conseqüentemente o rendimento celular também é baixo, de forma que o crescimento dos organismos nitrificantes é lento. Sendo assim, para que a nitrificação seja eficiente é fundamental que o tempo de retenção celular seja longo o suficiente para permitir o desenvolvimento destes organismos (METCALF e EDDY, 2003).

3.2.2 Desnitrificação

A desnitrificação é a etapa final do processo convencional de remoção de nitrogênio, em que o nitrito (NO_2^-) e o nitrato (NO_3^-) são biologicamente convertidos à compostos mais reduzidos, como o óxido nítrico (NO) e o óxido nitroso (N_2O), até chegar a nitrogênio gasoso (N_2), sendo efetivamente eliminado do efluente.

As bactérias desnitrificantes são heterotróficas, aeróbias facultativas e quimiossintetizantes, ou seja, se alimentam de carbono orgânico para suas atividades anabólicas, e sob condições anóxicas, utilizam o nitrito e o nitrato como os aceptores finais de elétrons ao invés do oxigênio (METCALF e EDDY, 2003). São vários os gêneros de bactérias desnitrificantes descritos, entre eles *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*.



A etapa de desnitrificação acontece em ambiente anóxico, já que o nitrito ou nitrato são os aceptores finais de elétrons, e pode ser realizada por organismos heterotróficos ou autotróficos. Os primeiros são mais comuns e usam o carbono como doador de elétrons, enquanto os segundos usam compostos inorgânicos, como o sulfeto, por exemplo, para essa função.

3.2.3 Nitrificação e Desnitrificação Simultânea

Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas (NDS) é um processo no qual a nitrificação e desnitrificação ocorrem em um mesmo reator, sob mesmas condições operacionais. Neste método, a nitrificação gera como produto nitrito ou nitrato, que são aceptores de elétrons da reação de desnitrificação.

Para acomodar esses dois processos (nitrificação e desnitrificação) dentro de um sistema de tratamento, várias tecnologias foram desenvolvidas empregando diferentes estratégias para facilitar os ambientes aeróbios e anóxicos necessários (METCALF e EDDY, 2003). O processo NDS se mostra mais econômico devido ao consumo mais rápido de amônia, nitrito e nitrato.

Bactérias nitrificantes se encontram ativas em áreas que possuem maior concentração de oxigênio, enquanto que em áreas onde a concentração de oxigênio é limitada, estão localizadas as bactérias desnitrificantes. A ocorrência da NDS é possível quando há formação de biofilme aderido a material suporte, grânulo ou floco, em que gradientes de concentração de oxigênio possibilitam a manutenção de ambientes óxicos e anóxicos, devido ao consumo do oxigênio ao longo da espessura do biofilme. Assim, as reações de nitrificação e desnitrificação acontecem em uma mesma unidade operacional.

Existem algumas vantagens de sistemas que operam com NDS em relação aos sistemas de remoção de nitrogênio convencionais tais como: dispensam unidades adicionais de tratamento; permitem a manutenção de condições operacionais constantes, sem que haja necessidade de equipamentos de monitoramento e controle entre zona aerada e zona anóxica; requerem menor demanda de oxigênio e de alcalinidade, resultando na redução de custos de implantação e operacionais.

3.3 SISTEMAS COM BIOFILME

O tratamento biológico é viável para o tratamento de águas residuais domésticas e industriais, e é administrado através de microrganismos de crescimento suspenso ou aderido (METCALF e EDDY, 2014). A aglomeração dos microrganismos pode ocorrer em forma de flocos, grânulos ou filmes. A seguir, na Figura 1, estão exemplos de processos biológicos em que a aglomeração microbiana ocorre em flocos e em filmes.

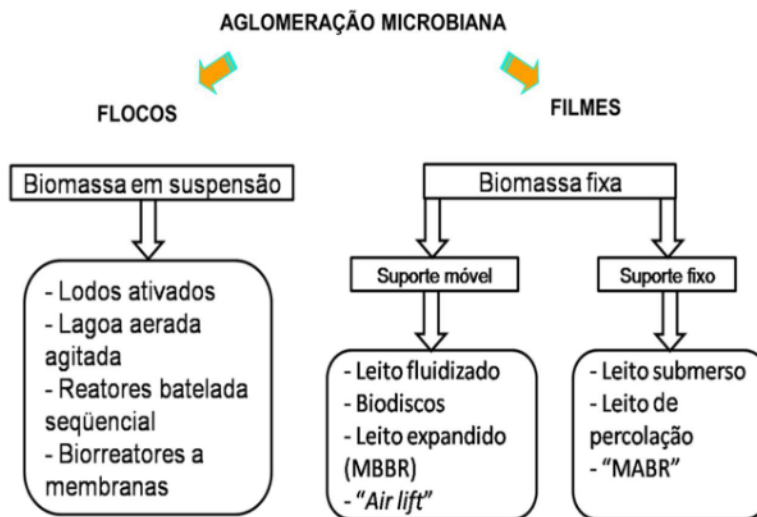


Figura 1 – Processos biológicos de aglomeração microbiana. Modificado de (Dezotti, 2008)

Os reatores de biofilme estão entre as tecnologias mais antigas para tratamento de águas residuais e são empregados em muitas configurações diferentes. Filtros de gotejamento, contadores biológicos rotativos ou biofiltros são alguns exemplos de configurações simples de reatores com longa tradição e ampla aplicação. Reatores de biofilme de leito móvel, onde a biomassa cresce em pequenos portadores, são amplamente usados para expandir a capacidade de remoção de plantas de lodo ativado existentes. Sistemas mais complexos, como reatores de manta de lodo de fluxo ascendente ou sistemas de lodo granular, que são desenvolvimentos mais recorrentes, também são usados cada vez mais para o tratamento avançado de águas residuais (LACKNER *et al.*, 2009).

Um biofilme pode ser definido como uma estrutura complexa de células e produtos celulares, imobilizado conjuntamente numa matriz de substâncias poliméricas extracelulares (EPS, *extracellular polymeric substances*), funcionando como uma espécie de cola biológica (DEZOTTI, 2008). Nesses sistemas, os microrganismos são imobilizados em uma camada densa que cresce presa a uma superfície sólida. A Figura 2 apresenta os principais componentes do biofilme.

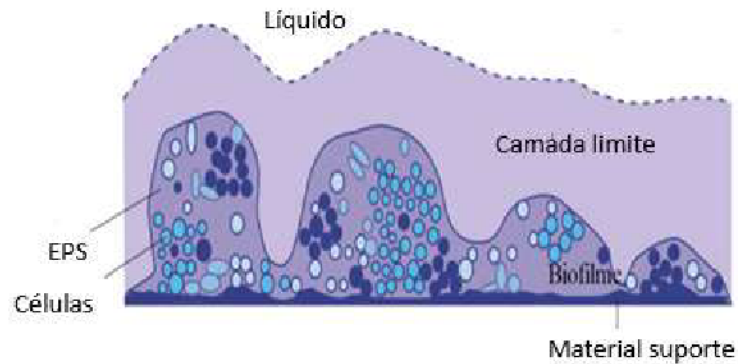


Figura 2 – Principais componentes do biofilme. Modificado de Henze *et al.* (2008)

Mantendo-se ativo biomassa no reator de biofilme a planta de tratamento não necessita de um decantador. A disponibilidade reduzida de espaço físico que aflige tanto os centros urbanos quanto as indústrias, torna mais atraente a construção de plantas de tratamento que privilegiem instalações compactas e que consigam manter operação estável com impacto ambiental reduzido (BASSIN, 2012). Assim, os processos de biofilmes são de interesse crescente na biotecnologia ambiental, principalmente devido à sua capacidade de acumular altas densidades de biomassa e reter biomassa dentro do reator (NICOLELLA, 2000).

A adesão bacteriana e a formação de biofilme é um processo complexo que envolve várias etapas. A etapa inicial para a adesão de bactérias em superfícies é a adsorção de componentes condicionantes, fixação de proteínas e, em seguida, de células individuais à superfície. A segunda fase envolve o transporte microbiano e a co-agregação, incluindo a adesão reversível de organismos únicos e de co-agregados microbianos. O próximo passo é a ancoragem e estabelecimento de biofilme na superfície, seguido pelo crescimento de células na superfície. Neste ponto, a adesão irreversível foi estabelecida através da produção de substâncias exopoliméricas (EPS). Em um biofilme maduro, há também um equilíbrio entre a fixação e o desprendimento de células (BOS *et al.*, 1999; BRYERS, 2000).

A formação e acumulação de biofilmes é resultado de diversos processos de natureza física e biológica. Segundo Xavier *et al.* (2003), as etapas destes processos são:

- Transporte de células livres do meio líquido para uma superfície sólida, e sua posterior fixação;

- Crescimento e divisão de células fixas à custa de nutrientes provenientes do líquido circundante, conjuntamente com a produção e excreção de EPS;
- Fixação de células microbianas flutuantes, como também de outras partículas, contribuindo para a acumulação do biofilme; e
- Liberação de material celular segundo dois mecanismos distintos, tais como: erosão, isto é, perda de células individuais ou perda de agregados maiores.

A Figura 3, a seguir, apresenta a sequência de formação do biofilme.

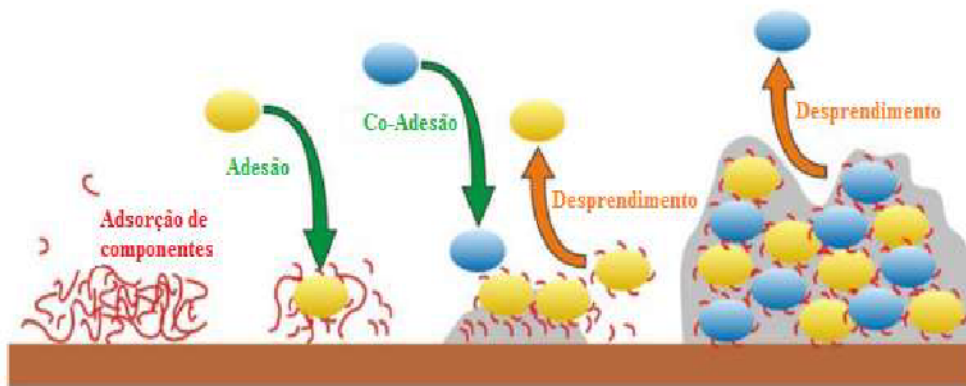


Figura 3 – Passos sequenciais da formação e maturação do biofilme. Adaptado de (Lackner *et al.*, 2009)

Quanto ao transporte dos componentes necessários para o desenvolvimento microbiano no biofilme - como matéria orgânica, oxigênio e micronutrientes -, primeiramente estes são adsorvidos na superfície do biofilme. Após a aderência, são transportados pelo processo de difusão, inicialmente através do filme líquido, na interface líquido/biofilme, e, em seguida, são transportados por difusão através do próprio biofilme, sendo então metabolizados pelos microrganismos (DEZOTTI, 2008).

Os sistemas de tratamento baseados em biofilme tornaram-se mais comuns nos últimos anos devido às diversas vantagens em relação aos sistemas de biomassa em suspensão. Tais vantagens são:

- São mais compactos e possuem menor complexidade operacional. Em um sistema imobilizado, o aumento da biomassa pode resultar em maior eficiência do sistema, e dessa forma possibilitar o tratamento em reatores menores;
- Boa eficiência de remoção de DQO e Nitrogênio;

- Facilidade de separação da biomassa do efluente tratado. A preocupação em relação à separação de sólidos a jusante do reator é muito menor em comparação com os sistemas com biomassa dispersa. Esta característica, possui grande atratividade, uma vez que facilita a operação do sistema e diminui drasticamente o extenso espaço físico ocupado pelos sedimentadores, que são fundamentais nos processos convencionais com biomassa em suspensão;
- Estabilidade. Bactérias em biofilmes são protegidas de choques (de pH, carga poluente, temperatura, toxicidade etc.), podendo crescer em locais onde as condições permanecem adequadas;
- Alta concentração de biomassa ativa (suporte a maiores cargas, sistema compactos)
- Alto tempo de retenção celular; e
- Resistência à desidratação, face à alta hidratação da matriz de EPS, e também são resistentes à predadores, como protozoários.

O grande interesse no entendimento da formação de biofilmes, tanto no que se refere a sua utilização, como a sua distribuição, deve-se ao fato de que a biomassa, quando aderida, pode apresentar maior atividade, isto é, maior velocidade de crescimento e de utilização do substrato quando comparada com a biomassa livre.

3.3.1 Transporte de Massa em Biofilmes

O crescimento microbiano em biofilmes pode está diretamente relacionado a fenômenos de transferência de massa. O transporte de massa de substratos e aceptores de elétrons dentro do biofilme é principalmente baseado na difusão molecular.

A difusão molecular é mais lenta que o consumo do substrato pelos microrganismos na grande maioria dos casos práticos. Assim, os substratos sofrem resistência para alcançar as camadas profundas do biofilme, podendo ocasionar limitação das velocidades de conversão de poluentes devido à resistências no transporte de massa. Contudo, essa resistência também proporciona uma vantagem aos sistemas de biofilmes, que é a formação de gradientes de concentração de substrato em seu interior, que permitem o desenvolvimento de diferentes nichos ecológicos dentro do biofilme.

Compreender as interações entre o transporte de massa e os processos de conversão de substrato é necessário para entender o desempenho geral dos sistemas de biofilme. Os processos de conversão em um biofilme geralmente requerem a difusão de um doador de elétrons e um aceptor de elétrons da fase em massa para o biofilme. A comparação da penetração relativa do substrato para doador e aceptor de elétrons no biofilme permite identificar o composto que limita a conversão geral do substrato (HENZE *et al.*, 2008).

A maioria dos processos de biofilme existentes é baseada em superfícies de fixação inertes, como pedra, pedra-pomes, plástico denso ou espumas de plástico. Estes podem ser chamados de biofilmes co-difusionais, uma vez que os substratos doadores e receptores de elétrons são fornecidos a partir do líquido. Porém os biofilmes também podem se desenvolver em superfícies "reativas" que liberam um substrato doador ou aceptor de elétrons no biofilme. Como o doador e o aceptor de elétrons entram no biofilme por lados opostos, eles são conhecidos como biofilmes contra-difusionais (NERENBERG, 2016).

3.3.2 Co-difusão x Contra-difusão

A principal diferença entre biofilmes convencionais (co-difusionais) e biofilmes contra-difusionais está na configuração e na concentração dos gradientes de substratos em um biofilme. Nos biofilmes contra-difusionais, a difusão de substratos (por exemplo, DQO, NH_4^+) e de gás (por exemplo, oxigênio), é diferente do que é observado em um biofilme convencional. O oxigênio e o substrato entram no biofilme em extremidades opostas, levando gradientes de oxigênio e o substrato em sentidos opostos no biofilme (LACKNER *et al.*, 2009). A Figura 4 apresenta a difusão de oxigênio na co-difusão e na contra-difusão.

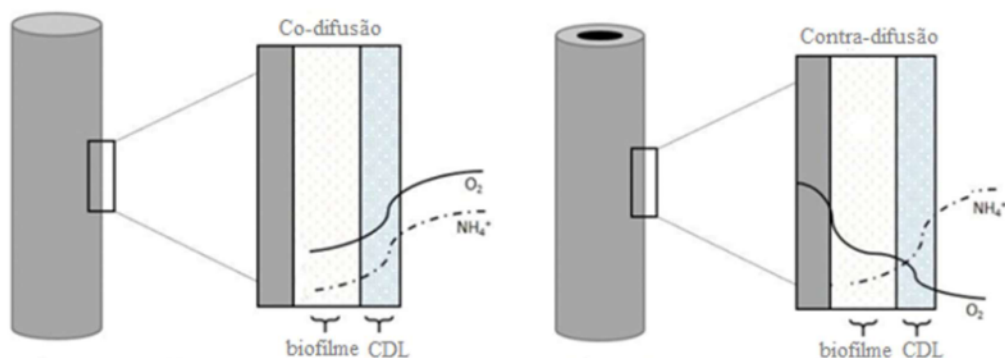


Figura 4 – Difusão de oxigênio e substratos em biofilmes convencional e MABR's. Adaptado de (Stamatopoulou, 2019)

No biofilme convencional a concentração do oxigênio e dos substratos é alta na camada difusional do líquido (CDL) e ambas diminuem na direção do suporte de material inerte. Já no biofilme contra-difusional ocorre o inverso, a redução da concentração de oxigênio ocorre em direção ao líquido, levando a concentrações muito baixas de oxigênio na matriz líquida.

Com isso são estabelecidas zonas aeróbias e anóxicas em configurações distintas. No biofilme convencional a zona anóxica se estabelece adjacente ao suporte de material inerte, estabelecida enquanto que a zona aeróbia é formada próxima ao líquido. Já no biofilme contra-difusional, a zona aeróbia é formada próxima ao suporte de membrana enquanto que a zona anóxica é formada próxima ao líquido.). A Figura 5 apresenta biofilmes co-difusionais (esquerda) e contra-difusionais (direita).

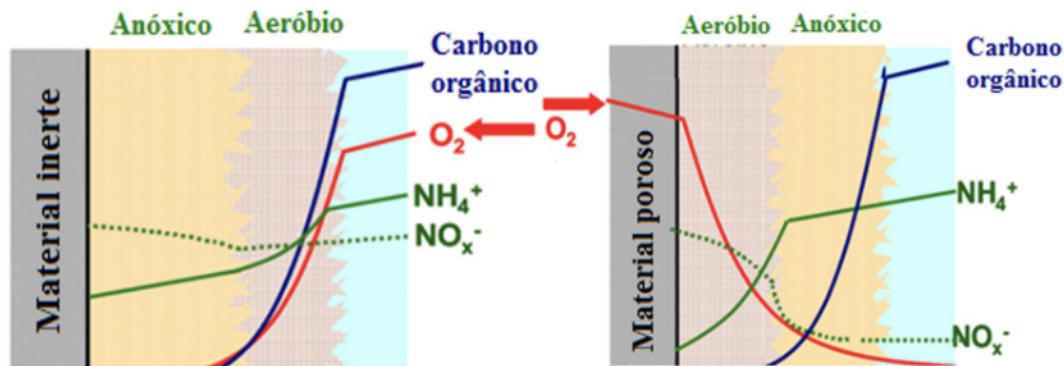


Figura 5 – Biofilmes co-difusionais e contra-difusionais. Adaptado de (Lackner *et al.*, 2009)

Nos biofilmes co-difusionais os substratos doadores e aceptores de elétrons difundidos no mesmo lado do biofilme acarretam a competição entre organismos nitrificantes e heterótrofos por oxigênio no biofilme (MOURA *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2018).

A contra-difusão permite que a comunidade nitrificante aeróbia se desenvolva na zona de alta concentração de oxigênio dissolvido e baixa disponibilidade de carbono orgânico, aumentando a velocidade de nitrificação, pois esse processo é sensível à concentração de DQO no meio líquido (DOWNING e NERENBERG, 2008).

O crescimento do biofilme atinge o equilíbrio de formas distintas em cada caso. Na co-difusão, o biofilme cresce até entrar em equilíbrio com as taxas de desprendimento e decaimento endógeno, enquanto que, na contra-difusão, o biofilme cresce até que ocorra a limitação do acceptor ou do doador de elétrons. A resistência à transferência de massa no meio líquido afeta negativamente as velocidades de conversão do biofilme de co-difusão à medida em que sua espessura aumenta. Na contra-difusão, a resistência à transferência de massa proporciona uma barreira à perda do substrato interno para o meio líquido, podendo favorecer as velocidades de conversão (NERENBERG, 2016; MARTIN e NERENBERG, 2012).

Em tecnologias convencionais de biofilme, a espessura do biofilme resiste à penetração de oxigênio no biofilme. Como resultado, a remoção de poluentes é limitada devido à limitação de oxigênio, especialmente em taxas de carregamento de águas residuais mais altas. Além de um aumento na espessura do biofilme, o risco de desprendimento do biofilme e carreamento da biomassa aumenta, impactando assim o desempenho do processo (CASEY *et al.*, 1999).

Quando a razão DQO / N de águas residuais é baixa, como em efluentes pré-tratados anaerobicamente, os fluxos de carbono orgânico que atingem as zonas anóxicas internas são insuficientes para apoiar a desnitrificação (CHEN *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2018). Para a remoção completa do nitrogênio via desnitrificação, os biofilmes contra-difusionais podem ser mais eficazes.

As seguintes vantagens podem ser verificadas em sistema de contra-difusão de doadores e aceptores de elétrons:

- A contra-difusão permite que a comunidade nitrificante aeróbia se desenvolva na zona de alta concentração de oxigênio dissolvido e baixa disponibilidade de carbono orgânico, aumentando a velocidade de nitrificação, pois esse processo é sensível à concentração de DQO no meio líquido;
- Em caso de efluentes oriundos de tratamento anaeróbio, a manutenção de um meio líquido anóxico pode permitir a remoção de sulfeto de hidrogênio presente no biogás e na fase líquida;
- Possibilita alta eficiência de transferência de oxigênio, o que não é possível com o convencional sistemas de co-difusão;
- Permite nitrificação, desnitrificação e remoção de matéria orgânica simultâneas e que sejam alcançadas taxas comparativamente mais altas de remoção dos poluentes em um único reator;
- Microrganismos degradadores especializados, como bactérias oxidantes de amônia (que tem crescimento mais lento), tendem a crescer preferencialmente adjacentes à interface biofilme-membrana, sendo assim protegido da erosão do biofilme;
- Permite que as camadas internas do biofilme sejam aerobicamente ativas, reduzindo zonas mortas do biofilme.

