



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo

TAÍNA MARTINS MAGALHÃES

**AVALIAÇÃO DA DESNITRIFICAÇÃO EM FILTRO
ANAERÓBIO E REATOR UASB**

CAMPINAS

2017

TAÍNA MARTINS MAGALHÃES

**AVALIAÇÃO DA DESNITRIFICAÇÃO EM FILTRO
ANAERÓBIO E REATOR UASB**

Dissertação de Mestrado apresentada a Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp, para obtenção do título de Mestra em Engenharia Civil, na área de Saneamento e Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Luiz Tonetti

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA TAÍNA MARTINS MAGALHÃES E ORIENTADA PELO PROF. DR. ADRIANO LUIZ TONETTI.

ASSINATURA DO ORIENTADOR



CAMPINAS

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): FAPESP, 2015/08751-0

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2107-5303>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

M27a Magalhães, Taína Martins, 1990-
Avaliação da desnitrificação em filtro anaeróbio e reator UASB / Taína
Martins Magalhães. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

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

1. Remoção de nitrogênio. 2. Tratamento anaeróbio. 3. Desnitrificação. I.
Tonetti, Adriano Luiz, 1973-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Evaluation of the denitrification on anaerobic filter and UASB
reactor

Palavras-chave em inglês:

Nitrogen removal

Anaerobic treatment

Denitrification

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestra em Engenharia Civil

Banca examinadora:

Adriano Luiz Tonetti [Orientador]

Marcelo Zaiat

João Paulo Bassin

Data de defesa: 17-03-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil

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

**AVALIAÇÃO DA DESNITRIFICAÇÃO EM FILTRO ANAERÓBIO E
REATOR UASB**

Taína Martins Magalhães

Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:

**Prof. Dr. Adriano Luiz Tonetti
Presidente e Orientador/FEC/UNICAMP**

**Prof. Dr. Marcelo Zaiat
EESC/USP**

**Prof. Dr. João Paulo Bassin
COPPE/UFRJ**

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se
no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 17 de Março de 2017

Aos amigos

Ao amor

À saudade!

AGRADECIMENTOS

À Unicamp, minha segunda casa há 8 anos, a qual me proporcionou muitas mudanças, aprendizados, desafios e alegrias.

Ao professor Adriano Luiz Tonetti, pela parceria há 3 anos, pela orientação e confiança depositada.

Ao meu pai Paulo e à minha irmã Tati, sempre dispostos a ajudar em tudo. À minha mãe Nora, estrelinha no céu que me guia pelos caminhos.

Ao Jota, pelos melhores momentos que passamos juntos.

Aos eternos amigos de MG, Tairony, Gustavo, Mayara, Ingrid. A distância é apenas um detalhe dessa amizade incrível.

À minha prima Ariana, pelas horas falando ao telefone que sempre me deixa feliz.

À família do Convento, cuja convivência me ensinou mais que qualquer aula: Gabi, Nana, Talitinha, Mariela, Deise, Isa, Ju, Anila, Babi, MaFer, Marcela, Nati, Ana. Agradecimento especial para Nath, Lari, Joana, Amanda, Tamara e Celia.

À família da Pós, sobretudo pela amizade: Noely, Gabi, Raul, Francisco, Danilo, Murilo, Isabel.

Aos funcionários do LabSan: Daniel, Fernando e Thiago, pelo apoio na pesquisa e ajuda sempre que precisei.

Aos bolsistas que auxiliaram na realização do trabalho: Bruno, Alexandre, Claudio e Igor.

À Secretaria de Pós Graduação da FEC, pelo suporte sempre que solicitado.

Aos professores componentes da banca de qualificação e defesa: Marcelo Zaiat, Edson Aparecido Abdul Nour, João Paulo Bassin.

Ao CNPq, pela bolsa inicial para o desenvolvimento da pesquisa.

À FAPESP, pelo financiamento do projeto (processo nº 2015/08751-0) e concessão da bolsa.