3.4 SISTEMAS QUE ENVOLVEM A CONTRA-DIFUSÃO DE DOADORES E ACCEPTORES DE ELÉTRONS

3.4.1 Reator de Biofilme de Membrana

O reator de biofilme de membrana (MBfR, *Membrane Biofilm Reactor*), uma tecnologia emergente para tratamento de água e efluentes, é baseado em membranas pressurizadas que fornecem um substrato gasoso para um biofilme formado no exterior da membrana. Os biofilmes MBfR se comportam de maneira diferente dos biofilmes convencionais devido à contra-difusão de substratos. Os MBfRs podem ser combinados em série para atingir múltiplos objetivos de tratamento (MARTIN e NERENBERG, 2012).

3.4.2 Biorreator Aerado por Membrana

O biorreator aerado por membrana (MABR) é uma tecnologia emergente de tratamento de águas residuais baseada em membranas de fornecimento de ar. Os biofilmes crescem diretamente na superfície externa de uma membrana permeável, recebendo oxigênio (aceptores de elétrons) da membrana e DQO ou amônia (doadores de elétrons) do líquido, resultando em um sistema de contra-difusão. Assim, ocorre uma estratificação distinta da atividade respiratória dentro do biofilme (SYRON *et al.*, 2009).

O MABR combina os requisitos de baixa energia de membranas permeáveis aeradas com as principais vantagens dos processos baseados em biofilme, como a alta taxa de reação volumétrica que pode ser atingida devido à alta concentração de biomassa. A concepção fundamental de um MABR está ilustrada na Figura 6, para demonstrar o processo de remoção de nitrogênio. Ar ou oxigênio é alimentado na cavidade membrana com certa pressão, podendo ser de cima para baixo ou o oposto e o oxigênio se difunde no biofilme através da membrana permeável ao gás. Uma zona aeróbia é formada a partir da superfície da membrana até uma certa largura de biofilme e a zona anóxica é formada tanto no biofilme quanto no líquido, onde o oxigênio não pode mais penetrar. Na zona aeróbia, a nitrificação ocorre sob o efeito de autotróficos nitrificantes. Em seguida, nitrito / nitrato se difundirá para a zona anóxica onde a desnitrificação ocorre posteriormente sob a ação de heterotróficas desnitrificantes que utilizam a fonte de carbono das águas residuais.

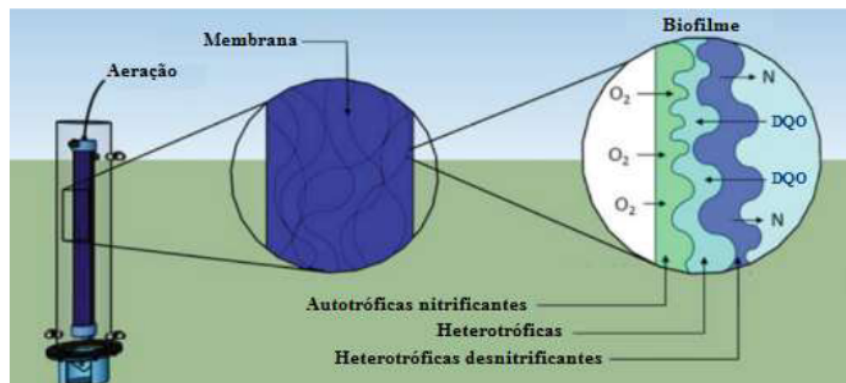


Figura 6 – Concepção fundamental de um MABR. (Deepak Karna *et al.*, 2019)

No MABR, diferentes zonas redox dentro do biofilme são estabelecidas pelo gradiente de oxigênio e são controladas pela pressão do ar e taxa de fluxo de gás. Este grau adicional de liberdade no ajuste fino do suprimento de oxigênio permite o estabelecimento de diferentes ambientes dentro do mesmo biofilme para atingir, por exemplo, a remoção completa do nitrogênio via desnitrificação (SEMMENS *et al.*, 2003; TERADA *et al.*, 2003).

Os MABRs são menos borbulhantes, permitindo uma transferência eficiente de oxigênio e têm uma grande área de superfície para o crescimento de biofilme. O aumento do estoque de biomassa e a eficiência energética são recursos atraentes para o tratamento de águas residuais (STAMATOPOULOU, 2019).

Além disso, uma comunidade microbiana mais diversificada se estabelece em um MABR, já que a faixa e os gradientes de oxigênio no biofilme são diferentes em comparação com os biofilmes convencionais: o oxigênio é fornecido na base de um biofilme MABR onde está no nível de saturação ($9,1 \text{ mg L}^{-1}$ a 20°C) em comparação com aprox. 2 mg L^{-1} de oxigênio no líquido de um sistema de biofilme convencional (LACKNER *et al.*, 2009).

Os nitrificantes estão preferencialmente localizados na região rica em oxigênio adjacente à interface membrana / biofilme, enquanto os desnitrificantes crescem na região anóxica na interface biofilme / líquido, onde o DQO a concentração está normalmente em seu valor mais alto. A Figura 7 mostra um exemplo de biofilme formado no MABR.

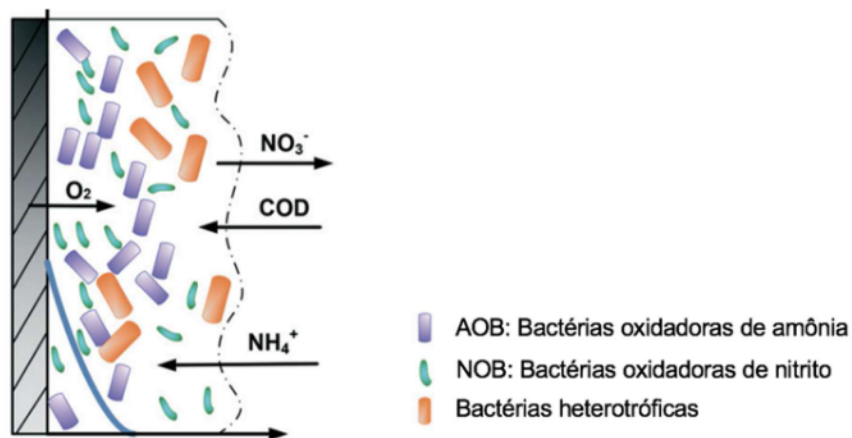


Figura 7 – Biofilme formado no MABR. Adaptados de (Wang *et al.*, 2009)

Oxigênio como um acceptor de elétrons é fornecido a partir da base do biofilme sem formação de bolhas, enquanto doadores de elétrons são fornecidos do exterior do biofilme. Tal geometria de biofilme de contra-difusão de substrato, em teoria, permite dois ambientes contrastantes onde a concentração do doador de elétrons é mais alta e a concentração de oxigênio mais baixa no limite do biofilme com o líquido e vice-versa no limite da membrana do biofilme (KINH et al., 2017).

Consequentemente, a nitrificação pode ocorrer na parte inferior do biofilme, onde a concentração de O₂ é alta e a concentração de carbono orgânico é baixa devido à limitação de difusão, resultando na capacidade de nitrificação estável do reator (SATOH et al., 2004).

Os nitrificantes devem oxidar amônia enquanto usam a maior parte ou todo o oxigênio fornecido através da membrana e os heterótrofos devem oxidar a DQO entregue a partir da solução em massa, reduzindo o nitrato gerados pelos nitrificadores.

O MABR é de interesse porque permite a criação e facilidade de manipulação de um microambiente definido óxido / anóxico que pode ser vantajoso para a degradação de compostos (SATOH et al., 2004).

A zona aeróbia próxima à interface biofilme-membrana apoiaria a nitrificação; a zona anóxica próxima à interface biofilme-líquido permitiria a desnitrificação. Ao utilizar esta geometria de biofilme, um MABR fornece um nicho no meio do biofilme onde um acceptor de elétrons coexiste com um doador de elétrons sem depleção de nenhum deles.

O nicho criado no MABR permite a ocorrência de nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS) em um único reator. (DOWNING e NERENBERG 2008b; SEMMENS et al. 2003; TERADA et al. 2003).

A contra-difusão de aceptores e doadores de elétrons em MABR tem se mostrado eficaz na utilização do substrato orgânico para a desnitrificação heterotrófica (NERENBERG, 2016). A capacidade do MABR de reter a nitrificação de crescimento lento bactérias no biofilme junto com sua capacidade de fornecer oxigênio diretamente a eles o torna ideal para a nitrificação e desnitrificação simultânea.

Grande parte das pesquisas tem se concentrado na remoção de nitrogênio, sendo que alguns empregaram tais reatores para a remoção de DQO simultânea a nitrificação e

desnitrificação (SEMMENS e ESSILA 2001; SATOH *et al.*, 2004; DOWNING e NERENBERG 2008a; LACKNER *et al.* 2009; SEMMENS *et al.* 2003; TERADA *et al.* 2003; TERADA *et al.*, 2006b; WALTER *et al.*, 2005), usando diferentes configurações. Terada *et al.* (2006c) relatam a remoção simultânea de carbono, nitrogênio e fósforo em um lote de sequenciamento do tipo MABR. A desnitrificação em MABRs com base no fornecimento de gás hidrogênio também foi comprovada com sucesso por vários grupos de pesquisa (LEE e RITTMANN, 2002; TERADA *et al.*, 2006a).

Processos híbridos provaram-se aplicações interessantes, como o descrito por Downing e Nerenberg (2008b), combinando o biofilme ligado à membrana com sistemas de biomassa suspensa, para remoção total de nitrogênio; ou o reator M2BR (*Membrane-coupled Bioreactor*) utilizado por Chen *et al.* (2008), uma combinação do MABR clássico com membranas para fins de separação. (LACKNER *et al.*, 2009).

A obtenção de altas eficiências de remoção de nitrogênio (acima de 80%) foram reportados por Lin *et al.*, (2015), que utilizaram sistema MABR mantendo relações DQO/N maiores ou iguais a 5, e concentração inicial de NTK de 50 mg.L⁻¹.

Em estudos de biorreator aerado com membrana de carbono, a remoção simultânea de DQO e nitrogênio foi alcançada (LIU *et al.*, 2007a, 2007b; HU *et al.*, 2008, LIU *et al.*, 2010). Satoh *et al.*, (2004) obteve eficiências de nitrificação e remoção de DQO de 95% e 90%, respectivamente.

Terada *et al.*, (2003) obtiveram de nitrificação e desnitrificação simultâneas em um único reator para a remoção de nitrogênio de águas residuais nitrogenadas de alta resistência. As porcentagens médias de remoção de carbono orgânico total e nitrogênio foram 96% e 83% nas taxas de remoção de 5,76 g-C mm²d⁻¹ e 4,48 g-N mm²d⁻¹, respectivamente.

A razão DQO/N do substrato foi um fator importante para influenciar o desempenho do MABR. A relação DQO/N ideal foi encontrada em 5, que pode alcançar excelente remoção orgânica e de nitrogênio simultânea. Para a razão DQO/N do substrato de 6, heterótrofos cresceram excessivamente, de modo que a nitrificação foi inibida (LIU *et al.*, 2010).

Em outro estudo, biorreatores aerados por membranas (MABR) foram introduzidos para remover nutrientes (nitrogênio ou fósforo ou ambos) (SEMMENS *et al.*, 2003; TERADA *et al.*, 2003, 2006; DOWNING e NERENBERG, 2008). Compreender os processos de reação e difusão em biofilmes aerados por membrana é necessário para otimizar as condições de operação de um MABR. O coeficiente de transferência de massa para oxigênio parece ser um parâmetro crucial nesses reatores. Além disso, a espessura máxima do biofilme tem uma influência significativa no desempenho dos biofilmes aerados por membrana (WANG *et al.*, 2009).

No MABR cada tipo de membrana tem suas propriedades físicas e vias de transferência de oxigênio. Membranas hidrofóbicas microporosas, feitas de materiais como o polipropileno, têm a vantagem de alta permeabilidade ao oxigênio através de seus sistemas de poros em oposição à difusão. O tamanho dos poros é importante porque o mecanismo específico de transferência de oxigênio depende deles (STAMATOPOULOU, 2019).

Os problemas relacionados aos sistemas MABR se referem a: supercrescimento do biofilme, que dificulta o desempenho devido à limitação da difusão do substrato; desafios operacionais para a manutenção da espessura ideal do biofilme; e identificação de membranas de baixo custo. O controle da espessura do biofilme em MABR é um elemento operacional importante (SEMMENS *et al.*, 2003; DEBUS e WANNER, 1992).

Com alto teor de carbono orgânico, bactérias heterotróficas crescem excessivamente e competem com as BOA por oxigênio, o que reduz a extensão da nitrificação. A alta concentração orgânica estimula o crescimento do biofilme, bem como aumenta a resistência à difusão do amônio no biofilme, o que acaba reduzindo a nitrificação. No MABR, a remoção de DQO e nitrogênio depende da concentração de oxigênio na corrente de gás e da relação DQO/N afluente.

Quando a razão DQO/N de águas residuais é baixo, como em efluentes pré-tratados anaerobicamente, os fluxos de carbono orgânico que atingem as zonas anóxicas internas são insuficientes para apoiar a desnitrificação (CHEN *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2018). Nesse caso, os biofilmes contra-difusionais podem ser mais eficazes.

Um sistema de contra difusão ainda pouco explorado na literatura é o reator de biofilme aerado com espuma, que surgiu como uma tecnologia alternativa ao uso da membrana, como será visto a seguir.

3.4.3 Reator de Biofilme Aerado com Espuma

Silva (2020) estudou um reator de biofilme aerado com espuma (RBAE) para remover nitrogênio e DQO de águas residuais sintéticas. Esta nova configuração de reator estabelece um biofilme de contra-difusão, assim como o conhecido biorreator aerado de membrana (MABR), porém utilizando espuma de poliuretano como material de suporte e sistema de aeração por difusor de ar.

A espuma de poliuretano e o complexo de células bacterianas podem ser considerados um biofilme quando há crescimento da biomassa dentro dos poros da espuma. Ao contrário dos materiais convencionais de suporte de biofilme, o suporte de espuma torna-se parte do biofilme.

Considera-se que o biofilme se desenvolve e se mantém principalmente no interior da espuma. Assim, a espessura da camada de espuma pode tanto proteger a biomassa das forças de cisalhamento externas ao biofilme, como oferecer maior ou menor resistência à transferência de massa entre os compartimentos (SILVA, 2020).

O RBAE possui dois compartimentos separados por uma camada de espuma. Um compartimento é aerado, enquanto o outro recebe o afluente. Por um lado, os doadores de elétrons presentes no afluente penetram nas camadas mais internas da espuma, enquanto, por outro lado, o oxigênio penetra como aceptor de elétrons e o biofilme se desenvolve nos poros da espuma.

A proposta do RBAE parte do princípio de que a disponibilidade de matéria orgânica advinda de efluentes de reatores anaeróbios é baixa. Por esse motivo, ela deve estar disponível em ambiente anóxico para a desnitrificação heterotrófica, enquanto que o oxigênio deve ser utilizado em ambiente autotrófico para a nitrificação no interior do biofilme.

A transferência de massa através de biofilmes submetidos à contra-difusão permite a disponibilidade adequada de doadores e aceptores de elétrons (SILVA, 2020).

Dentre as vantagens do bioreator aerado de espuma pode-se citar:

- Possibilita aliar a simplicidade de sistemas com biomassa aderida em espuma de poliuretano à característica de contra-difusão utilizada em sistemas MABR.
- Ao contrário dos sistemas de biofilme aderidos à membrana, o sistema de espuma de poliuretano permite que a espessura do biofilme seja controlada pela adoção de diferentes espessuras de espuma.
- O suporte de espuma de poliuretano pode proteger o biofilme contra cisalhamento, fornecendo pontos de ancoragem protegidos por causa dos grandes volumes de poros. Além disso, a espuma de poliuretano é um material barato, um aspecto muito importante para a viabilidade de sistemas de remoção de nutrientes em países em desenvolvimento, como o Brasil.

A Figura 8 apresenta um esquema de reator aerado com espuma.

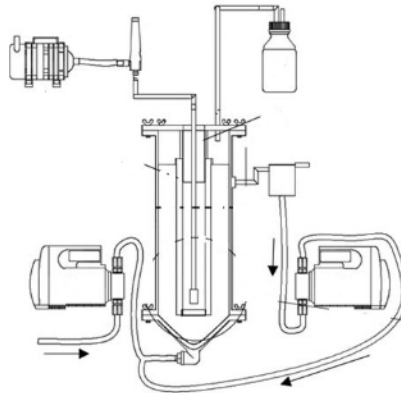


Figura 8 – Reator aerado com espuma (Silva, 2020).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O projeto de pesquisa envolveu o estudo de um processo biológico de tratamento de águas residuárias com o objetivo de intensificar a remoção de nutrientes, especialmente de nitrogênio, em um único reator, aprimorando a busca por avanços tecnológicos em biorreatores.

Para tanto, foi desenvolvida uma nova concepção de biorreator, em escala de bancada, com uma configuração de espuma capaz de estabelecer um biofilme submetido à contra-difusão de doadores e aceptores de elétrons. Foram realizados ensaios experimentais em laboratório para conhecer o comportamento hidrodinâmico do reator e avaliar o desempenho do reator quanto à remoção de matéria orgânica carbonácea e matéria nitrogenada (nitrificação e desnitrificação) nos diversos compartimentos do reator sob diferentes condições de oxirredução.

Todo o experimento foi realizado nas dependências do Laboratório de Controle de Poluição das Águas (Labpol), Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Neste capítulo estão descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do trabalho. Serão apresentados todos os componentes utilizados para a construção do aparato experimental, as características da água residuária sintética que alimenta o biorreator, e os modos de operação e funcionamento do reator biológico. Adicionalmente, será realizada a descrição dos procedimentos utilizados para a realização dos ensaios hidrodinâmicos, ensaios de transferência de oxigênio e análises físico-química dos parâmetros monitorados para avaliar o tratamento, juntamente com os procedimentos de cálculo.

4.1 APARATO EXPERIMENTAL

Foi desenvolvido um reator cilíndrico, em escala de bancada, com espumas de poliuretano envoltas em suportes de estrutura rígida de polipropileno, posicionada de forma a separar o reator em dois compartimentos, um interior à configuração de espuma e outro exterior. O compartimento interno é aerado através de um difusor de ar, enquanto que o externo, que recebe o afluente, é anóxico. Sendo assim, os doadores de elétrons presentes no afluente (matéria orgânica e nitrogênio amoniacal) penetram na espuma do compartimento externo para o interno, enquanto que o oxigênio penetra na parte interna como aceptor de elétrons, permitindo que o biofilme se desenvolva nos poros da espuma.

O reator construído se assemelha com o MABR, pois também estabelece um biofilme de contra-difusão. Porém, a principal diferença é que a espuma utilizada torna-se parte do biofilme, assim, o biofilme é exposto ao líquido em ambos os lados, enquanto que no MABR o biofilme utiliza o material inerte da membrana como suporte e é exposto ao líquido apenas em um lado.

O aparato experimental, apresentado na Figura 9, consiste em um sistema composto de reservatório, bomba de alimentação, reator de acrílico, recipiente externo, bomba de recirculação, mangueiras flexíveis, conexões, compressor de ar, rotâmetro, pedra porosa e a estrutura de espuma. Na saída do efluente, há um pequeno recipiente por onde é realizada a recirculação do efluente, que também serve para realizar medidas da concentração de oxigênio dissolvido (OD) no compartimento externo. O compartimento interno do reator está em contato com a atmosfera devido à abertura existente na tampa, por onde é realizada a aeração a partir de um compressor de ar acoplado a uma pedra porosa. A estrutura de espuma de poliuretano separa o reator em dois compartimentos, um interno e outro externo. Maiores detalhes serão fornecidos nas próximas seções.

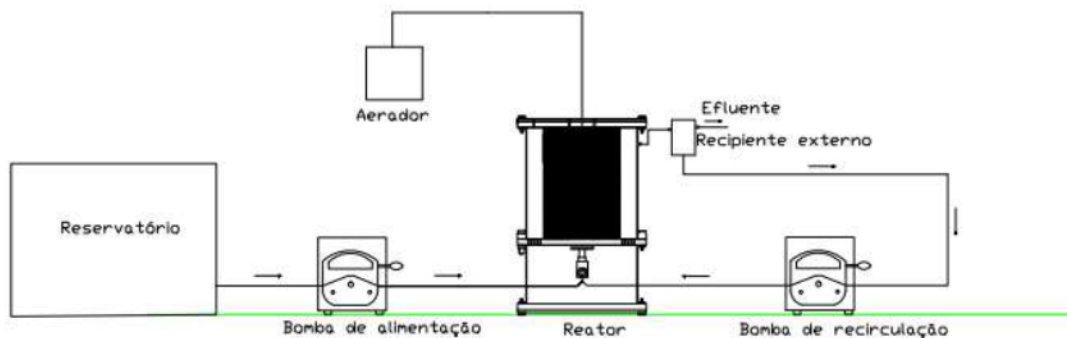


Figura 9 – Esquema geral do aparato experimental.

4.2 MATERIAL SUPORTE

Para imobilização da biomassa foi utilizado o produto comercial BioBob®, desenvolvido pela empresa Bioproj Tecnologia Ambiental. O BioBob® é um material utilizado como suporte inerte para adesão de biomassa em reatores biológicos que permite o aumento da concentração de biomassa no reator, proporcionando o aumento de sua capacidade volumétrica quanto à remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica e

nutrientes. É constituído por espuma de poliuretano envolta em estrutura rígida de polipropileno em formato cilíndrico com 4,5 cm de diâmetro e 6,0 cm de altura.

A Figura 10 apresenta a ilustração do material suporte utilizado (BioBob®), enquanto a Tabela 1 apresenta as principais características desse suporte.



Figura 10 – Ilustração do material suporte utilizado no trabalho (BioBob®).

Tabela 1 – Principais características do BioBob® utilizado como suporte para a imobilização celular.

Característica	Descrição
Material interno	Espuma de poliuretano (PU)
Material externo	Polipropileno (PP)
Diâmetro (mm)	45
Altura cilíndrica (mm)	60
Massa seca unitária (g)	12
Porosidade do leito (%)	70
Porosidade da espuma (%)	95
Área superficial específica (m ² /m ³)	1200

4.3 CONFIGURAÇÃO DA ESTRUTURA DE ESPUMA

Foi desenvolvida uma configuração inovadora de espuma com o objetivo de criar dois compartimentos distintos dentro do reator, um aeróbio e outro anóxico, a fim de estabelecer um biofilme submetido à contra-difusão de doadores e aceptores de elétrons.

A configuração da espuma consiste em um conjunto com 21 unidades de BioBob®, sendo sete unidades coladas lado a lado, tangenciando uma circunferência de 6 cm, cada uma delas com 2 unidades de BioBob® sobrepostas, totalizando 18 cm de altura, conforme apresentado na Figura 11.

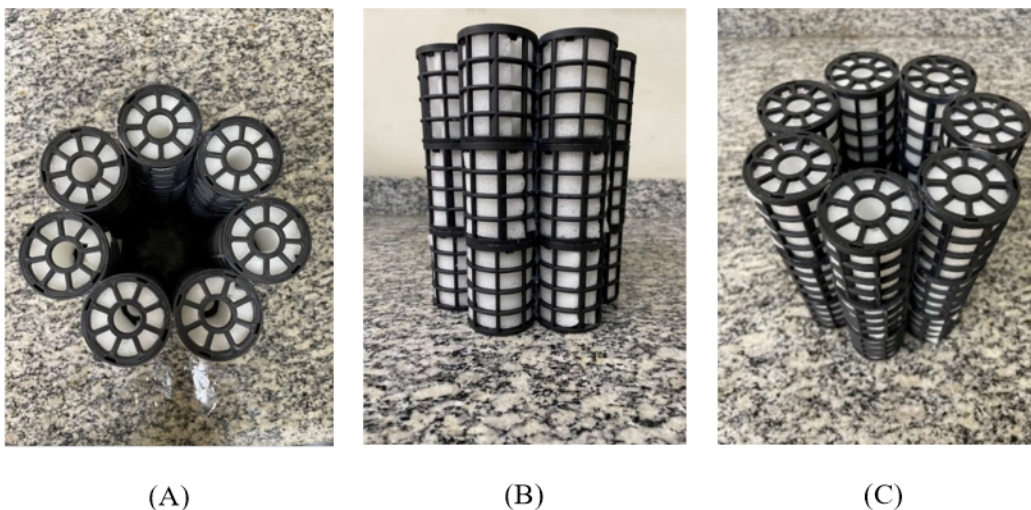


Figura 11 – (A) Vista de cima do conjunto de suportes BioBob® (B) Vista lateral do conjunto de suportes BioBob® (C) Vista em perspectiva do conjunto de suporte BioBob®.

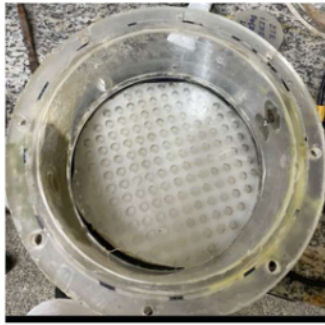
4.4 CONFIGURAÇÃO DO REATOR

Para a construção do biorreator, foi utilizado um cilindro de acrílico com 19 cm de altura e 19 cm de diâmetro interno, aberto na parte de cima e com fundo de acrílico com furos (Figura 12-A), onde foi apoiada a estrutura de espuma, que possibilita a separação dos ambientes aeróbio e anóxico do reator e permite a fixação e desenvolvimento dos microrganismos. Essa configuração estabelece a contra-difusão de doadores e aceptores de elétrons no biofilme.

O reator foi acoplado à uma base cilíndrica de acrílico com 10 cm de altura (Figura 12-B) e 19 cm de diâmetro interno, contendo um registro de gaveta. Sendo assim, após a montagem do reator, suas dimensões totalizaram 29 cm de altura e 19 cm de diâmetro interno. O volume útil do reator foi de 5,4 litros, sendo 1,4 litro o volume do ambiente aeróbio (interno) e 4,0 litros o volume do ambiente anóxico (externo).

Na saída do reator havia um pequeno recipiente utilizado para realizar medidas da concentração de OD, retirada de amostras do compartimento externo e também permitir a realização da recirculação do efluente. Foi confeccionada uma tampa de PVC (policloreto de vinila) com uma abertura central de 6 cm de diâmetro (Figura 12-C) para permitir a medição do oxigênio dissolvido, a retirada das amostras no compartimento interno e também a realização da aeração. Dessa forma, o compartimento interno ficou em contato com a atmosfera. As imagens da montagem são apresentadas nas Figuras 12D, 12-Ee 12-F e a imagem do aparato experimental montado é apresentada na Figura 12-G.

O reator foi alimentado continuamente com efluente sintético por meio de uma bomba peristáltica da marca Marte, modelo MPS-380, pela parte inferior, através de um orifício localizado próximo da base do reator. A retirada das amostras do reator foi realizada pela na parte superior do reator, no compartimento aerado e também no recipiente externo. A recirculação do efluente ocorreu do recipiente externo até o registro de gaveta e foi realizada com a utilização de bomba peristáltica LongerPump®, modelo Yz1515X para garantir a mistura no reator, com vazão variável de acordo com as fases de operação do reator. As diferentes condições de recirculação serão apresentadas na seção 4.7.



(A)



(B)



(C)



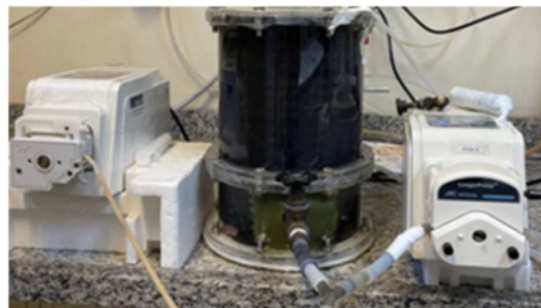
(D)



(E)



(F)



(G)

Figura 12 – (A) Base cilíndrica de acrílico (B) Base do reator com registro (C) Tampa de PVC com uma abertura central (D) Cilindro de acrílico, aberto na parte de cima e com fundo de acrílico com furos, acoplado à base (E) Vista de cima do reator com a configuração de espuma (F) Vista lateral do reator com a configuração de espuma (G) Aparato experimental montado

Foi utilizado vinil adesivo transparente em formato de círculo para tamponar parte dos furos existentes, já que a base do reator era toda perfurada. Desta forma, o efluente que entrava no reator de forma ascendente subia somente pela parte externa à estrutura de espuma. As Figuras 13 e 14 mostram os desenhos bidimensionais do reator.

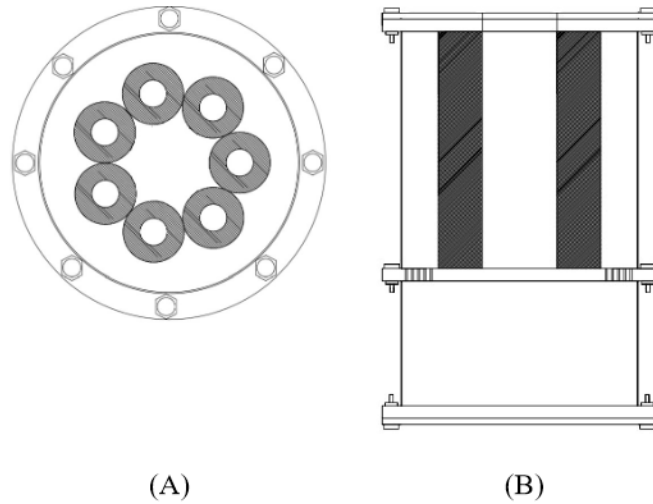


Figura 13 – (A) Representação da vista de cima do reator com a estrutura de espuma e (B) Representação do reator.

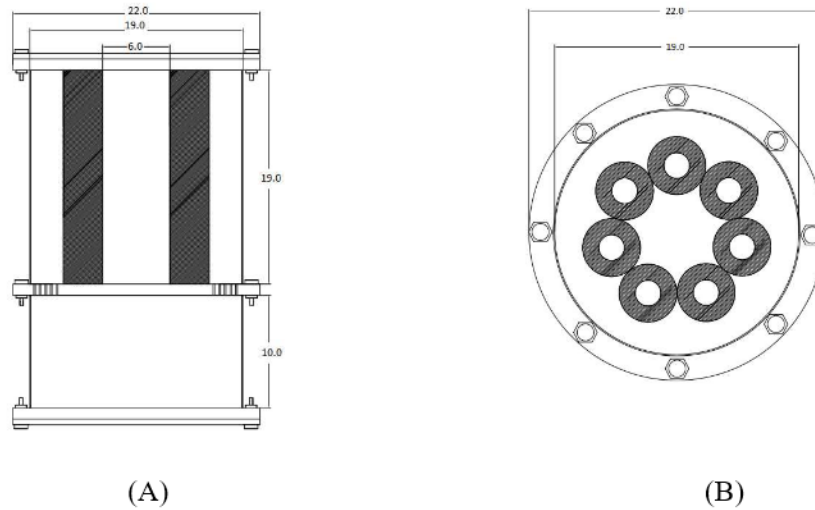


Figura 14 – (A) Representação do reator com cotas (B) Vista superior do reator com cotas. Volume total: 5,4 L; volume interno: 1,4 L; volume externo: 4,0 L.

4.5 AERAÇÃO

O interior do compartimento interno do reator estava em contato com a atmosfera através de uma abertura central de 6 cm de diâmetro presente na tampa de PVC, por onde foi realizada a aeração a partir de um compressor de ar. A aeração foi realizada apenas no compartimento interno à estrutura da espuma. Para a difusão do ar no líquido foram utilizadas pedras porosas, as quais foram conectadas a mangueiras ligadas aos aeradores e foram substituídas periodicamente devido ao desgaste mecânico que prejudicava a difusão do ar. A vazão de ar foi ajustada em $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ por meio do medidor de vazão de ar (rotâmetro) instalado na linha de aeração.

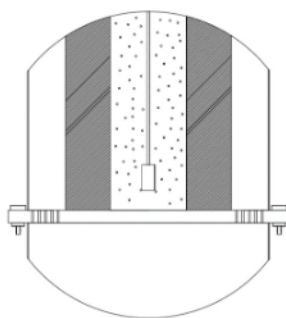


Figura 15 – Compartimento interno submetido à aeração.

4.6 ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA

O reator foi alimentado com água residuária preparada em laboratório de modo a obter características similares ao esgoto doméstico. Os principais constituintes da água sintética foram: acetato de sódio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$), como fonte de carbono; cloreto de amônio (NH_4Cl), como fonte de nitrogênio; e bicarbonato de sódio (NaHCO_3), para garantir a alcalinidade. Além dos componentes principais, uma solução de micronutrientes foi adicionada para promover o desenvolvimento e promover as necessidades nutricionais dos microrganismos presentes no sistema.

A composição dos componentes principais é apresentada na Tabela 2. A composição solução de micronutrientes, apresentada na Tabela 3, foi utilizada na razão de 1,0 mL por litro de efluente.

Tabela 2 - Composição do efluente sintético alimentado ao reator nesta pesquisa.

Composto	Concentração (mg.L⁻¹)
NH ₄ Cl - Cloreto de amônio	185,7
KH ₂ PO ₄ - Fosfato de potássio	43,91
NaC ₂ H ₃ O ₂ ·3H ₂ O - Acetato de sódio	1075,0
NaHCO ₃ - Bicarbonato de sódio	300,0
MgSO ₄ - Sulfato de magnésio	200,0
NaCl - Cloreto de sódio	100,0

Tabela 3 - Composição da solução de micronutrientes acrescentada no efluente sintético na proporção de 1,0 mL/L.

Composto	Concentração (mg.L⁻¹)
MnCl ₂	3220
CoCl ₂	880
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	1036
CuSO ₄	1004
ZnSO ₄	12354
FeSO ₄	2728
CaCl ₂	5540
EDTA	49310

O cloreto de amônio foi adicionado como fonte de nitrogênio amoniacal de modo a obter concentração afluente de aproximadamente 50 mgN.L⁻¹. O acetato de sódio foi usado como fonte de carbono em uma concentração que permitisse a obtenção de uma DQO afluente de 400 mg.L⁻¹. O fosfato de potássio monobásico foi usado como fonte de fósforo no intuito de obter na concentração de fósforo de 10 mgP.L⁻¹. Com isso, a composição da água sintética foi similar à composição típica de esgoto doméstico. A relação DQO/N, portanto, foi de 8.

4.7 INOCULAÇÃO E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO REATOR

Após a montagem do aparato experimental, antes da inoculação do reator, foram realizados testes hidrodinâmicos, descritos na seção 4.9. Depois da realização desses testes, o reator foi inoculado com biomassa oriunda de outros sistemas de escala de bancada em operação no laboratório.

Em seguida, o sistema foi submetido à uma etapa de aclimação, com baixa carga orgânica (com $DQO_{\text{afluente}}=100 \text{ mg.L}^{-1}$) para evitar a competição por oxigênio entre as bactérias nitrificantes e heterotróficas aeróbias e estabelecer a nitrificação. Durante esse período, que durou 40 dias, o biofilme foi sendo formado e o desempenho do sistema foi monitorado até que o mesmo atingisse a estabilidade, ou seja, as eficiências de remoção dos parâmetros avaliados fossem constantes.

A etapa de aclimação não foi considerada para o cálculo das médias de remoção. Após obter percentuais de remoção de amônia significativos, o reator foi submetido à maior carga orgânica (com $DQO_{\text{afluente}}=400 \text{ mg.L}^{-1}$). O tempo de retenção hidráulica (TRH) utilizado foi de 24 h e, no compartimento aerado, a vazão de ar foi ajustada em 5 L.min^{-1} por meio do medidor de vazão de ar instalado na linha de aeração. A concentração média de OD foi mantida em 5 mg.L^{-1} no compartimento aerado, variando entre 4,0 e 6,0 mg.L^{-1} durante o período de operação. A temperatura no reator durante a operação foi mantida em $26 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$. O pH foi monitorado, mantendo-se entre 7,0 a 8,0.

Entre a montagem do reator, construção da configuração de espuma e realização dos testes, assim como o acerto dos parâmetros operacionais do processo, foram dispendidos 90 dias. Após esse período, o sistema foi submetido a uma etapa de aclimação que durou 40 dias, sendo a partir de então dado início a operação do sistema e monitoramento de parâmetros físico-químicos para avaliar o desempenho do reator, que durou 350 dias, tendo sido avaliados cinco regimes. Sendo assim, o presente trabalho teve duração total de 480 dias.

Para garantir a homogeneidade do conteúdo do reator, esse deve ser operado o mais próximo possível de uma unidade de mistura completa. Esta condição é satisfeita introduzindo uma recirculação do efluente, que garante as condições de mistura no reator e qualidade do efluente constante (BARANA *et al.*, 2013; MOURA *et al.*, 2012; MOURA *et al.*, 2016). Assim, garante-se que haja mistura em ambos os compartimentos e que ocorra gradientes de concentração apenas na direção perpendicular à espessura do

biofilme, proporcionando um biofilme homogêneo ao longo do perfil longitudinal do reator.

O compartimento externo do reator foi submetido à recirculação do efluente durante todo o experimento, uma vez que era desprovido de agitação mecânica e aeração. O sistema foi operado sob recirculação em cinco regimes. A taxa de recirculação durante o regime 1 foi de três vezes a vazão afluyente, enquanto que no regime 2 foi de quatro vezes a vazão afluyente. Nos regimes 3 e 4, esta foi de seis vezes a vazão afluyente e no regime 5 foi de oito vezes a vazão do efluente.

As características dos regimes operacionais investigados são apresentadas na Tabela 4. Vale lembrar que não houve modificação da DQO afluyente, tampouco da concentração de amônia na entrada, os quais foram mantidos em 400 mg.L^{-1} e 50 mgN.L^{-1} , respectivamente.

Tabela 4 - Regimes de operação do reator e as condições aplicadas em cada um.

Regime	Tempo de operação (dias)	Duração (dias)	Vazão de recirculação (mL/min)
1	0 – 63	63	11,25 (3) ^a
2	64 – 117	53	15 (4) ^a
3	118 – 187	69	22,5 (6) ^a
4	188 – 279	91	22,5 (6) ^a
5	280 – 349	69	30,0 (8) ^a

^aRazão entre a vazão de recirculação e a vazão afluyente.

Devido ao entupimento dos poros da espuma ao longo da operação, observou-se a necessidade de redução da espessura do biofilme, o que não foi possível de ser realizado por raspagem manual do biofilme aderido à parte externa da espuma de poliuretano pois o sistema estava em operação e completamente fechado.

Sendo assim, no regime 4, além da recirculação (6 vezes a vazão afluyente), também foi inserido gás nitrogênio na base do reator, objetivando a recirculação da biomassa depositada e aumento da mistura no compartimento externo do reator. A introdução do gás resultou em melhor mistura no compartimento anóxico e no cisalhamento do biofilme fixado à espuma no compartimento externo, reduzindo sua

espessura, que, nessa fase, já ultrapassava os poros. Portanto, houve desprendimento intencional do biofilme, mas não por raspagem manual tendo em vista que o sistema era totalmente fechado.

4.8 ENSAIOS HIDRODINÂMICOS E DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO

O transporte de massa pode ocorrer por difusão ou convecção. O transporte por difusão ocorre devido à diferença de concentração, enquanto que por convecção ocorre devido ao movimento de porções e mistura macroscópica. Em um reator, o transporte de massa por difusão é um processo fundamental para que as comunidades microbianas aeróbias e anóxicas se estabeleçam em diferentes partes do material suporte.

A aeração no compartimento interno da estrutura de espuma pode causar um movimento convectivo no meio líquido, gerando um biofilme homogêneo. Porém, para que comunidades microbianas aeróbias e anóxicas se estabeleçam em diferentes partes do material suporte, é necessário estabelecer gradientes de concentração de oxigênio na direção transversal à estrutura da espuma. Sendo assim, o transporte de massa deve ocorrer entre os dois compartimentos, principalmente por difusão.

Com o reator montado e a estrutura de espuma instalada, sem a recirculação e antes da inoculação, foram realizados ensaios hidrodinâmicos e de transferência de oxigênio para avaliar a influência da agitação proporcionada pelo sistema de aeração no escoamento do fluido dentro do reator e na transferência de massa entre os compartimentos.

A razão entre o volume e vazão, TRH teórico, foi de 12 h em ambos os ensaios.

4.8.1 Ensaios Hidrodinâmicos

A determinação da distribuição do tempo de residência utilizando traçadores baseia-se na técnica de estímulo-resposta, na qual uma quantidade conhecida de traçador é adicionada, e sua concentração é medida durante períodos regulares de tempo. Assim, é possível obter como resposta a concentração do traçador no efluente em função do tempo.

As formas mais utilizadas de injeção do traçador são o de entrada do tipo degrau e de entrada tipo pulso. No tipo degrau, a injeção de traçador é contínua na corrente de alimentação do reator.

Os ensaios hidrodinâmicos foram realizados para verificar as características de escoamento no reator. Para obtenção da curva de calibração do traçador, foram preparadas oito soluções de NaCl com concentrações conhecidas iguais a 0, 20, 100, 250, 500, 1000, 1500 e 2000 mg.L⁻¹ e os valores de condutividade elétrica foram medidos para estas concentrações.

Os experimentos foram realizados por meio de ensaios estímulo-resposta tipo degrau (LEVENSPIEL, 1999), com e sem a aeração, utilizando-se a adição do traçador NaCl (500 mg.L⁻¹) continuamente na entrada da unidade, e tiveram início com a substituição da alimentação de água pela solução salina por um período de tempo equivalente a cinco vezes o TRH nominal (60 h). Durante esse período, a condutividade de NaCl foi monitorada continuamente, com auxílio de um medidor multiparâmetros da Digimed DM-32, na saída do reator, e os valores foram registrados por filmagem realizada por computador. Com a curva de calibração foi possível obter os valores de concentração a partir dos valores medidos de condutividade elétrica.

Com os valores de concentração, foi possível obter as curvas de distribuição do tempo de residência, tempo de retenção hidráulica médio real e ajuste ao modelo de escoamento de N reatores de mistura completa em série.

A resposta do sistema é dada por meio da distribuição cumulativa $F(t)$ que relaciona a concentração de saída do traçador com a concentração inicial, Equação (4.1).

$$F(t) = \left[\frac{C_{saída}}{C_{max}} \right] \quad (4.1)$$

Em que: $C_{saída}$ é a concentração do traçador na saída do reator e C_{max} a concentração máxima do traçador obtida em cada experimento, considerada constante em para cada experimento.