À todos, muito obrigada!

*Além da Terra, além do Céu,
no trampolim do sem-fim das estrelas,
no rastro dos astros,
na magnólia das nebulosas.
Além, muito além do sistema solar,
até onde alcançam o pensamento e o coração,
vamos!*

Carlos Drummond de Andrade

RESUMO

O nitrogênio é um elemento essencial para o crescimento de organismos, porém, quando em excesso no meio aquático, pode causar eutrofização do meio, mortandade de peixes e na forma de íons nitrato, pode ser responsável por provocar a meta-hemoglobinemia. A desnitrificação é uma alternativa para remoção de nitrato presente em efluentes. Sendo assim, nessa pesquisa, reatores do tipo filtro anaeróbio (FA) e reator UASB em escala de bancada operando com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 12 h foram alimentados com efluente sintético enriquecido com nitrogênio na forma de nitrato (N-NO_3^-) nas concentrações de 0,0; 25,0; 50,0; 75,0 e 100,0 $\text{mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ (etapas 2 a 6) de forma a comparar a eficiência do processo de desnitrificação entre eles. Além disso, foram avaliadas as características hidrodinâmicas dos reatores em cada situação estudada, o biogás produzido e alterações no lodo de cada reator. Durante as etapas 2 a 5, ambos os reatores apresentaram desnitrificação completa apesar da remoção de $85,8 \pm 3,6$ % de DQO no FA ser significativamente maior que a remoção de $75,1 \pm 5,1$ % no UASB. Durante a etapa 6, com aplicação de 100,0 $\text{mg N-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ e relação DQO/ N-NO_3^- igual a 4,4, o processo de desnitrificação foi incompleto em ambos os reatores, sendo que o FA apresentou-se melhor eficiência, com remoção de N-NO_3^- de $87,9 \pm 5,2$ % contra $83,3 \pm 4,5$ % no UASB. Com relação ao biogás produzido, durante a etapa 2, obteve-se o biogás tipicamente produzido pela digestão anaeróbia, com concentrações de CH_4 próximas de 70% e de CO_2 próximas de 13% em ambos os reatores. Já durante a etapa 6, o composto predominante foi o N_2 , correspondendo a mais de 85% da composição do biogás no FA e UASB, reduzindo assim seu potencial energético. O perfil hidrodinâmico do FA não foi significativamente modificado durante as etapas de desnitrificação, já no UASB, observou-se aumento do comportamento de mistura no decorrer das etapas de operação, devido à produção do biogás e ao crescimento disperso da biomassa. Os ensaios desnitrificantes realizados com o lodo dos reatores ao final da etapa 6 indicaram que a biomassa do UASB apresentou maior potencial de consumo de N-NO_3^- comparada ao lodo suspenso do FA. Entretanto, no FA há uma importante contribuição dos micro-organismos no biofilme aderido ao meio suporte, os quais foram um dos responsáveis por garantir a melhor eficiência do processo de desnitrificação nesse reator.

Palavras-chave: remoção de nitrogênio; filtro anaeróbio; desnitrificação; UASB, biogás.