A função $F(t)$ não é utilizada diretamente no equacionamento dos dados hidrodinâmicos do reator e deve ser transformada na curva de distribuição do tempo de residência (DTR). A curva DTR ou $E(t)$ descreve quantitativamente em quanto tempo diferentes elementos de fluido permanecem no reator e é obtida por meio da diferenciação da Equação (4.1), conforme mostrado na Equação (4.2).

$$E(t) = \frac{d}{dt} \left[\frac{C_{saída}}{C_{max}} \right] \quad (4.2)$$

Para se obter boa diferenciação, os dados da curva $F(t)$ foram ajustados à curva de Boltzman pelo algoritmo de Levenberg-Marquardt. A partir dessa curva foi então calculada a derivada de cada ponto. A partir da Equação (4.2), é possível calcular o TRH médio real pela Equação (4.3). A variância é calculada pela Equação (4.4).

$$\Theta_h = \frac{\int_0^{tf} t.E(t).dt}{\int_0^{tf} E(t).dt} \quad (4.3)$$

$$\delta^2 = \frac{\int_0^{tf} (t-\Theta_h)^2.E(t).dt}{\int_0^{tf} E(t).dt} \quad (4.4)$$

Considerando o modelo de tanques de mistura completa em série, é possível calcular o número de reatores (N), de acordo com a Equação (4.5):

$$N = \frac{\Theta_h^2}{\delta^2} \quad (4.5)$$

A derivada, integrais e o ajuste a curva de Boltzman foram obtidos utilizando o software Origin 9.1®.

Os modelos matemáticos são úteis para representar escoamentos em reatores, possibilitando comparar as curvas obtidas experimentalmente às do modelo de escoamento ideal (LEVENSPIEL, 2000). Em reatores nos quais curtos-circuitos, zonas mortas ou recirculação do fluido se manifestam, as curvas DTR experimentais caracterizam-se por apresentarem, respectivamente, picos antecipados em relação ao tempo de residência teórico, longas caudas e oscilações na curva.

No modelo de tanques em série, estabelece-se o número (N) de unidades de mesmo volume, igualmente agitados, através das quais o fluido escoar. O grau de mistura caracteriza-se pelo número de tanques. Desta forma, quanto maior o número de tanques, mais baixo é o grau de mistura e, no caso limite de um número infinito de tanques, prevalece o escoamento pistonado (MATSUMOTO, 2012).

No presente trabalho, o modelo de tanques em série foi calculado para avaliação do comportamento hidrodinâmico do reator. O TRH teórico utilizado durante o ensaio foi de 12 h.

4.8.2 Ensaio de Transferência de Oxigênio

O ensaio de transferência de oxigênio, também conhecido como ensaio de aeração, é uma técnica utilizada para medir a taxa de transferência de oxigênio em um reator que consiste em introduzir bolhas de ar, geralmente utilizando-se um difusor ou outro método de aeração. Em seguida, é medida a concentração de oxigênio dissolvido em diferentes pontos do reator ao longo do tempo. Com base nessas medições, é possível calcular a taxa de transferência de oxigênio para determinar a eficiência do sistema de aeração.

Esse ensaio é particularmente relevante em sistemas onde o oxigênio dissolvido é essencial para o crescimento e atividade das bactérias aeróbias responsáveis pela decomposição da matéria orgânica e nitrificação. Em um reator aeróbio-anóxico, o gradiente de oxigênio permite a ocorrência simultânea dos processos de nitrificação e desnitrificação, que são responsáveis pela remoção de nitrogênio do efluente.

No presente trabalho, o ensaio de transferência de oxigênio foi realizado para verificar a influência da agitação causada pela aeração na transferência de oxigênio entre os compartimentos sem a interferência do biofilme e também verificar se a espuma, sem a biomassa, é capaz de proporcionar gradientes de oxigênio ou se o reator se comporta como mistura completa quanto às concentrações de oxigênio.

O ensaio abiótico foi realizado com as espumas com poros limpos e sem consumo de oxigênio, ou seja, antes da inoculação. Primeiramente foi inserido nitrogênio gasoso no reator até a remoção completa do oxigênio. Após isso, a alimentação de nitrogênio foi interrompida e então a aeração foi ligada no compartimento interno com vazões de ar desejadas (3 e 5 L·min⁻¹). As concentrações de oxigênio foram monitoradas no compartimento interno e no externo até que a concentração de oxigênio chegasse à saturação, por meio de oxímetro (HANNA HI98193_A) imerso no meio líquido nos compartimentos interno e externo. Esse estava conectado ao computador de forma que as medidas foram aferidas automaticamente, em intervalos de tempo de 30 s. Com base nessas medições, foi possível obter os dados da curva de concentração de oxigênio pelo tempo e calcular o coeficiente global volumétrico de transferência de massa (KLa) entre os compartimentos pela Equação (4.6). Quando a concentração de oxigênio dissolvido no interior chegou à saturação e permaneceu constante, foi possível determinar o KLa por

regressão não-linear da Equação (4.7). Para o cálculo da regressão, foi utilizado o software Origin 9.1® pelo algoritmo de Levenberg-Marquardt.

$$\frac{dC_e}{dt} = KLa \cdot (C_i - C_e) \quad (4.6)$$

$$C = C_i - (C_i - C_{e0}) e^{-KLa(t-t_0)} \quad (4.7)$$

Onde:

C_e – concentração de oxigênio no meio líquido no compartimento externo;

C_i – concentração de oxigênio no compartimento interno;

t_0 – tempo em que o compartimento interno atinge a saturação;

C_{e0} – concentração de oxigênio no meio líquido no compartimento externo no instante t_0 ;

t – tempo.

4.9 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Durante todo o período do experimento, foi realizado o monitoramento dos seguintes parâmetros físico-químicos para avaliar o comportamento do reator: oxigênio dissolvido, pH, temperatura, DQO, nitrogênio amoniacal, nitrato, nitrito e sólidos suspensos. No final do experimento, com a abertura do reator, os sólidos aderidos também foram analisados. Tal determinação não foi possível durante a operação do reator.

4.9.1 Oxigênio, pH e Temperatura

A concentração de oxigênio dissolvido foi medida no compartimento aerado e compartimento anóxico utilizando um oxímetro portátil da marca *Hanna Instruments*, modelo HI 98193. Foram recolhidas amostras na saída do reator (efluente), no compartimento interno (aerado) e entrada do reator (afluente), nesta sequência. As medidas de pH das amostras foram realizadas, com auxílio de um medidor de pH de bancada da *Hanna Instruments*, modelo HI2221-01, calibrado com os padrões de pH 4,01, 7,00 e 10,02, seguindo o método eletrométrico 4500-H+ B (APHA, 2005). A temperatura

também foi determinada com o auxílio desse mesmo equipamento e expressa em graus Celsius (°C).

4.9.2 DQO

As amostras obtidas foram filtradas, através de um sistema de microfiltração a vácuo, em membrana de tamanho nominal de poros de 0,45 µm. Para análise da DQO solúvel foi adicionado 2 mL de amostra filtrada, 1,2 mL de solução digestora (dicromato de potássio, sulfato de mercúrio e ácido sulfúrico) e 2,8 mL de solução catalítica (sulfato de prata e ácido sulfúrico) em tubos Hach de 10mL. Os tubos foram tampados e agitados e seguiram para digestores, permanecendo a 150°C, durante 2 h. Após esse período, os tubos foram retirados, resfriados naturalmente e seguiram para a leitura. Essa análise seguiu o método colorimétrico 5220 D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) e foi realizada semanalmente em triplicata.

Para a leitura de absorvância, foi utilizado um espectrofotômetro Hach, modelo DR3900, no comprimento de onda de 420 nm (DQO menor que 100 mg.L⁻¹) e 600 nm (DQO maior que 100 mg.L⁻¹). A curva de calibração relacionando absorvância e DQO foi construída com base em diluições de solução de biftalato de potássio (C₈H₅KO₄).

4.9.3 Nitrogênio Amoniacal

Para análise de nitrogênio amoniacal, foi adicionado 0,5 mL de amostra filtrada, 4,5 mL de água destilada, 0,1 mL de reagente Nessler (iodeto de mercúrio e potássio em meio alcalino) em tubos Hach de 10 mL. Os tubos fechados foram agitados e, após um tempo de 10 a 15 min, foi feita a leitura. Essa análise seguiu o método colorimétrico 4500-NH₃ do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1992) e foi realizada semanalmente em triplicata. A leitura de absorvância das análises foi realizada em espectrofotômetro Hach, modelo DR3900, e a concentração de nitrogênio amoniacal foi obtida por comparação com curva de calibração construída com soluções-padrão de cloreto de amônio (0,5 a 10,0 mgNH₃.L⁻¹).

4.9.4 Nitrato

A análise de nitrato seguiu o método colorimétrico 352.1 – Método da Brucina – do *United States Environmental Protection Agency* (EPA, 1983) e foi realizada

semanalmente em triplicata. Neste procedimento, foram adicionados 1,25 mL de amostra filtrada, 0,25 mL do reagente Brucina (sulfato de brucina e ácido sulfanílico) e 2,5 mL de ácido sulfúrico em tubos Hach de 10mL. A mistura foi agitada e acondicionada no escuro por 10 min. Após esse tempo, foram adicionados aos tubos 2,5 mL de água destilada. A mistura foi novamente agitada e reservada no escuro por mais 20 min. Para a leitura de absorvância das análises, foi utilizado o espectrofotômetro Hach, modelo DR3900. A concentração de nitrato de cada amostra foi determinada por comparação com curva de calibração obtida com soluções de nitrato de sódio ($0,5$ a $50 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$).

4.9.5 Nitrito

Para a determinação do nitrito, foi adicionado 5 mL de amostra filtrada e 0,2 mL de solução indicadora NED (sulfanilamida, n-naftil etilenodiamina bicloridrato (NED), e ácido fosfórico) em tubos Hach de 10 mL. A mistura foi agitada e deixada para descansar por 10 a 15 min, após os quais seguiu-se para a leitura. Foi utilizado o método colorimétrico 354.1 do *United States Environmental Protection Agency* (EPA, 1971). A análise foi realizada em triplicata.

A leitura de absorvância das análises foi realizada em espectrofotômetro Hach, modelo DR3900. A curva de calibração utilizada para comparação da absorvância e obtenção das concentrações de nitrito foi construída pela análise de padrões de nitrito de sódio de $0,005$ a $2,000 \text{ mgNO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$.

4.9.6 Sólidos Suspensos

A quantificação dos Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) e Sólidos Suspensos Fixos (SSF) se baseou no método gravimétrico 2540D (APHA, 2005) e foi realizada com as amostras recolhidas no compartimento interno (aerado) e na saída do reator (efluente). Inicialmente, as membranas de fibra de vidro utilizadas no procedimento foram lavadas com água destilada utilizando um sistema de microfiltração a vácuo e colocadas em cadinhos, sendo cada conjunto composto por uma membrana e um cadinho, levado à mufla à temperatura de 560°C por 1 h e posteriormente, a um dessecador, por aproximadamente 20 min, até atingir a temperatura ambiente. Logo após, o conjunto foi pesado em balança analítica, obtendo assim a massa P1, em gramas.

Em seguida, foram recolhidas amostras no compartimento interno (aerado) e na saída do reator (efluente), sendo filtrado, separadamente, um volume V de cada amostra, de 10 ml do compartimento aerado e 50 ml do efluente, e os cadinhos com a membrana contendo os sólidos suspensos foram levados à estufa à temperatura de 105°C por 24 h, resfriados em dessecador e pesados para obtenção da massa P2, em gramas. Em seguida, foram colocados na mufla à temperatura de 560°C por 1 h, resfriados em dessecador, e pesados, obtendo-se a massa P3, em gramas.

A partir dos valores P1, P2 e P3, obtidos para cada amostra, foi possível determinar os Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) e Sólidos Suspensos Fixos (SSF), de acordo com as Equações (4.8), (4.9) e (4.10):

$$\text{SST (mg/L)} = \frac{(P2 - P1) \cdot 10^6}{V} \quad (4.8)$$

$$\text{SSV (mg/L)} = \frac{(P2 - P3) \cdot 10^6}{V} \quad (4.9)$$

$$\text{SSF (mg/L)} = \frac{(P3 - P1) \cdot 10^6}{V} \quad (4.10)$$

Onde:

P1 – massa do cadinho com a membrana após 1 h na mufla à 560°C (g);

P2 – massa do cadinho com a membrana contendo a biomassa em suspensão após 24 h na estufa à 105°C (g);

P3 – massa do cadinho com a membrana contendo a biomassa em suspensão após 1 h na mufla à 560°C (g);

V – volume da amostra filtrada (mL).

4.9.7 Sólidos Aderidos

Ao final do experimento, foi realizada a análise dos Sólidos Aderidos Totais (SAT), Sólidos Aderidos Voláteis (SAV) e Sólidos Aderidos Fixos (SAF), que consistiu em colocar cadinhos na mufla previamente aquecida a 560°C por 1 h e deixar esfriar no dessecador e pesar em balança analítica, obtendo-se a massa P1. Posteriormente, foi retirada do reator uma amostra de espuma contendo sólidos aderidos, colocada em béquer contendo volume V de água destilada e realizada a extração manual com espátula dos sólidos aderidos na espuma. O conteúdo foi vertido nos cadinhos e o conjunto (sólidos +

água destilada + cadinho) foi levado à estufa previamente aquecida a 105°C por 24 h e, posteriormente, ao dessecador, onde ficou até esfriar para ser pesado em balança analítica, obtendo-se a massa P2. Os cadinhos foram levados à mufla previamente aquecida a 560°C por 1 h. Após esse tempo, esfriaram no dessecador e foram pesados em balança analítica, obtendo-se a massa P3.

A partir dos valores P1, P2 e P3, obtidos para cada amostra é possível determinar os Sólidos Aderidos Totais (SAT), Aderidos Voláteis (SAV) e Sólidos Aderidos Fixos (SAF), de acordo com as Equações (4.11), (4.12) e (4.13):

$$\text{SAT (g/L)} = \frac{(P2 - P1) \cdot nR}{nA \cdot V} \quad (4.11)$$

$$\text{SAV (g/L)} = \frac{(P2 - P3) \cdot nR}{nA \cdot V} \quad (4.12)$$

$$\text{SAF (g/L)} = \frac{(P3 - P1) \cdot nR}{nA \cdot V} \quad (4.13)$$

Onde:

nR – número de suportes BioBob no reator;

nA – número de suportes BioBob utilizados na análise;

P1 – massa do cadinho após 1 h na mufla à 560°C (g);

P2 – massa do cadinho contendo a biomassa em suspensão após 24 h na estufa à 105°C (g);

P3 – massa do cadinho contendo a biomassa em suspensão após 1h na mufla à 560°C (g);

V – volume reacional (L).

4.10 PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO

4.10.1 Tempo de Retenção Hidráulica (TRH)

Os tempos de retenção hidráulica nominal e real foram calculados a partir do volume do reator dividido pelas vazões de entrada (afluente).

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad (4.14)$$

Onde:

V – volume (m³);

Q – vazão (m³/h).

4.10.2 Eficiência de Remoção

Com os resultados obtidos, foram calculadas as eficiências de remoção de DQO e amônia do reator através da Equação (4.15).

$$\text{Eficiência}_{\text{Remoção}} (\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \quad (4.15)$$

Onde:

Eficiência – eficiência de remoção do parâmetro (%);

C_i – concentração do parâmetro na entrada (mg.L⁻¹);

C_f – concentração do parâmetro na saída (mg.L⁻¹).

4.10.3 Balanço de Nitrogênio

O balanço de nitrogênio foi calculado com base no nitrogênio sob as formas de NH_4^+ (solúvel e na forma de nitrogênio incorporado na biomassa), NO_2^- e NO_3^- , de acordo com a Equação (4.16).

$$[NH_4^+ - N]_{ENTRADA} + [NO_2^- - N]_{ENTRADA} + [NO_3^- - N]_{ENTRADA} = [NH_4^+ - N]_{SAÍDA} + [NO_2^- - N]_{SAÍDA} + [NO_3^- - N]_{SAÍDA} + [N]_{GASOSO} + [NH_4^+ - N]_{BIOMASSA} \quad (4.16)$$

$[NH_4^+ - N]_{ENTRADA}$ e $[NH_4^+ - N]_{SAÍDA}$ representam as concentrações de nitrogênio sob a forma de amônia na entrada e na saída do sistema, respectivamente.

$[NO_2^- - N]_{ENTRADA}$ e $[NO_2^- - N]_{SAÍDA}$ representam as concentrações de nitrogênio sob a forma de nitrito na entrada e na saída do sistema, respectivamente.

$[NO_3^- - N]_{ENTRADA}$ e $[NO_3^- - N]_{SAÍDA}$ representam as concentrações de nitrogênio sob a forma de nitrato na entrada e na saída do sistema, respectivamente.

$[N]_{GASOSO}$ corresponde ao nitrogênio que passou para a forma gasosa por meio da desnitrificação.

$[NH_4^+ - N]_{BIOMASSA}$ representa a quantidade de nitrogênio amoniacal que foi incorporado à biomassa para o crescimento.

4.10.4 Produção de lodo

A Produção de Lodo (PL) é a quantidade de biomassa produzida por massa de DQO removida, isto é, o fator de rendimento celular (Y), foram calculados conforme as Equações (4.17) e (4.18) (SANT'ANNA, 2013).

$$PL = Q * X_e \quad (4.17)$$

$$Y = \frac{PL}{Q*(S_a - S_e)} \quad (4.18)$$

Onde:

Q é a vazão de entrada ou de saída (L.d⁻¹);

X_e é a concentração de sólidos (gSSV.L⁻¹) no efluente do reator;

S_a é a concentração de matéria orgânica (expressa em DQO) na entrada do reator (g.L⁻¹);

S_e é a concentração de matéria orgânica (expressa em DQO) na saída do reator (g.L⁻¹).

4.11 TESTE CINÉTICO

O teste cinético foi realizado ao término da operação do sistema, após 350 dias, tendo por objetivo determinar as taxas (volumétrica, superficial e específica) máximas de remoção de DQO e nitrogênio amoniacal, com base no consumo dos substratos, ao longo do tempo. Os testes foram realizados em batelada, com os sólidos imobilizados na espuma e com aeração, sendo a vazão de ar ajustada em 5 L.min⁻¹, conforme as condições de operação.

Para realização do experimento, a alimentação do reator foi interrompida, o efluente contido no mesmo foi retirado e foi adicionada água residuária sintética, em fluxo ascendente, conforme condições operacionais e com composição igual à utilizada durante a operação do reator, ou seja, com concentração inicial de 50 mg de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e 400 mg.L⁻¹ de DQO, completando todo o volume do reator.

A partir desse momento, foram coletadas amostras e realizado monitoramento de pH e temperatura, no compartimento interno e no compartimento externo, em tempos pré-determinados (0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min) para posteriormente ser realizada a quantificação do nitrogênio amoniacal, DQO, nitrito e nitrato contidos na amostra.

As taxas máximas volumétricas de remoção correspondem ao coeficiente angular da regressão linear da concentração ao longo do tempo, considerando os primeiros pontos do ensaio, quando a concentração de substratos está em excesso (sem limitação). Para determinar as taxas específicas, a taxa de remoção por volume foi dividida pela concentração de sólidos aderidos no reator. Para calcular a taxa superficial (Ts), foram usadas as Equações (4.19) a (4.22).

$$T_s = 1000 * \frac{T_V}{a} \quad (4.19)$$

$$a = \frac{A_T}{V_R} \quad (4.20)$$

$$A_T = a_{\text{mídia}} * FE * V_R \quad (4.21)$$

$$FE = \frac{V_{\text{mídia}}}{V_R} \quad (4.22)$$

Onde:

T_s é a taxa superficial (g/(m².d));

T_V é a taxa volumétrica (kg/(m³.d));

a é a área superficial específica (m²/m³);

A_T é a área superficial total (m²);

$a_{\text{mídia}}$ é a área superficial específica da mídia (m²/m³), fornecida pelo fabricante;

FE é a fração de enchimento; e

V_R é o volume do reator (m³).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ENSAIOS HIDRODINÂMICOS

Previamente ao início da operação do reator e da inoculação, foram realizados ensaios hidrodinâmicos objetivando determinar as características de escoamento no reator e a transferência de massa entre os compartimentos. A razão entre o volume e vazão, TRH teórico, foi de 12 h.

A partir das curvas de concentração normalizada $F(t)$, obtidas no ensaio estímulo-resposta tipo degrau sem aeração e com aeração de $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, obtiveram-se as curvas de tempo de distribuição do tempo de residência $E(t)$ apresentadas nas Figuras 16 e 17, respectivamente.

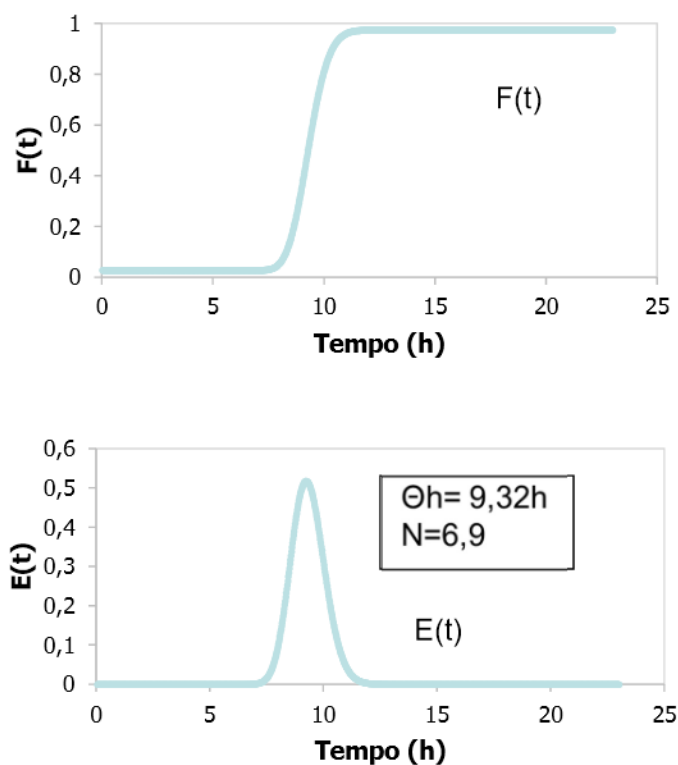


Figura 16 – Curva de concentração normalizada $F(t)$ e curva de distribuição do tempo de residência $E(t)$ obtidas no ensaio hidrodinâmico sem aeração.

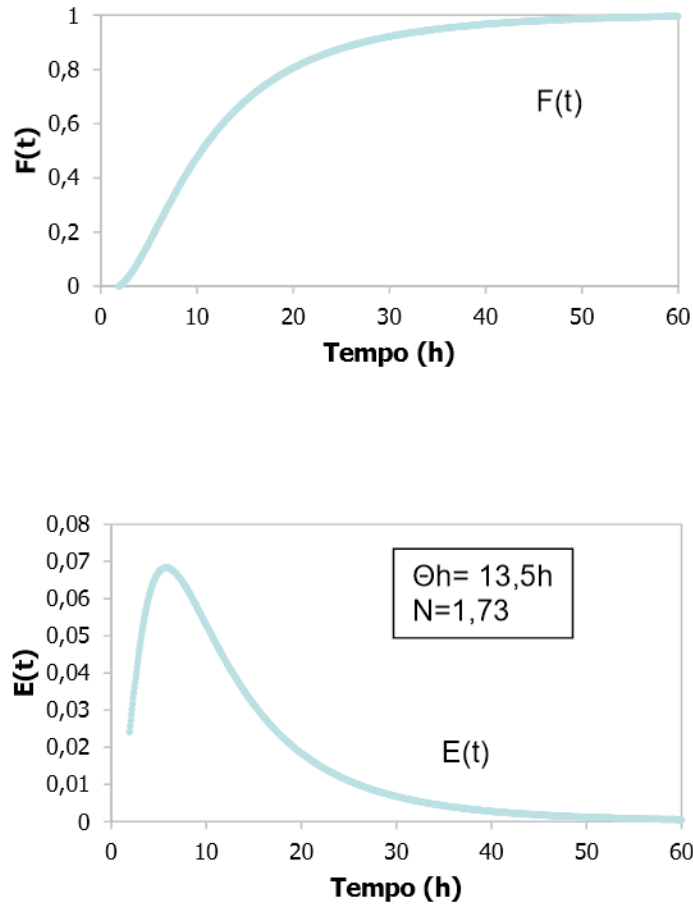


Figura 17 – Curva de concentração normalizada $F(t)$ e curva de distribuição do tempo de residência $E(t)$ obtidas no ensaio hidrodinâmico com aeração na vazão de ar de $5L.min^{-1}$.

O tempo de retenção hidráulica real obtido no ensaio sem aeração foi 9,32 h, enquanto o número de tanques de mistura completa em série foi 6,9. A curva $E(t)$ apresentou um único pico que ocorreu pouco antes do TRH teórico (12 h). O TRH real menor que o teórico indicou a existência de caminhos preferenciais ou zonas mortas no reator, podendo haver resistência à difusão do traçador para o compartimento interno. O elevado número de tanques de mistura em série mostrou uma baixa condição de mistura. No caso limite de um número infinito de tanques, prevalece o escoamento pistonado.

Já no ensaio com aeração de $5 L.min^{-1}$, o número de tanques de mistura em série foi de 1,73, indicando alto grau de mistura no reator. O tempo de retenção hidráulica real

foi 13,5 h, ou seja, maior que o teórico, indicando que a estrutura de espuma não ofereceu resistência à difusão do traçador para o compartimento interno. Caso houvesse resistência, era esperado um TRH real menor que o teórico, pois o volume do compartimento interno se comportaria como uma zona morta. A curva $E(t)$ possui “cauda” registrada após o pico, se afastando do modelo de curva em forma de sino (sigmoidal), mostrando que a aeração foi capaz de agitar completamente o reator. Sendo assim, o resultado do ensaio aerado indica que o fluxo se aproximou de um tanque de mistura completa.

Comparando-se as curvas de $E(t)$ dos dois ensaios, é possível perceber que a intensidade da mistura hidráulica no ensaio com aeração foi superior à observada no ensaio sem aeração, uma vez que suas curvas são mais assimétricas em relação à curva de Gauss (sigmoidal). O comportamento do fluxo quando submetido à aeração aproximou-se muito mais do regime de mistura completa. Tal fato pode ser observado também pelo menor número equivalente de tanques de mistura completa no ensaio aerado (1,73).

Sendo assim, quando o reator foi submetido à aeração, ocorreu mistura dos volumes do compartimento interno e externo do reator pois a estrutura de espuma não ofereceu resistência à transferência de massa entre os compartimentos. Nesta condição, para criar, no reator, zonas aeróbias e anóxicas, o desenvolvimento do biofilme no interior dos poros da espuma se torna imprescindível para que haja resistência suficiente à transferência de massa.

5.2 ENSAIOS DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO

Em um reator aeróbio-anóxico, o gradiente de oxigênio permite a ocorrência simultânea dos processos de nitrificação e desnitrificação, que são responsáveis pela remoção de nitrogênio total. No presente trabalho, foi realizado o ensaio de transferência de oxigênio com o objetivo de avaliar a influência da agitação causada pela aeração na transferência de oxigênio entre os compartimentos, sem a interferência do biofilme, e verificar se a estrutura de espuma, sem a biomassa, proporcionava diferentes concentrações de oxigênio entre os compartimentos ou se o reator se comportava como mistura completa quanto às concentrações de oxigênio.

O ensaio foi realizado com as espumas com poros limpos, ou seja, antes da inoculação. Primeiramente foi inserido nitrogênio gasoso no reator até a remoção completa do oxigênio dissolvido. Em seguida, a alimentação de nitrogênio gasoso foi interrompida e a aeração foi ligada no compartimento interno com vazões de ar desejadas (3 e 5 L.min⁻¹).

As concentrações de oxigênio foram monitoradas no compartimento interno e no externo até que a concentração de oxigênio chegasse à saturação. As Figuras 18 e 19 apresentam a variação das concentrações de oxigênio, após o início da aeração, nos compartimentos interno e externo e a diferença de concentração entre os compartimentos para a vazão de ar de 3 e 5 L.min⁻¹, respectivamente.

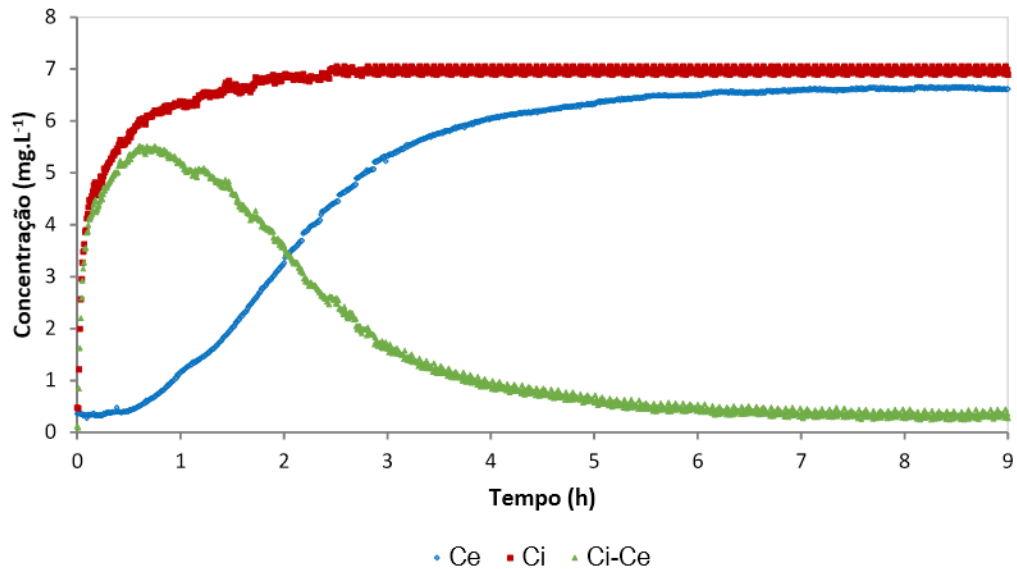


Figura 18 – Perfis de oxigênio dissolvido no compartimento interno e externo durante o ensaio de transferência de oxigênio com fluxo de ar de 3L.min⁻¹. Ci – concentração no compartimento interno; Ce – concentração no compartimento externo.

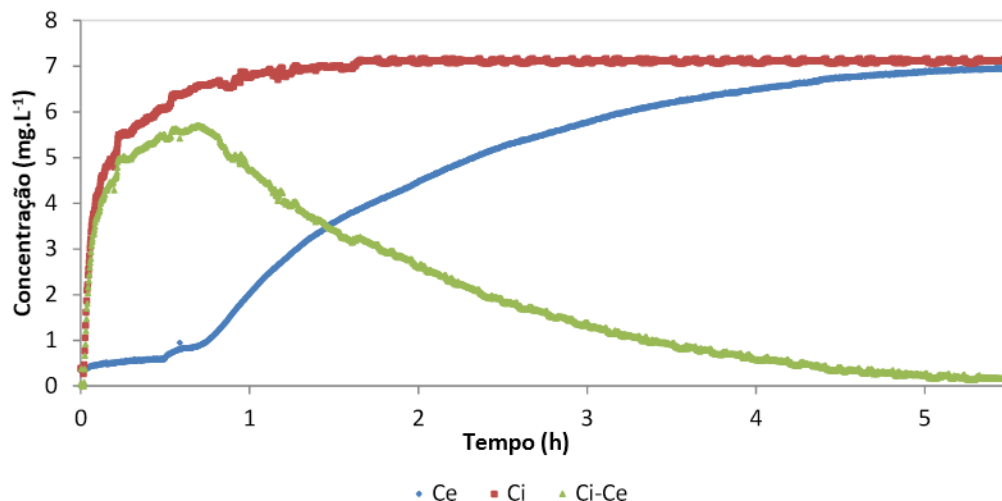


Figura 19 – Perfis de oxigênio dissolvido no compartimento interno e externo durante o ensaio de transferência de oxigênio com fluxo de ar de 5 L.min⁻¹. Ci – concentração no compartimento interno; C_e – concentração no compartimento externo.

Conforme o oxigênio foi sendo introduzido no compartimento interno do reator, as concentrações de oxigênio nos dois compartimentos foram aumentando até o momento que ambos ficaram saturados. Porém, a concentração de OD no compartimento interno aumentou mais rápido, atingindo a concentração de saturação antes do compartimento externo.

Em ambos os resultados dos ensaios de transferência de oxigênio foi possível verificar que houve diferença de concentrações de oxigênio entre os compartimentos, possibilitando assim o cálculo do coeficiente global volumétrico de transferência de massa (KLa).

Os valores calculados para o KLa foram de 0,28 e 0,48 h⁻¹ para fluxos de ar de, respectivamente, 3 e 5 L.min⁻¹. O coeficiente volumétrico de transferência de massa (KLa) aumentou com o incremento do fluxo de ar de 3 para 5 L.min⁻¹ devido à maior agitação e dispersão das bolhas de ar no líquido e também maior área de contato entre as fases líquida e gasosa.

As diferentes concentrações de OD entre os compartimentos indicam que a mistura não é perfeitamente homogênea e que a estrutura de espuma, mesmo com os poros limpos, ofereceu resistência à difusão do oxigênio para o compartimento externo, gerando

gradiente de oxigênio entre os compartimentos. Esse resultado difere do resultado do ensaio hidrodinâmico com fluxo de ar de 5 L.min⁻¹, em que a espuma não interferiu na difusão do traçador entre os compartimentos.

Sendo assim, o sistema apresentou comportamento diferente para a solução de traçador salino (NaCl) e para o oxigênio. Enquanto a concentração do traçador salino ficou homoganeamente distribuída, a concentração de OD apresentou variações significativas entre os compartimentos. Tal fato pode ocorrer devido a diferentes fatores, tais como solubilidade, agitação, difusividade, interação com a fase gasosa, etc., que podem acarretar diferentes graus de homogeneidade na mistura.

Devido às incertezas apresentadas anteriormente relacionadas ao escoamento no reator, o TRH foi aumentado para 24 h e o compartimento externo foi submetido à recirculação do efluente. O efeito da razão de recirculação do efluente foi estudado no presente trabalho, sendo variada durante a operação do reator, de três vezes a oito vezes a vazão afluyente. Essa abordagem teve como objetivo garantir as condições de mistura nos dois compartimentos, interno e externo, do reator, estabelecendo gradientes de concentração somente na direção transversal à estrutura da espuma e proporcionando um biofilme homogêneo ao longo do perfil longitudinal da mesma. O fluxo de ar adotado durante as etapas seguintes foi de 5 L.min⁻¹.

5.3 REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

A DQO na entrada e na saída do reator e as eficiências de remoção obtidas durante toda a operação do sistema (regimes 1 a 5) podem ser visualizadas na Figura 20. A DQO afluyente variou no regime 1 possivelmente devido à degradação no recipiente de armazenamento, o que é comum de ocorrer em matrizes sintéticas contendo matéria orgânica facilmente biodegradável. Os valores médios de DQO no efluente em cada regime foram de 79,6, 86,6, 73,9, 68,5 e 85,4 mg.L⁻¹. Levando em conta a DQO afluyente, a eficiência de remoção ficou em média de $71,92 \pm 2,52\%$, $79,94 \pm 1,92\%$, $84,33 \pm 1,48\%$ e $84,91 \pm 1,82\%$ e $81,54 \pm 1,53\%$, para os regimes 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente, conforme Figura 21.

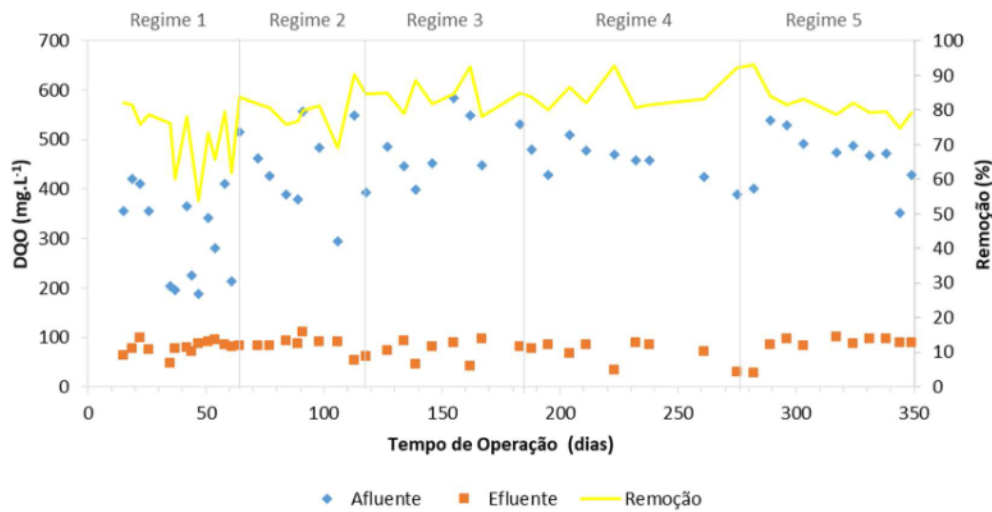


Figura 20 – DQO na entrada e na saída do reator durante o tempo de operação (regimes 1 a 5). A eficiência de remoção está ilustrada no eixo y secundário.

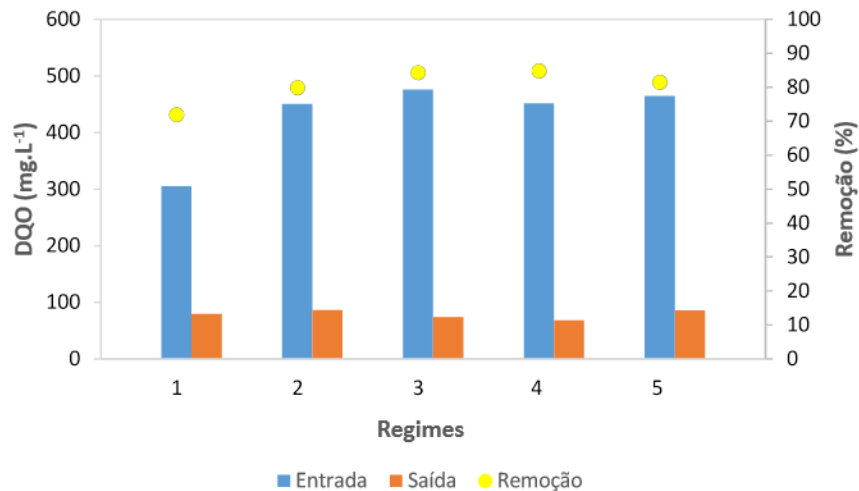


Figura 21 – Média da DQO na entrada e na saída do reator em cada regime operacional e remoção.

Após a inoculação do reator, durante o período de aclimação, o reator foi alimentado com água residuária sintética contendo baixa concentração de matéria orgânica ($DQO_{\text{entrada}}=100 \text{ mg.L}^{-1}$). Esse período não está compilado nos gráficos mostrados, e não foi considerado para o cálculo das médias.

A Figura 22 apresenta a DQO na entrada e no compartimento aerado do reator durante o tempo de operação. Já a Figura 23 apresenta a DQO média na entrada e no compartimento aerado em cada regime operacional.

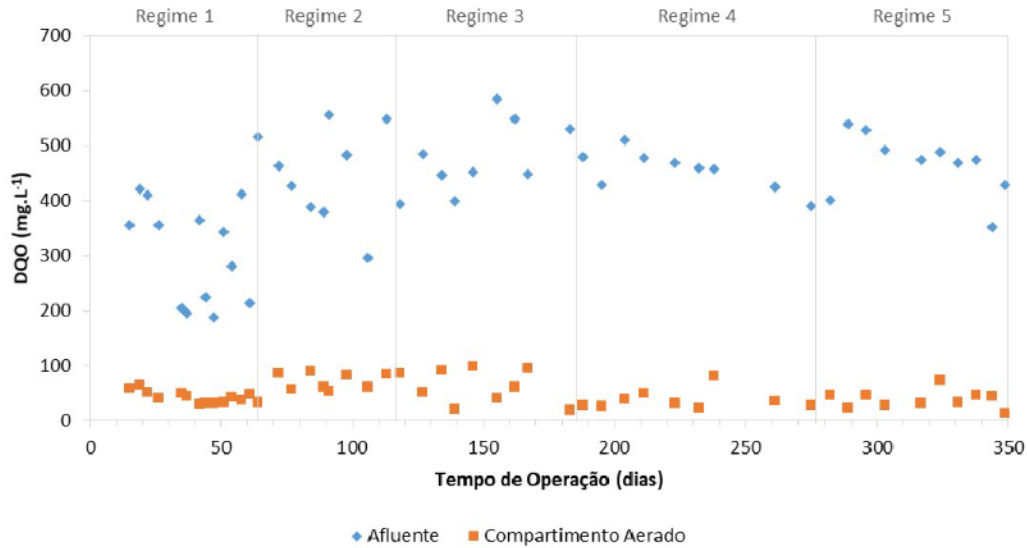


Figura 22 – DQO na entrada e no compartimento aerado do reator durante o tempo de operação.

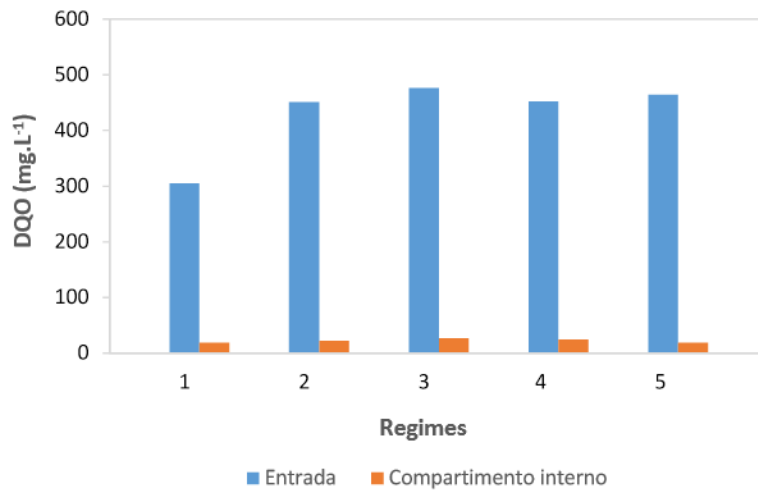


Figura 23 – DQO média na entrada e no compartimento aerado em cada regime operacional.

Ao fim da operação do reator, no regime 5, com o objetivo de quantificar a taxa máxima de remoção de matéria orgânica solúvel, foi realizado ensaio cinético, em

batelada, aferindo o consumo de DQO ao longo de um determinado tempo. A Figura 24 apresenta os resultados obtidos no ensaio cinético na saída do reator.

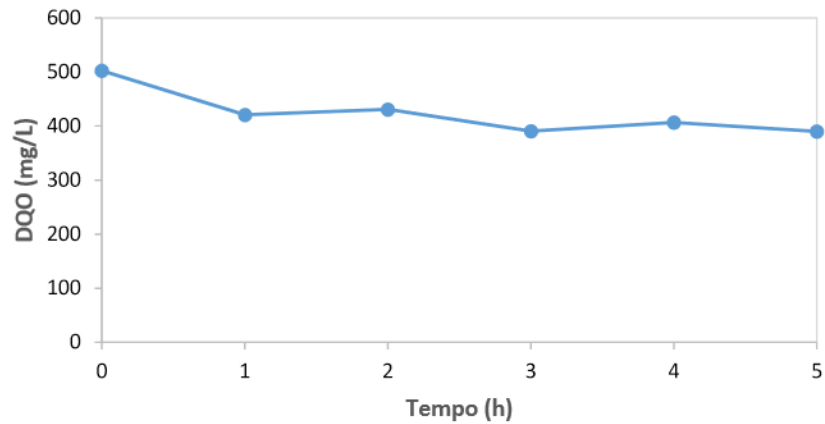


Figura 24 – Ensaio cinético para obtenção da taxa máxima de remoção de matéria orgânica solúvel.