ABSTRACT

Nitrogen is an essential element for growing organisms, however, in case of excess into aquatic environment, nitrogen compounds can cause eutrophication of the environment as well as fish mortality and, nitrogen as nitrate can lead to methemoglobinemia. Denitrification remains an alternative for the removal of this compound. Thus, in this research, anaerobic filter (AF) filled with synthetic material and UASB reactor, both in lab-scale operating with the hydraulic retention time (HRT) of 12 h were fed with synthetic effluent enriched with nitrate at concentrations 0.0, 25.0, 50.0, 75.0 and 100.0 mg N-NO₃⁻ L⁻¹ (stage 2 to 6) to compare nitrogen removal efficiency between both reactors. Moreover, hydrodynamic characteristics of the reactors, biogas production and the changes in the sludge of each reactor were evaluated in each stage studied. During stages 2 to 5, both reactors showed complete denitrification despite the COD removal of 85.8 ± 3.6% in AF significantly greater than COD removal of 75.1 ± 5.1% in UASB. During step 6, with the application of 100.0 mg N-NO₃⁻ L⁻¹ and COD/N-NO₃⁻ ratio equal to 4.4, the denitrification process was incomplete in both reactors. AF presented better efficiency, with N-NO₃⁻ removal of 87.9 ± 5.2% versus 83.3 ± 4.5% in UASB. Regarding the biogas produced during stage 2, it was produced a typical anaerobic digestion biogas with CH₄ concentrations close to 70% and CO₂ concentration close to 13% in both reactors. However, during stage 6 the predominant composition was N₂, corresponding to more than 85% of the biogas composition in AF and UASB, thus reducing its energy potential. The AF hydrodynamic profile was not significantly modified during the denitrification stages. At the UASB, it was observed an increase in the mixing behavior along stages due to the biogas production and the dispersed growth of the biomass. The denitrifying experiments performed with the stage 6 reactor sludge indicated that suspended UASB biomass had a higher potential for N-NO₃⁻ removal compared to suspended sludge of AF. Nevertheless, there is an important contribution of the microorganisms in the biofilm attached to the support medium in AF, which have been responsible for ensuring a better efficiency of the denitrification process in this reactor.

Keywords: nitrogen removal; anaerobic filter; denitrification; UASB; biogas

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ciclo do nitrogênio	22
Figura 2 - Eficiências de desnitrificação obtidas por Chang et al (2004).....	30
Figura 3 - Taxa de desnitrificação em função da temperatura	32
Figura 4 - Perfil do nitrato e nitrito ao longo do filtro anaeróbio.....	35
Figura 5 - Perfil de N-NO_3^- e N-NO_2^- ao longo da altura do filtro anaeróbio	36
Figura 6 - Composição do biogás em reator contínuo de manta de lodo com remoção de formaldeído e ureia: nitrogênio ($\diamond$), dióxido de carbono ($\square$) e metano (x).....	45
Figura 7 - Emissão dos gases de efeito estufa de uma estação de tratamento de água para reúso.....	48
Figura 8 - Porcentagem de metano recuperado em biogás e perdido no efluente, em reatores UASB	49
Figura 9 - Microrganismos relacionados com enzimas redutases participantes do processo de desnitrificação	50
Figura 10 - Diversidade microbiológica da comunidade desnitrificante.....	51
Figura 11 - Composição da comunidade de bactérias desnitrificantes ao longo da profundidade do filtro e nos diferentes períodos	53
Figura 12 - Distribuição dos filos do domínio Bactéria ao longo do perfil do reator	54
Figura 13 - Distribuição de ordem do domínio Archaea ao longo do perfil do reator	54
Figura 14 - Esquema da montagem experimental	55
Figura 15 - Esquema dos reatores UASB (I) e FA (II). Dimensões dadas em mm. A: Entrada de efluente; B: Coleta na altura 266 mm (U1 e F1); C: Coleta na altura 532 mm (U2 e F2); D: Coleta na altura de 800 mm (U3 e F3); E: Coleta de gás prevista; F: Compartimento para manutenção da temperatura	56
Figura 16 - Meio suporte do filtro anaeróbio	57
Figura 17 - Detalhes construtivos dos reatores. A: Reator UASB à esquerda, vista de fora do compartimento para manutenção da temperatura e FA à direita, vista do reator. Detalhe dos pontos de coleta intermediários e dos módulos construtivos do reator. B: Detalhe do compartimento para banho de	