A partir da regressão linear dos dados obtidos nos testes de batelada, é possível obter as taxas máximas de remoção por unidade de volume do reator. O coeficiente angular da regressão linear da concentração (g/L) ao longo do tempo (dia), correspondente à máxima remoção por unidade de volume reacional em um dia, ou seja, a taxa máxima de remoção volumétrica (g/(L.dia)). A Figura 25 apresenta o resultado obtido.

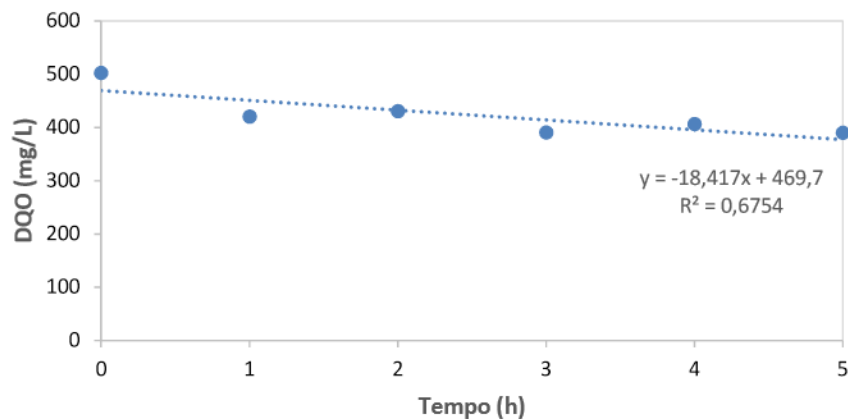


Figura 25 – Taxa de remoção da matéria orgânica por unidade de volume ao longo do tempo no compartimento externo (anóxico).

A taxa máxima superficial ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) refere-se à máxima remoção por m^2 de superfície dos suportes em um dia, enquanto a específica ($\text{g}/(\text{gSAV} \cdot \text{d})$), corresponde a máxima remoção pela quantidade de biomassa aderida nos suportes em um dia.

As taxas máximas superficiais ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) e específicas ($\text{g}/(\text{gSAV} \cdot \text{d})$) foram calculadas a partir dos valores da taxa máxima de remoção de DQO por volume de reator ($\text{g}/(\text{L} \cdot \text{d})$). A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 5 - Taxas máximas (volumétrica, superficial e específica) de remoção de DQO obtidas nos testes em batelada.

Taxa de remoção de DQO	Valor
Volumétrica ($\text{g}/(\text{L} \cdot \text{d})$)	0,44
Superficial ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)	1,83
Específica ($\text{g}/(\text{gSAV} \cdot \text{d})$)	0,12

Durante o teste cinético, não foi medida a DQO no compartimento interno, porém, a partir da observação da Figura 23, é possível observar que, durante todo o período do experimento, a DQO no compartimento interno (aerado) se manteve baixa, em média de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, sendo bem inferior à $\text{DQO}_{\text{afluente}}$, presente no compartimento externo. Essa condição favorece a comunidade nitrificante, tendo em vista que, com alto teor de carbono orgânico, bactérias heterotróficas crescem excessivamente e competem com os organismos nitrificantes pelo oxigênio, o que prejudica o processo de nitrificação.

O biofilme contra-difusional se mostra adequado para inverter a ordem das comunidades microbianas usualmente encontradas no biofilme que realizam a NDS, proporcionando que a matéria orgânica seja removida usando nitrato como acceptor de elétrons, favorecendo assim a desnitrificação.

5.4 REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

Tendo em vista que o sistema é composto por dois compartimentos, externo e interno, cada qual mantido em condições anóxicas e aeróbias, respectivamente, é importante analisar todos os dados referentes aos compostos nitrogenados de maneira integrada, tendo em vista os processos de nitrificação e desnitrificação que ocorrem em

cada zona. Vale lembrar que as concentrações de cada espécie nitrogenada no efluente representam as concentrações no compartimento externo.

A Figura 26 apresenta a concentração de nitrogênio amoniacal afluente e efluente (compartimento externo) do sistema. As concentrações médias na entrada para os regimes 1, 2, 3, 4 e 5 foram de, respectivamente, $44,42 \pm 1,85$, $48,51 \pm 1,72$, $49,65 \pm 5,45$, $45,21 \pm 3,02$ e $43,36 \pm 3,47$ mgN.L^{-1} , portanto, próximas ao valor teórico previamente estabelecido (50 mgN.L^{-1}). Essas médias são vistas na Figura 27, assim como as concentrações de NH_4^+ médias de saída ($25,62 \pm 3,00$, $25,19 \pm 0,90$, $17,26 \pm 2,65$, $8,40 \pm 3,74$ e $15,89 \pm 1,7$ mgN.L^{-1}) e os valores médios de remoção de amônia ($43,68 \pm 6,03\%$, $47,29 \pm 3,42\%$, $63,15 \pm 6,12\%$, $82,78 \pm 7,75\%$ e $63,40 \pm 2,52\%$), para os regimes, 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Parece indicar aumento da eficiência de remoção de amônia ao longo dos regimes 1 a 4, possivelmente atribuída à maior atividade nitrificante no compartimento aerado, conforme será discutido posteriormente.

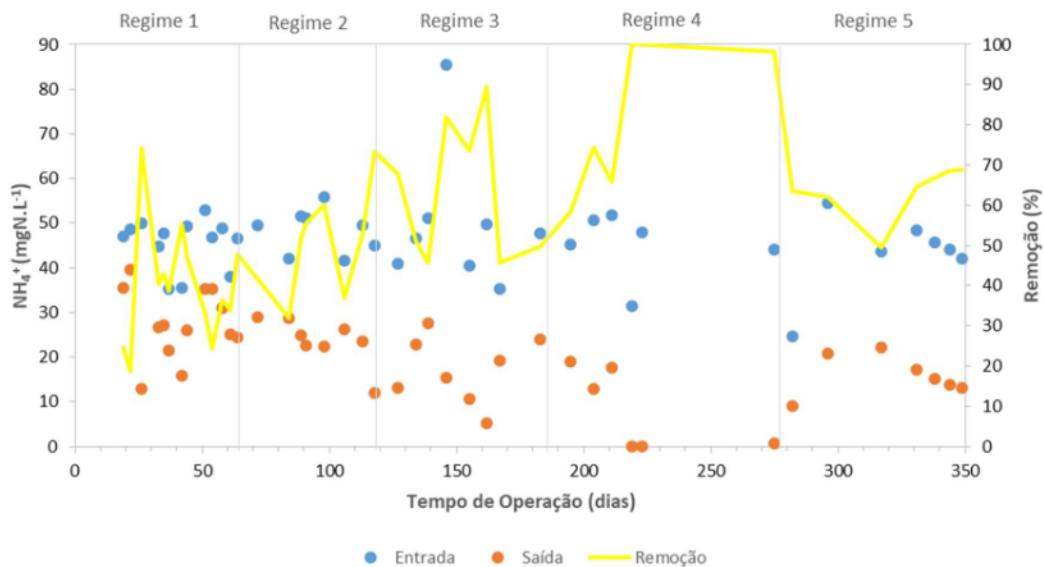


Figura 26 – Concentração de nitrogênio amoniacal na entrada e na saída do reator durante o tempo de operação. A eficiência de remoção está ilustrada no eixo y secundário.

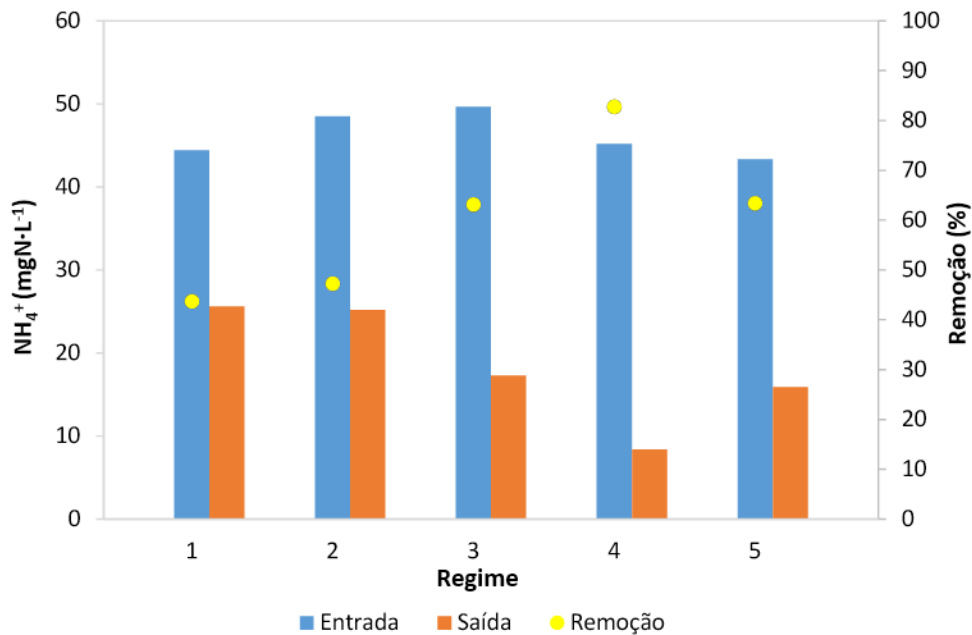


Figura 27 – Médias das concentrações de NH_4^+ na entrada e na saída do reator em cada regime operacional (regimes 1 a 5).

Para melhor entender a dinâmica das conversões de nitrogênio, a Figura 28 permite visualizar os diferentes compostos nitrogenados ao longo do tempo, ilustrando as concentrações de nitrogênio na entrada (NH_4^+) e na saída (NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^-) do reator durante os regimes 1, 2, 3, 4 e 5. Já na Figura 29 as respectivas médias em cada regime são apresentadas.

As concentrações de NO_2^- no efluente foram de $0,29 \pm 0,19$, $0,13 \pm 0,05$, $0,43 \pm 0,14$, $0,92 \pm 0,37$ e $0,18 \pm 0,10$ mgN.L^{-1} , enquanto as concentrações de NO_3^- foram de $0,83 \pm 0,80$, 0 ± 0 , $0,19 \pm 0,09$, $5,01 \pm 1,96$ e $0,10 \pm 0,08$ mg.L^{-1} nos regimes 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Esses dados revelam que, uma vez atingindo a zona anóxica (compartimento externo), esses compostos nitrogenados oxidados eram desnitrificados usando a DQO oriunda do afluente. Apesar das baixas concentrações de NO_x^- no efluente do reator, em sua maioria próximas a zero, a remoção de NT foi, em média, de $40,38 \pm 4,11$ %, $47,03 \pm 3,36$ %, $61,92 \pm 5,85$ %, $68,05 \pm 3,78$ % e $62,80 \pm 2,56$ % para os regimes 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Esse resultado está relacionado à amônia residual não nitrificada no compartimento interno, mantido sob aeração constante.

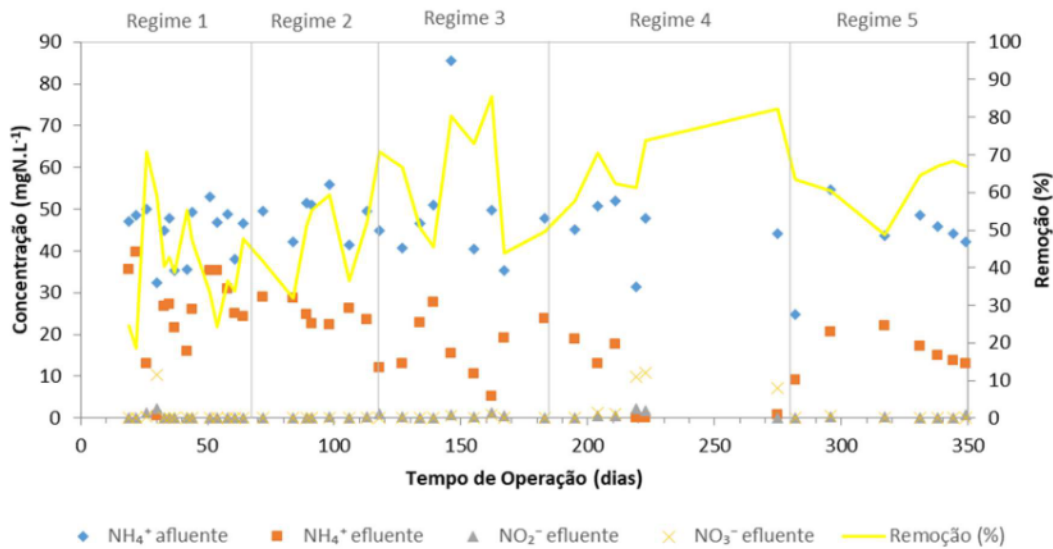


Figura 28 – Concentrações de compostos nitrogenados no afluente e efluente: (♦) concentração de amônia afluente; (■) concentração de amônia efluente; (▲) concentração de nitrito efluente; (X) concentração de nitrato efluente.

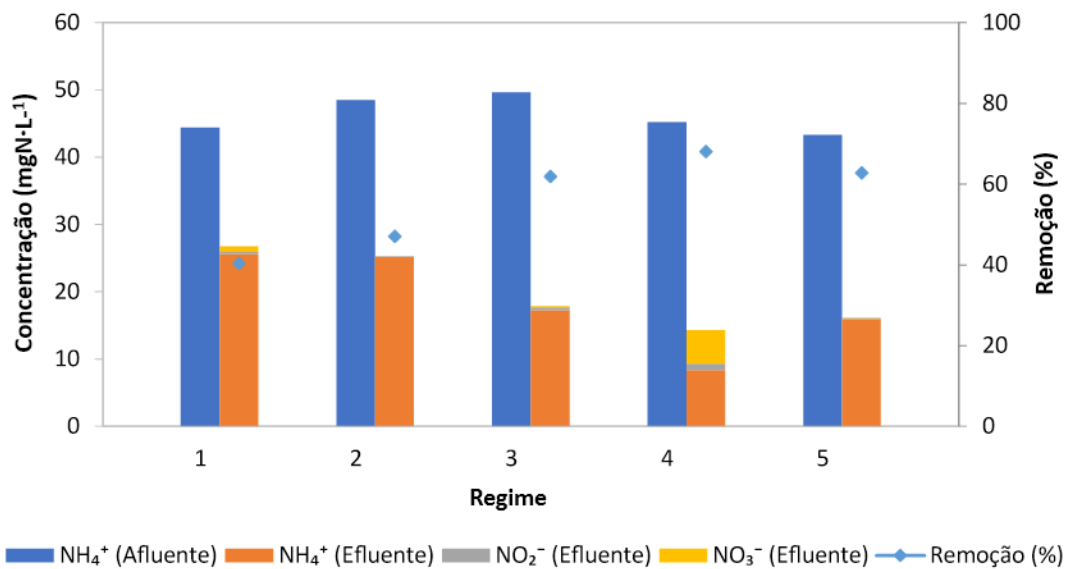


Figura 29 – Médias das concentrações de nitrogênio na entrada, sob a forma de NH_4^+ , e na saída, sob as formas de NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^- , expressa em mgN.L⁻¹, em cada regime de operação do reator (regimes 1 a 5).

A Figura 30 apresenta as concentrações médias de nitrogênio amoniacal na entrada e no compartimento aerado, em cada regime operacional, para melhor compreensão da conversão desse substrato nitrogenado. É importante ressaltar que, tendo

em vista que o compartimento aeróbio não necessariamente recebe toda a amônia afluyente em virtude da difusão limitada desse substrato para a zona aerada, calcular a eficiência de remoção com base na concentração afluyente não seria apropriado. Portanto, optou-se apenas por reportar a concentração de amônia no compartimento interno e compará-la com aquela observada no afluyente e no compartimento externo (equivalente à concentração efluente). Com o objetivo de compreender a formação de compostos nitrogenados no compartimento interno do reator, também foi avaliada a concentração de nitrato e nitrito ao longo do tempo, conforme mostrado na Figura 31.

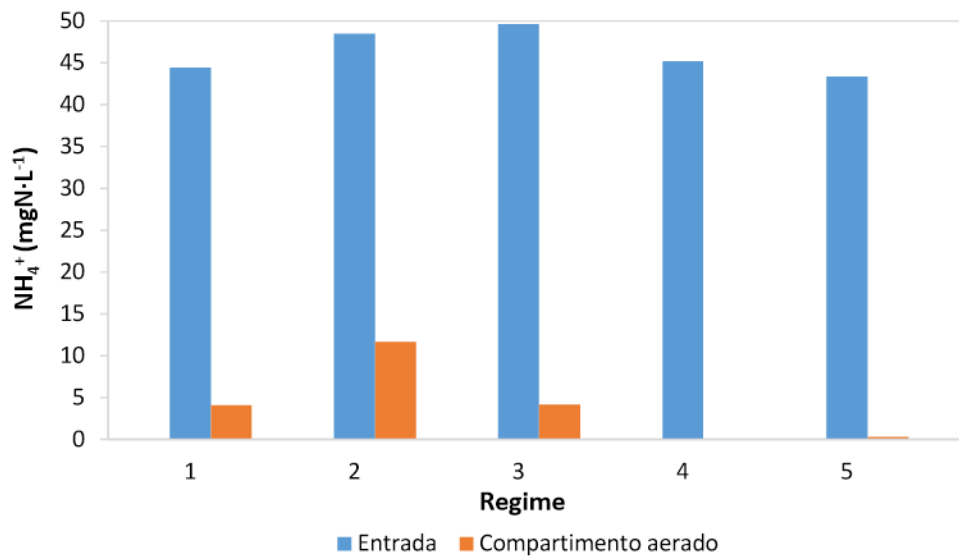


Figura 30 – Médias das concentrações de nitrogênio amoniacal na entrada e no compartimento aerado, em cada regime operacional.

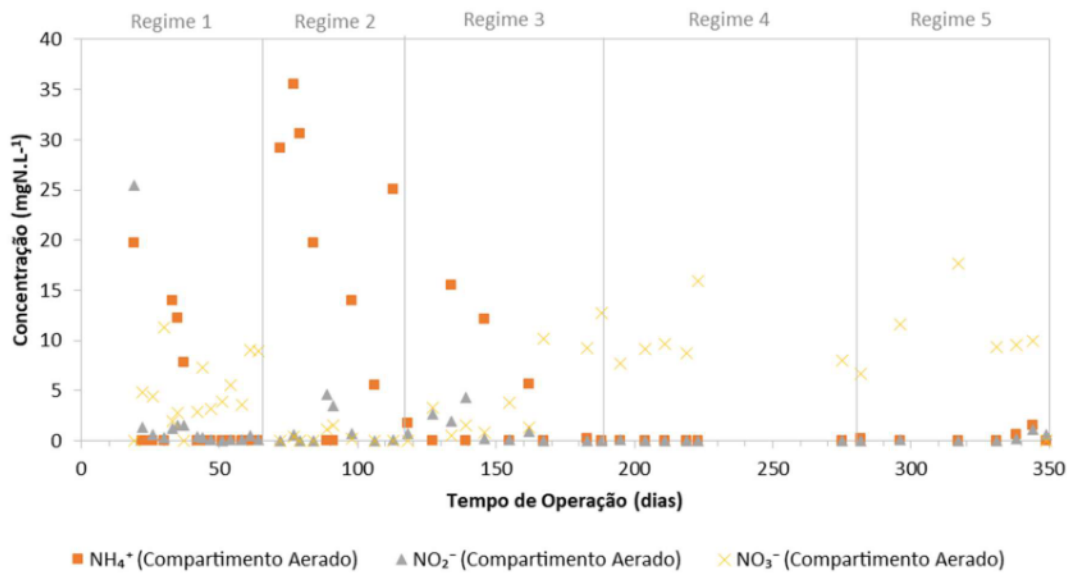


Figura 31 – Concentração de compostos nitrogenados no compartimento interno (aerado) do reator.

Após o período de aclimação do reator, observou-se, no regime 1, altas concentrações de nitrogênio amoniacal no efluente, o que resultou em baixas eficiências de remoção de nitrogênio total, que ficou em $40,38 \pm 4,11\%$, em média. Já no compartimento interno, foram mensuradas concentrações de amônia variando até 20 mg/L, embora em muitos dias o teor de amônio foi muito baixo e próximo de zero. Isso indica que, uma vez no compartimento interno, a amônia afluente era removida via nitrificação, tendo em vista a baixa concentração desse substrato nitrogenado na zona aerada. Nitrato foi formado como resultado da oxidação de amônia na zona aerada, sendo a concentração média do regime 1 de 5 mg.L⁻¹. O desafio era forçar o líquido a passar do compartimento externo para o interno, aumentando a chance da amônia ser oxidada a nitrito/nitrato.

Visando melhorar a nitrificação no compartimento interno, foram elaboradas hipóteses sobre a operação sistema, as quais foram testadas a partir de intervenções na operação do reator. Nesse sentido, com o objetivo de melhorar a mistura do sistema, procedeu-se ao aumento da recirculação do efluente ao compartimento externo no início do regime 2, de três para quatro vezes a vazão afluente. No entanto, observou-se que as concentrações de nitrogênio amoniacal se mantiveram altas no efluente, porém pareceu haver um ligeiro aumento na eficiência média de remoção de NT, que ficou em $47,03 \pm 3,36\%$. No compartimento interno, observou-se acúmulo de amônia em vários dias, sendo

a concentração média medida ao longo de todo o regime de $16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Em relação ao nitrato e ao nitrito, baixas concentrações foram detectadas, de aproximadamente $1,15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1,49 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Esse resultado permite depreender que houve uma limitação da própria biomassa nitrificante, incapaz de consumir a amônia disponível, tendo em vista geração praticamente negligenciável de nitrato e nitrito.

Objetivando aumentar a mistura da biomassa depositada no fundo do compartimento externo do reator - aumentando assim a concentração de biomassa em contato com o substrato presente no afluente e no efluente recirculado - foi realizado o aumento da recirculação do efluente para o compartimento externo, de quatro para seis vezes a vazão afluente, no regime 3. Nessa condição experimental, notou-se que a concentração de nitrogênio amoniacal no efluente reduziu e houve aumento na eficiência média de remoção de N-total para $61,92 \pm 5,85\%$. No compartimento interno, a concentração média de amônia reduziu substancialmente para menor que $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e a concentração de nitrato aumentou ligeiramente, ficando em média $4,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Apesar da melhoria dos resultados obtidos do regime 2 para o regime 3, observou-se que o teor de nitrato no compartimento interno ainda era baixo, inferindo-se baixa nitrificação na zona aerada. Além disso, é importante destacar que, ao final do regime 3, o biofilme formado estava bastante espesso, ocupando os poros da espuma e também o lado de fora da espuma no compartimento externo. Com isso, verificou-se que o aumento da recirculação para seis vezes a vazão afluente foi, de fato, capaz de aumentar a concentração de biomassa no biofilme, sem causar uma condição de cisalhamento.

Nesta etapa, a amônia afluente, presente na zona anóxica, não era completamente transferida para a zona aeróbia devido à resistência à transferência de massa na espuma, resultando assim em elevadas concentrações de amônio no efluente. Por outro lado, todo nitrito e/ou nitrato formado na camada aeróbia era desnitrificado no biofilme usando a matéria orgânica afluente (na forma de acetato) como doadora de elétrons, de maneira a não haver forma oxidada de nitrogênio na zona anóxica.

O aumento da resistência à transferência de massa foi atribuído à colmatação dos poros da espuma pelo crescimento do biofilme. Para testar essa hipótese, foi realizada uma redução da espessura do biofilme por meio do desprendimento intencional do biofilme. Cabe ressaltar que a biomassa não foi descartada do reator, apenas desprendida parcialmente do biofilme.

Diante da amônia residual no compartimento interno em diversos dias de operação no regime 3 e a colmatação progressiva dos poros do biofilme no decorrer da operação do reator, que possivelmente acarretava aumento da resistência à transferência de massa, no início do regime 4 foi inserido gás nitrogênio no fundo do compartimento externo, mantendo a razão de recirculação de seis vezes a vazão afluyente. A introdução do gás resultou em turbulência e reduziu significativamente a espessura do biofilme que, nessa fase, já ultrapassava os poros da espuma. Esse processo possibilitou o desprendimento do biofilme aderido à parte externa da espuma de poliuretano no compartimento externo, o que não era possível de ser obtido manualmente, pois o sistema, enquanto em operação, estava completamente fechado para evitar o contato da zona anóxica com ar atmosférico.

Com o procedimento adotado, verificou-se que as concentrações de nitrogênio amoniacal no efluente reduziram significativamente no quarto regime, evidenciando a sua passagem para o compartimento nitrificante. Isso levou a um aumento na eficiência de remoção de NT, que ficou $68,05 \pm 3,78\%$, em média. No compartimento interno, a concentração de amônia permaneceu nula ao longo do regime 4 (Figura 31), enquanto que as concentrações de nitrato aumentaram bastante, ficando entre 6 e 16 mg N.L⁻¹. Nitrato começou a aparecer pela primeira vez no efluente em alguns dias de operação, mostrando que o fluxo desse composto da zona aerada para a anóxica foi maior nesse período devido à melhoria da nitrificação.

Sendo assim, a estratégia de borbulhamento de N₂ mostrou-se adequada, tendo em vista que possibilitou que mais amônia entrasse no compartimento interno, facilitando a oxidação de amônia a nitrato que seria em seguida reduzido no compartimento anóxico, resultando dessa maneira, no aumento da remoção de nitrogênio. Conclui-se ainda que nessa etapa a comunidade nitrificante estava bem estabelecida no compartimento interno tendo em vista que já não se observava acúmulo de amônia nessa região. Mesmo assim, havia amônia residual no efluente, pois nem toda a amônia afluyente conseguia se difundir para a região com presença de oxigênio.

A fim de obter maior eficiência de remoção de nitrogênio, no início do regime 5, foi aumentada a taxa de recirculação de seis para oito vezes a vazão afluyente, mantendo-se o gás nitrogênio inserido no fundo do compartimento externo. No compartimento interno, a concentração de amônia continuou nula durante todo o regime, enquanto que as concentrações de nitrato ficaram entre 9 e 18 mgN.L⁻¹.

Já no compartimento externo, o teor de amônia aumentou ligeiramente, resultando em menor eficiência de remoção de NH_4^+ do reator. Esse resultado permite inferir que não houve melhoria da difusão desse substrato para o compartimento interno. Nitrato não foi mais observado no efluente, confirmando a desnitrificação completa do nitrato oriundo da zona nitrificante. A remoção de NT média durante esse último regime reduziu ligeiramente para um valor médio de $68,05 \pm 3,78\%$.

De modo geral, a partir dos resultados apresentados na Figura 31, é possível notar que a maior parte do nitrogênio foi oxidada a nitrato, tendo em vista que as concentrações de nitrito encontradas foram muito baixas. Portanto, a amônia foi convertida majoritariamente em nitrato na zona aerada e pequena concentração de nitrito foi observada, indicando nitrificação parcial somente durante algumas condições operacionais. Na zona anóxica, verificou-se elevada eficiência de desnitrificação, sendo o nitrato reduzido a nitrogênio gasoso, concentração de nitrato na saída final quase nula.

A espuma BioBob® permitiu a formação de biofilme dentro de seus poros e também para fora da espuma. A configuração criada foi efetiva para criar dois compartimentos distintos, aeróbio e anóxico. Sendo assim, o reator foi capaz de sustentar a oxidação de NH_4^+ no compartimento aerado (interno) com formação intermediária de NO_2^- seguida por conversão a NO_3^- e redução de NO_3^- (desnitrificação) na zona anóxica (externa) Desse modo, houve o estabelecimento do processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS) em único reator compartimentado, de modo que o sistema tenha sido capaz de remover o nitrogênio total.

A contra-difusão proporcionou alta desnitrificação no sistema, com eficiência de 98% durante todo o período operacional. A introdução do gás nitrogênio permitiu que mais NH_4^+ entrasse no compartimento interno, o que pode ser observado pelo aumento da concentração de NO_3^- no compartimento interno e incremento na eficiência de remoção de NT, que chegou a $68,05 \pm 3,78\%$, em média, no regime 4.

O teste cinético realizado em batelada ao fim do regime operacional teve por objetivo observar a remoção de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo. A Figura 32 apresenta os resultados obtidos no compartimento interno e no compartimento externo do reator.

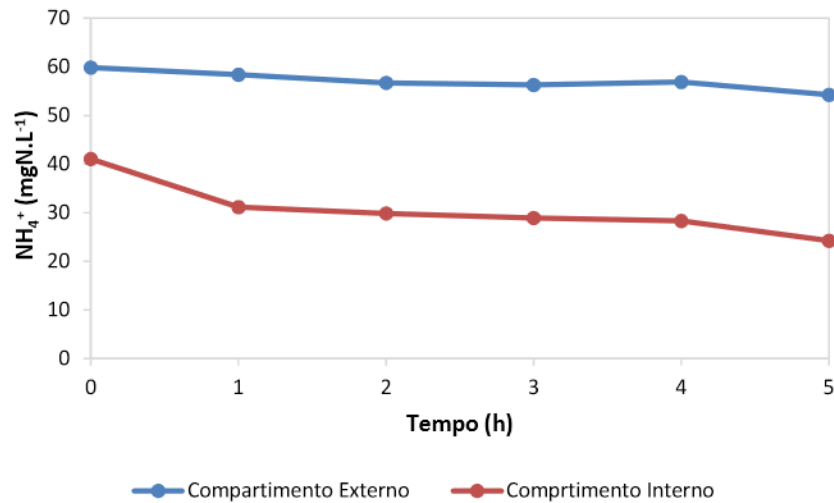


Figura 32 – Ensaio cinético para obtenção da taxa máxima de remoção de nitrogênio amoniacal em função do tempo.

A partir da regressão linear dos dados obtidos no teste em batelada (Figura 33), foi possível estimar as taxas máximas de remoção de N-NH_4^+ por unidade de volume para cada compartimento do reator. De forma análoga à análise com a demanda química de oxigênio, baseado nos valores da taxa máxima volumétrica de remoção de nitrogênio amoniacal em $\text{g}/((\text{L.d}))$, também foi obtida a taxa máxima superficial ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$) e a específica ($\text{g}/(\text{gSAV} \cdot \text{dia})$). A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos.

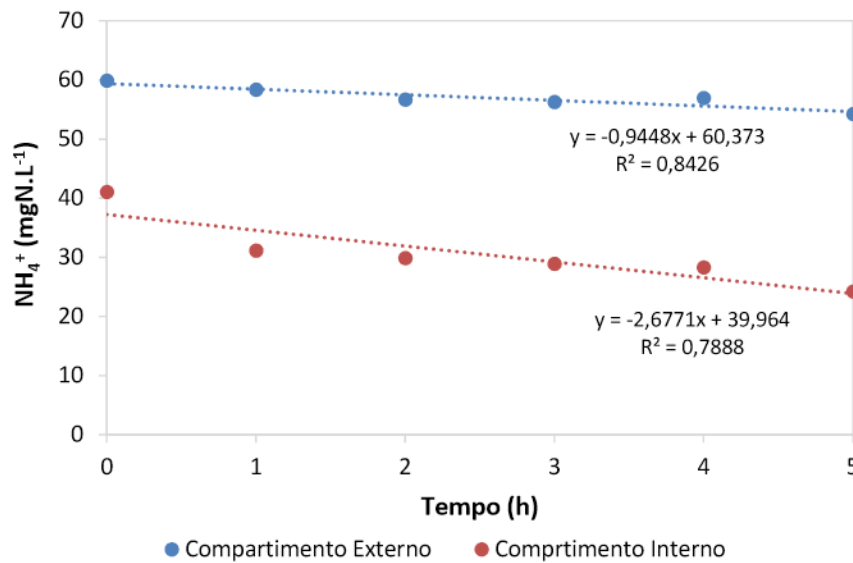


Figura 33 – Taxa de remoção volumétrica de nitrogênio amoniacal por unidade de volume no compartimento externo e interno.

Tabela 6 - Taxas máximas (volumétrica, superficial e específica) de remoção de N-NH₄⁺ obtidas no teste em batelada nos compartimentos aerado e anóxico do reator.

Taxa máxima de remoção de N-NH ₄ ⁺	Volumétrica (g/(L.d))	Superficial (g/(m ² .d))	Específica (g/(gSAV.d))
Compartimento interno (aerado)	0,064	0,267	0,018
Compartimento externo (anóxico)	0,022	0,091	0,006

As taxas máximas de remoção de nitrogênio amoniacal são maiores no compartimento interno pois este é responsável pela remoção de nitrogênio amoniacal. Sendo assim, a concentração de N-NH₄⁺ diminui mais rápido. Esse resultado era esperado, tendo em vista que a nitrificação ocorre no compartimento aerado, que possui um biofilme enriquecido em bactérias nitrificantes. Já no compartimento externo - no qual as bactérias heterotróficas estão presentes em maior quantidade -, a concentração diminui mais lentamente, tendo em vista que é necessário que ocorra transferência de massa dos substratos entre os compartimentos para que o nitrogênio amoniacal presente no compartimento externo seja removido.

O compartimento interno, aerado, apresentava remoção praticamente total nitrogênio amoniacal, podendo-se considerar a possibilidade deste compartimento estar em condições de limitação de substrato e não em sua capacidade máxima. Além disso, foi possível observar que as diferentes concentrações entre os compartimentos durante todo o ensaio, demonstrando que, com a comunidade de bactérias estabelecida no biofilme, o reator deixa de se comportar como uma mistura perfeita, sendo possível estabelecer uma zona aerada e uma zona anóxica no mesmo reator, permitindo que ocorra nitrificação e desnitrificação simultânea.

A Figura 34 apresenta a concentração de nitrato ao longo do tempo no compartimento interno. A concentração de nitrato aumenta nos primeiros minutos e depois reduz com o passar do tempo. Já as concentrações de nitrito foram insignificantes frente às concentrações de nitrato durante o experimento, de maneira que podem ser consideradas desprezíveis, próximas a zero.

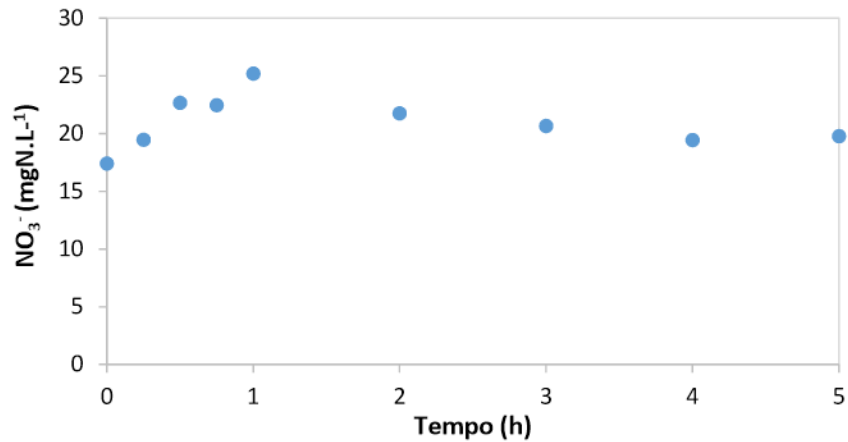


Figura 34 – Concentração de nitrato por unidade de volume no compartimento interno.

5.5 SÓLIDOS SUSPENSOS

A Figura 35 apresenta o perfil temporal das concentrações dos sólidos suspensos totais, voláteis e a relação SSV/SST no compartimento interno (aerado). Os sólidos suspensos voláteis foram predominantes durante todo o período analisado, com relação SSV/SST média de 90%, indicando que a maior parcela dos sólidos suspensos presentes no compartimento aerado era de natureza orgânica. As concentrações de sólidos suspensos no compartimento aerado se mantiveram elevadas, variando de 0,5 a 6,2 g SSV/L e com valor médio de 2,1 g SSV/L.

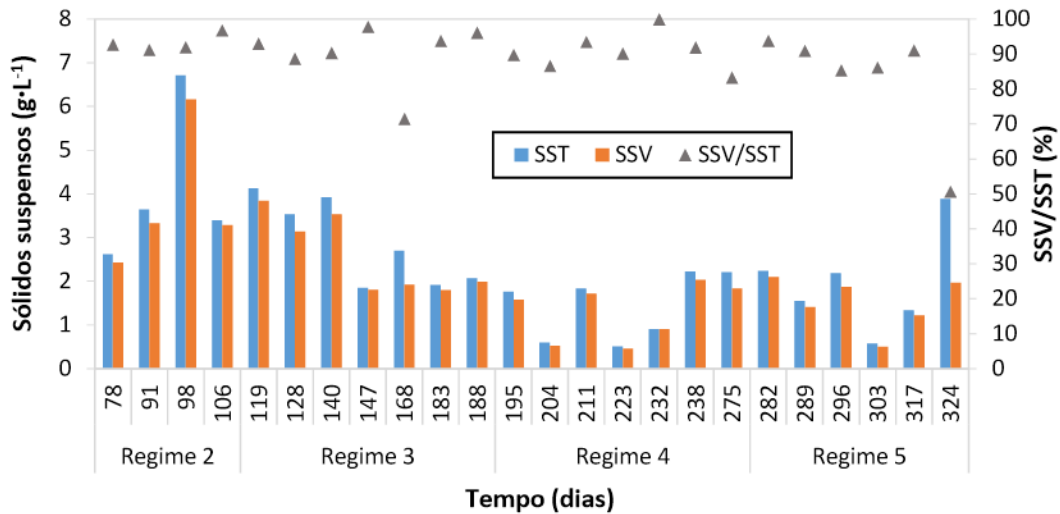


Figura 35 – Concentrações de SSV e SST e relação SSV/SST no compartimento aerado ao longo dos regimes de operacionais 2 a 5. Não houve monitoramento de sólidos no regime 1.

A Figura 36 apresenta o perfil temporal das concentrações dos sólidos suspensos totais, voláteis e a relação SSV/SST na saída do reator (compartimento externo).

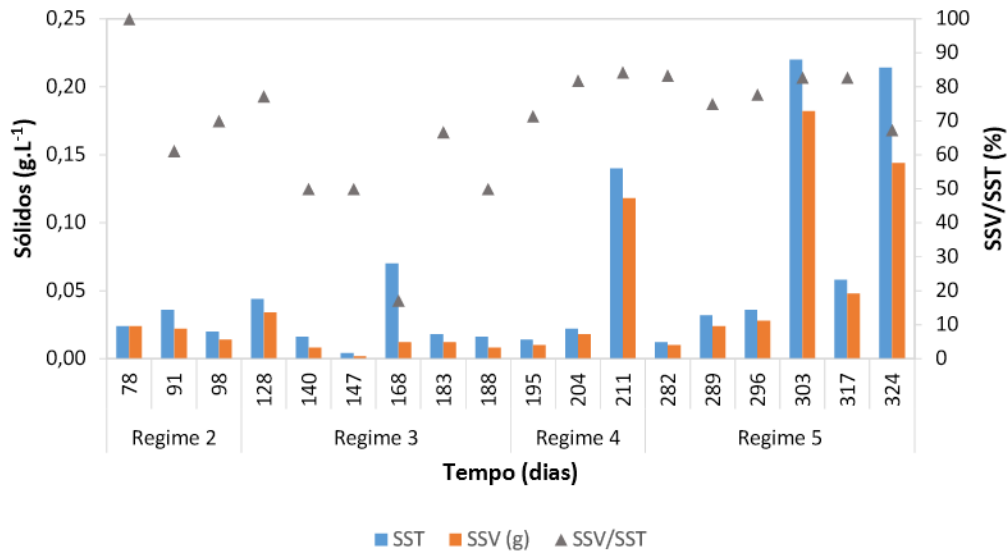


Figura 36 – Concentrações de SSV e SST e relação SSV/SST na saída do reator ao longo dos regimes de operacionais 2 a 5.

As concentrações de sólidos suspensos no efluente foram baixas quando comparados com os valores dos sólidos presentes no compartimento aerado, variando de 0,01 a 0,18 g SSV/L, com valor médio de 0,04 g SSV/L. A relação SSV/SST média foi de 0,7. Os resultados obtidos indicam que houve uma maior concentração de sólidos suspensos totais no efluente nos regimes finais da operação (regimes 4 e 5) em relação à fase inicial da operação (regimes 2 e 3), o que sugere um maior desprendimento de biomassa ocorrido devido à introdução do gás nitrogênio no compartimento externo, o que acarretou na diminuição da espessura do biofilme externo à estrutura de espuma e maior mistura do lodo que estava depositado no fundo do reator por todo o compartimento anóxico.

A introdução do gás reduziu significativamente a espessura do biofilme externo que, no regime 3, já ultrapassa os poros da espuma, melhorando o desempenho de remoção dos nutrientes, pois permitiu, possivelmente, que a amônia entrasse em maior proporção no compartimento interno do reator. A maior concentração de SSV na saída do reator nos regimes 4 e 5 não prejudicou a nitrificação, que ocorre no compartimento aerado.

Verificou-se que o compartimento interno, aerado, e o compartimento externo, anóxico, tiveram comportamento distintos quanto aos sólidos suspensos durante o experimento. De modo geral, foram observadas altas concentrações de sólidos suspensos no compartimento aerado e baixas concentrações de sólidos suspensos no efluente. Esse resultado permite inferir que a biomassa aderida desprendida do compartimento interno permanecia no sistema devido à barreira imposta pelo próprio biofilme, levando a gradientes de concentração de sólidos suspensos no interior do reator.

A partir do resultado de sólidos na saída do sistema, foi possível calcular a geração de lodo (PL) para os regimes operacionais 2, 3, 4 e 5 e também os valores de rendimento celular, conforme apresentado na Figura 37. Observa-se que a produção de lodo acompanha uma tendência crescente com o aumento da recirculação, sendo mínima no regime 3 e máxima no regime 5. Essa variação pode estar relacionada ao maior fornecimento de substrato aos microrganismos promovido pela intensificação da recirculação, o que favorece o crescimento microbiano e, conseqüentemente, a produção de SSV.

Paralelamente, o fator de rendimento (Y), que representa a eficiência de conversão de matéria orgânica removida em biomassa, também aumentou progressivamente ao longo dos regimes. O regime 5, com maior recirculação, apresentou tanto o maior valor de PL quanto o maior Y, indicando que condições operacionais com recirculação mais intensa favorecem a atividade biológica e o acúmulo de biomassa, possivelmente por melhorar a transferência de massa e reduzir zonas mortas dentro do reator. No entanto, é importante considerar que o aumento da produção de lodo implica em maiores demandas de tratamento subsequente, o que deve ser avaliado sob o ponto de vista operacional e econômico do sistema.

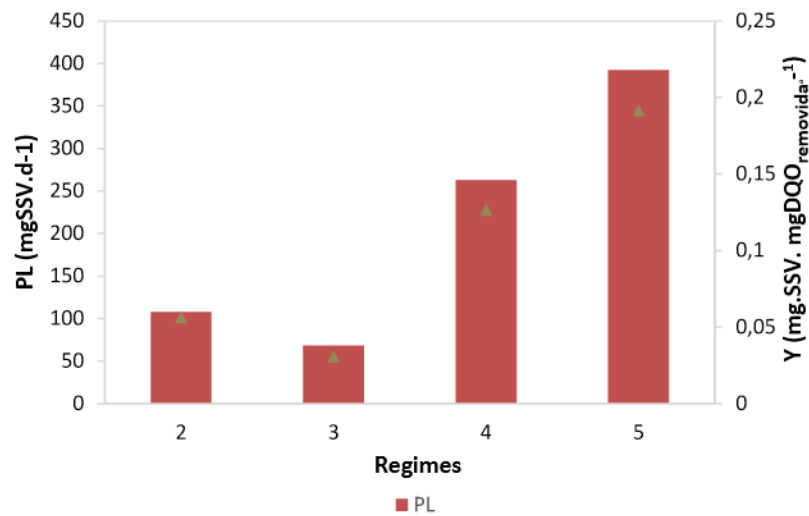


Figura 37 – Produção de lodo (PL) e fator de rendimento celular (Y) ao longo dos regimes de operacionais 2 a 5.

O menor fator de rendimento celular foi no regime 3, aproximadamente 0,03 mgSSV.mgDQO⁻¹_{removida}. Após a introdução intencional do gás no regime 4, o fator Y aumentou para 0,15 mgSSV.mgDQO⁻¹_{removida}, alcançando valores máximos de aproximadamente 0,2 mgSSV.mgDQO⁻¹_{removida} no regime 5.

5.6 SÓLIDOS ADERIDOS E OBSERVAÇÃO DO BIOFILME

Ao final do período experimental, o reator foi desmontado e amostras representativas do material suporte BioBob® foram retiradas da estrutura de espuma para quantificação da biomassa aderida. A análise foi realizada em duplicata. A Tabela 7 apresenta os resultados dos sólidos aderidos aos meios suportes no final do período experimental para as duas amostras retiradas.

Tabela 7 - Resultados da extração de sólidos aderidos totais, voláteis e fixos dos suportes de biofilme.

Amostra	SAT (g/L)	SAV (g/L)	SAF (g/L)	SAV/SAT
1	5,76	3,67	2,09	0,64
2	5,02	3,51	1,51	0,70

O BioBob ® apresentou alta retenção de sólidos por unidade de volume de reator, com valor médio de 5,39 g SAT/L, sendo a relação média de SAV/SAT de 67%.

A concentração de biomassa acompanha os resultados obtidos por Van Rompu *et al.* (1990) e Tilche *et al.* (1991), que obtiveram concentrações de sólidos aderidos na ordem de 5 a 15 kg ST.m⁻³ em espumas de poliuretano utilizadas como material suporte em filtros anaeróbios. Araújo (2014) obteve valores médios de 5,7 kg SVT.m⁻³ em espumas BioBob® em reator anaeróbio híbrido. Já o estudo realizado por Bassin *et al.* (2016) investigou a remoção de matéria orgânica e nitrogenada e avaliou a contribuição de cada fração da biomassa, suspensa e aderida, em reatores preenchidos por Kaldnes K1 e Mutag Biochip, obtendo concentrações de biomassa entre 1,5 e 5,5 gSAV.L⁻¹.

A Figura 38 apresenta fotografias da estrutura de espuma retirada do reator ao final do período de operação.

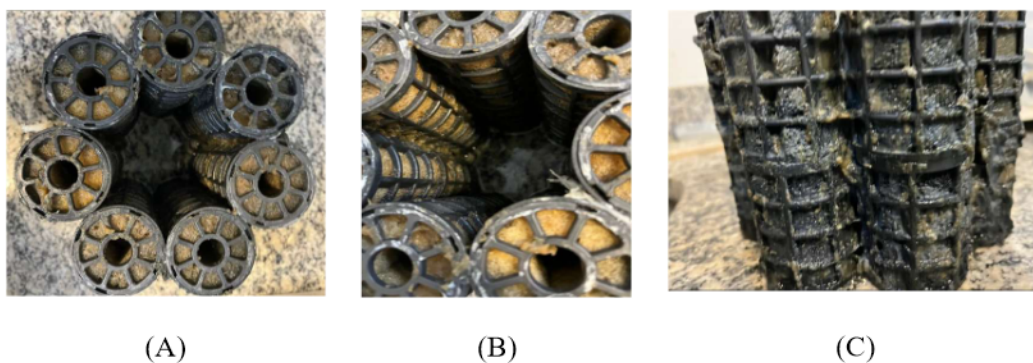


Figura 38 – Estrutura de espuma ao final do período de operação do reator: (A) Vista superior; (B) Biofilme interno; (C) Biofilme externo.

Após retirada da estrutura de espuma de dentro do reator, pôde ser observada claramente a diferença de coloração do biofilme na parte interna e externa. O biofilme formado no compartimento interno, aerado, apresentava coloração clara amarronzada, enquanto que o biofilme do compartimento externo, anóxico, possuía coloração escura, como pode-se observar na Figura 38. A cor escura apresentada pelo biofilme na parte externa da estrutura de suportes de espuma sugere que o oxigênio fornecido no compartimento interno não foi capaz de atingir regiões mais internas do biofilme.

Tendo em vista as diferentes condições de oxigênio estabelecidas nos dois compartimentos, infere-se o desenvolvimento da comunidade nitrificante aeróbia na zona de alta concentração de oxigênio dissolvido e baixa disponibilidade de carbono orgânico e o crescimento da comunidade desnitrificante no ambiente anóxico, com alta disponibilidade de carbono orgânico. Essa estratificação possibilitou a obtenção do processo NDS. Além disso, observou-se que as bactérias heterotróficas, grupo predominante no compartimento anóxico, formaram biofilmes mais volumosos e menos densos, enquanto os organismos nitrificantes autotróficos, predominantes no compartimento aerado, formaram biofilmes mais compactos e finos. Tais observações são compatíveis com estudos da literatura (TIJHUIS *et al.*, 1994).

A Figura 39 apresenta imagens do reator com a estrutura montada com espuma, sendo possível observar o biofilme durante os cinco regimes de operação do reator.

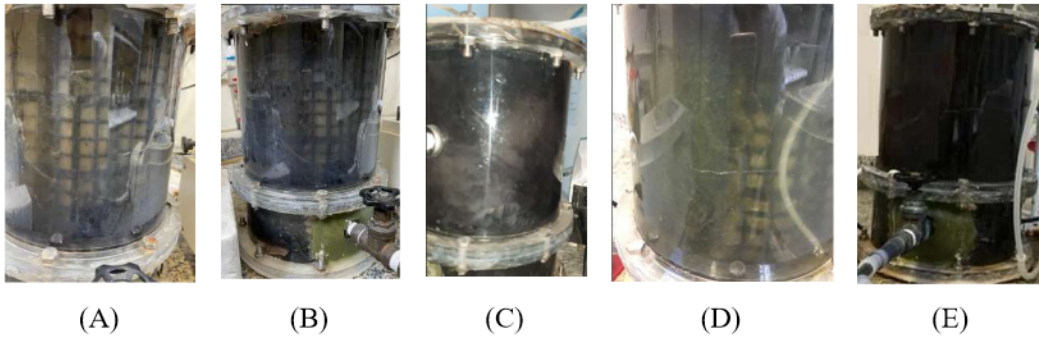


Figura 39 – Imagens do reator com a estrutura de espuma nos diversos regimes de operação: (A) Regime 1, dia 40; (B) Regime 2, dia 118; (C) Regime 3, dia 188; (D) Regime 4, dia 215; (E) Regime 5, dia 290.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou um reator biológico de contra-difusão de doadores e aceptores de elétrons para a remoção combinada de matéria orgânica e nitrogênio de efluente sintético. Os resultados obtidos mostraram altas remoções de matéria orgânica, atingindo eficiência média em torno de 85% de remoção de DQO, no regime 4. O aumento da recirculação proporcionou ao sistema melhoria na remoção de nitrogênio e DQO aumentando a mistura no compartimento externo do reator.

Com relação à remoção de nitrogênio, verificou-se que devido ao entupimento dos poros da espuma ao longo da operação, a amônia afluente, presente na zona anóxica, não era completamente transferida para a zona aeróbia devido à resistência à transferência de massa na espuma. Sendo assim, observou-se a necessidade de redução da espessura do biofilme, que foi realizado com a introdução do gás nitrogênio. Após redução da colmatação dos poros da espuma, as concentrações de nitrogênio amoniacal no efluente reduziram significativamente, houve aumento da atividade nitrificante e o reator alcançou eficiência média de remoção de nitrogênio total (NT) de 68%, no quarto regime.

A estrutura de espuma de poliuretano como material de suporte permitiu a formação de biofilme dentro dos poros da espuma e a estrutura foi efetiva para criar dois compartimentos distintos, aeróbio e anóxico. Verificou-se que o compartimento interno, aerado, e o compartimento externo, anóxico, tiveram comportamento distintos quanto aos sólidos suspensos durante o experimento. De modo geral, foram observadas altas concentrações de sólidos suspensos no compartimento aerado e baixas concentrações de sólidos suspensos no efluente.

Sendo assim, o sistema foi capaz de estabelecer nitrificação, desnitrificação e remoção de matéria orgânica simultâneas em um único reator. A contra-difusão proporcionou elevada eficiência de desnitrificação, com redução de 98% do nitrito/nitrato formados durante todo o período operacional.

6.2 SUGESTÕES

Após a realização desse estudo, sugerem-se alguns trabalhos futuros no intuito de complementar os resultados obtidos:

- Analisar a comunidade microbiológica presente no reator;
- Investigar o efeito da introdução de suportes móveis no compartimento aerado no processo de nitrificação;
- Avaliar o tratamento de esgoto sanitário real.

7. REFERÊNCIAS

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

ARAÚJO, T. L. S. Desempenho de reator anaeróbio híbrido (leito fixo e manta de lodo) tratando esgoto sanitário em escala piloto. 2014. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

BARANA, A.C., LOPES, D.D., MARTINS, T.H., POZZI, E., DAMIANOVIC, M.H.R.Z., DEL NERY, V., FORESTI, E., 2013. Nitrogen and organic matter removal in an intermittently aerated fixed-bed reactor for post-treatment of anaerobic effluent from a slaughterhouse wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 453–459.

BASSIN, J. P., 2008. Nitrificação de efluentes salinos em reatores de leito móvel com biofilme e biorreatores agitados. Dissertação (mestrado): Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BASSIN, J. P., 2012. Remoção biológica de nutrientes em sistemas compactos e estudo da diversidade microbiana por técnicas de biologia molecular/ João Paulo Bassin – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE.

BASSIN, J. P. *et al.*, 2016. Effect of increasing organic loading rates on the performance of moving-bed biofilm reactors filled with different support media: Assessing the activity of suspended and attached biomass fractions. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 100, pp.131 141.

CASEY, E.; GLENNON, B.; HAMER, G., 1999. Oxygen mass transfer characteristics in a membrane- aerated biofilm reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 62, n.2, pp.183-192.

CHEN, C., GUO, W.S., NGO, H.H., CHANG, S.W., NGUYEN, D.D., ZHANG, J., LIANG, S., GUO, J.B., ZHANG, X.B., 2018. Effects of C/N ratio on the performance

of a hybrid sponge-assisted aerobic moving bed-anaerobic granular membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Bioresource Technology*, v. 247, pp.340–346.

DEBUS, O.WANNER, 1992. Degradation of xylene by a biofilm growing on a gaspermeable membrane. *Water Science Technoly*, v. 26, n. 3 – 4, pp. 607 – 616.

DEEPAK, Karna, VISVANATHAN, Chettiyappan, 2019. From Conventional Activated Sludge Process to Membrane-Aerated Biofilm Reactors: Scope, Applications, and Challenges. In: BUI, Xuan-Thanh; CHOI, Heechul; FUJITA, Masanori (Ed.). *Water and Wastewater Treatment Technologies*. Singapore: Springer, 2019. pp. 95–124.

DEZOTTI, M., 2008. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos.

DOWNING, L.S., NERENBERG, R., 2008A. Effect of bulk liquid BOD concentration on activity and microbial community structure of a nitrifying, membrane-aerated biofilm. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 81, pp.153–162.

DOWNING, L. S., NERENBERG, R., 2008b. Total nitrogen removal in a hybrid, membrane-aerated activated sludge process. *Water Research*, v. 42, pp.3697-3708.

HENZE, M., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., EKAMA, G.A., BRDJANOVIC, D., 2008. *Biological wastewater treatment: principles, modelling and design*. London, UK: IWA Publishing.

HU, S., YANG, F., SUN, C., ZHANG, J., AND WANG, T., 2008. Simultaneous removal of COD and nitrogen using a novel carbon-membrane aerated biofilm reactor. *Journal of Environmental Sciences*, v.20, pp. 142–148.

KINH, C.T., SUENAGA, T., HORI, T., RIYA, S., HOSOMI, M., SMETS, B.F., TERADA, A., 2017. Counter-diffusion biofilms have lower N₂O emissions than co-diffusion biofilms during simultaneous nitrification and denitrification: Insights from depth-profile analysis. *Water Research*, v.110, pp. 227–235

LACKNER, S., SMETS, B. F., & HENZE, M., 2009. *Towards rational design of redox-stratified biofilms: A novel approach for developing robust biotechnologies for*

nutrient removal from wastewaters. Kgs. Lyngby, Denmark: Technical University of Denmark (DTU), Department of Environmental Engineering..

LEE, K. C., RITTMANN, B.E., 2002. Applying a novel autohydrogenotrophic hollow- fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water. *Water Research*, 36(8), pp. 2040-2052.

LEVENSPIEL, O., 2000. Engenharia das reações químicas: cálculo de reatores São Paulo: Edgard Blücher. 344 p.

LIU, H., YANG, F., SHI, S., & LIU, X., 2010. Effect of substrate COD/N ratio on performance and microbial community structure of a membrane aerated biofilm reactor. *Journal of Environmental Sciences*, 22(4), pp. 540–546.

LIU, H. J., YANG, F. L., WANG, T. H., LIU, Q., HU, S. W, 2007A. Study on performance characteristics of carbon membrane-aerated biofilm reactor treating municipal wastewater. *Environmental Science*, 28(3), pp. 522–527.

LIU HJ, YANG FL, WANG TH, LIU Q, HU SW, 2007B. Carbon membrane-aerated biofilm reactor for syntheticwastewater treatment. *Bioprocess and Biosystem Engineering*, v.30, pp. 217– 224.

LIN, J., ZHANG, P., YIN, J., ZHAO, X., LI, J., 2015. Nitrogen removal performances of a polyvinylidene fluoride membrane-aerated biofilm reactor. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.102, pp. 49–55.

MARTIN, K. J.; NERENBERG, R, 2012. The membrane biofilm reactor (MBfR) for water and wastewater treatment: principles, applications, and recent developments. *Bioresource Technology*, v. 122, pp. 83-94.

METCALF e EDDY, 2003. *Wastewater engineering: Treatment and reuse* (4th ed., International Edition). New York: McGraw-Hill.

METCALF e EDDY, 2014. *Wastewater engineering: Treatment and resource recovery* (5th ed.). New York: McGraw-Hill Education.

MOURA, R. B., DAMASCENO, L. H. S., DAMIANOVIC, M. H. R. Z., ZAIAT, M., & FORESTI, E. (2016). Hydrodynamic characteristics of a structured bed reactor

subjected to recirculation and intermittent aeration (SBRRIA). *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 33(1), 125–136.

MOURA, R.B., DAMIANOVIC, M.H.R.Z., FORESTI, E., 2012. Nitrogen and carbon removal from synthetic wastewater in a vertical structured-bed reactor under intermittent aeration. *Journal of Environmental Management*, v.98, pp. 163–167.

NERENBERG, R., 2016. The membrane-biofilm reactor (MBfR) as a counter-diffusional biofilm process. *Current Opinion in Biotechnology*, v.38, pp.131–136.

NICOLELLA, C.; PAVASANT, P.; LIVINGSTON, A. G., 2000. Substrate Counterdiffusion and Reaction in Membrane-Attached Biofilms: Mathematical Analysis of Rate-Limiting Mechanisms, *Chemical Engineering Science*, v.55, pp. 1385–1398.

SANT'ANNA, G. L., 2013, *Tratamento Biológico de Efluente: Fundamentos e Aplicações*. 2. Ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência.

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

SATOH, H., ONO, H., RULIN, B., KAMO, J., OKABE, S. AND FUKUSHI, K.-I., 2004. Macroscale and microscale analyses of nitrification and denitrification in biofilms attached on membrane aerated biofilm reactors. *Water Research* , v.38(6), pp. 1633-1641.

SILVA, B.G., DAMIANOVIC, M.H.R.Z., FORESTI, E., 2018. Effects of intermittent aeration periods on a structured-bed reactor continuously fed on the post-treatment of sewage anaerobic effluent. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. v.20, pp.1–6.

SILVA, B. G., 2020. Aerated fixed biofilm reactor subjected to counter-diffusion of acceptors and electron donors to remove nitrogenous compounds. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SEMMENS, M.J., DAHM, K., SHANAHAN, J., AND CHRISTIANSON, A., 2003. COD and nitrogen removal by biofilms growing on gas permeable membranes. *Water Research*, v. 37, pp. 4343–43.

SEMMENS, M. J., AND N. J. ESSILA., 2001. Modeling biofilms on gas-permeable supports: Flux limitations. *Journal of Environmental Engineering*, v. 127, pp.126-133.

STAMATOPOULOU, PANAGIOTA, 2019. Partial Nitritation Anammox Process for Sidestream Wastewater Treatment in MABR Technology. Electronic Thesis and Dissertation Repository. 6757.

SYRON, E., KELLY, H., AND CASEY, E., 2009. Studies on the effect of concentration of a selfinhibitory substrate on biofilm reaction rate under co-diffusion and counter-diffusion configurations. *Journal of Membrane Science*, v. 335, pp. 76–82.

TERADA, A., LACKNER, S., TSUNEDA, S., AND SMETS, B.F., 2007. Redox-stratification controlled biofilm (ReSCoBi) for completely autotrophic nitrogen removal: the effect of co- versus counter-diffusion on reactor performance. *Biotechnology and Bioengineering*. v. 97, pp. 40–51.

TERADA, A., HIBIYA, K., NAGAI, J., TSUNEDA, S., AND HIRATA, A., 2003. Nitrogen removal characteristics and biofilm analysis of a membrane-aerated biofilm reactor applicable to high-strength nitrogenous wastewater treatment. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 95, pp. 170–178.

TERADA, A., KAKU, S., MATSUMOTO, S. AND TSUNEDA, S., 2006A. Rapid autohydrogenotrophic denitrification by a membrane biofilm reactor equipped with a fibrous support around a gas-permeable membrane. *Biochemical Engineering Journal*, ,31(1), pp. 84-91.

TERADA, A., YAMAMOTO, T., IGARASHI, R., TSUNEDA, S. AND HIRATA, A., 2006B. Feasibility of a membrane-aerated biofilm reactor to achieve controllable nitrification, *Biochemical Engineering Journal*, 28(2), pp. 123-130.

TERADA, A., YUASA, A., KUSHIMOTO, T., TSUNEDA, S., KATAKAI, A. AND TAMADA, M., 2006c. Bacterial adhesion to and viability on positively charged polymer surfaces. *Microbiology*, v. 152(12), pp. 3575-3583.

TILCHE, A., MALASPINA, F., PICCININI, S., & STANTE, L., 1991. High-rate anaerobic treatment of whey in a two-phase anaerobic reactor. *Water Science and Technology*, 24(8), pp. 241-254.

VAN ROMPU, J., VERSTRAETE, W., & VAN IMPE, J., 1990. Modelling and operation of anaerobic polyurethane reactors. *Water Science and Technology*, v.22(9), pp. 135-144.

WALTER, B., HAASE, C. AND RÄBIGER, N., 2005. Combined nitrification/denitrification in a membrane reactor. *Water Research*, 39(13), pp.2781-2788.

WANG, R., TERADA, A., LACKNER, S., SMETS, B.F., HENZE, M., XIA, S., AND ZHAO, J., 2009. Nitritation performance and biofilm development of co- and counter-diffusion biofilm reactors: modeling and experimental comparison. *Water Research*, 43, pp. 2699–2709.

WANG, AB XU ZENG, AB YANAN WANG, AB TONG YUC AND ZBIGNIEW LEWANDOWSKID , 2019. Two-step startup improves pollutant removal in membrane-aerated biofilm reactors treating high- strength nitrogenous wastewater.

XAVIER, J. B.; PICIOREANU, C.; ALMEIDA, J. S.; VANLOOSDRECHT, M.C.M, 2003. Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes, *Biomatemática – Modelação da estrutura de Biofilmes*. Boletim de Biotecnologia, n. 76, pp. 2-13.

ZHANG, L., ZHANG, S., XU, F., & SUN, Y., 2016. Advances in simultaneous nitrification and denitrification in biofilm reactors: Mechanisms and influencing factors. *Bioresource Technology*, 221, pp. 645-656.