manutenção da temperatura. C: Selo hídrico para impedir a saída do biogás.	
D: Detalhe do ponto de coleta intermediário nos reatores.....	58
Figura 18 – Resumo das etapas do projeto	63
Figura 19 – Sistema separador para coleta do biogás.....	67
Figura 20 - Esquema da montagem do ensaio cinético desnitrificante com lodo suspenso	78
Figura 21 – Reatores preparados para o ensaio cinético desnitrificante com lodo suspenso.....	78
Figura 22 - Peças de meio suporte inoculadas nos frascos reatores do ensaio cinético. A: Altura 1, B: Altura 2 e C: Altura 3	79
Figura 23 - Esquema da montagem do ensaio cinético desnitrificante com meio suporte.....	80
Figura 24 - Reatores após o ensaio cinético desnitrificante com meio suporte.....	80
Figura 25 – Ensaios hidrodinâmicos realizados para o FA	83
Figura 26 - Ensaios hidrodinâmicos realizados para o UASB	83
Figura 27 – Dados experimentais e modelos aplicados aos ensaios hidrodinâmicos do FA	91
Figura 28 - Dados experimentais e modelos aplicados aos ensaios hidrodinâmicos do UASB.....	92
Figura 29 – Concentração de N-NO_3^- (mgL^{-1}) no FA nas etapas 5 e 6	98
Figura 30 - Concentração de N-NO_3^- (mgL^{-1}) no UASB nas etapas 5 e 6	98
Figura 31 – Remoção (%) de N-NO_3^- nos reatores FA e UASB na etapa 6.....	99
Figura 32 - Concentração de N-NO_2^- (mgL^{-1}) no FA e UASB na etapa 6	101
Figura 33 – Concentração de N-NO_3^- e de N-NO_2^- (mgL^{-1}) ao longo da altura dos reatores.....	102
Figura 34 – Concentração de N-NH_3 (mgL^{-1}) na entrada e saída dos reatores.....	103
Figura 35 – Concentração de N-NTK (mgL^{-1}) na entrada e saída dos reatores	105
Figura 36 – Concentração (mgL^{-1}) e remoção (%) de NT ao longo das etapas	107
Figura 37 – DQO (mgL^{-1}) na entrada e saída dos reatores.....	110
Figura 38 - Concentração de COD (mgL^{-1}) na entrada e saída dos reatores	110
Figura 39 – Concentração (mgL^{-1}) e remoção (%) de DQO ao longo da altura dos reatores.....	111

Figura 40 – Concentração (mgL^{-1}) e remoção (%) de COD ao longo da altura dos reatores.....	113
Figura 41 – Remoção de DQO e TOC (%) na saída dos reatores	114
Figura 42 – Relação $\text{DQO}/\text{N-NO}_3^-$ durante as etapas de desnitrificação	118
Figura 43 – pH de entrada e saída dos reatores	120
Figura 44 – AT e AP ($\text{mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$) de entrada e saída dos reatores	121
Figura 45 – Parâmetros medidos ao final das etapas de operação – A: Turbidez (uT), B: Condutividade (μS), C: Cor aparente (uC) e D: Cor verdadeira (uC).....	125
Figura 46 - Sólidos arrastados pelo UASB - A: detalhe do sólido no selo hídrico e B: sólido recuperado.....	126
Figura 47 - Composição do biogás [% (v/v)] em termos de N_2 , CH_4 e CO_2 para o FA.....	128
Figura 48 - Concentração do biogás [% (v/v)] em termos de N_2 , CH_4 e CO_2 para o UASB.....	129
Figura 49 – Visualização do lodo dos reatores – A: lodo inoculado; B e D: Lodo do FA ao final da etapa 6; C e E: Lodo do UASB ao final da etapa 6	137
Figura 50 – Lodo dos reatores FA e UASB coletados ao final das etapas de operação.....	138
Figura 51 – Imagens no microscópio com aumento de 100x do lodo dos reatores ao final da etapa 6 – A: Lodo do FA e B: Lodo do UASB.....	139
Figura 52 – Distribuição do tamanho de partícula ao longo das etapas	140
Figura 53 - Comparação da distribuição do tamanho de partícula entre FA e UASB	141
Figura 54 - Análise de similaridade baseada nos perfis de DGGE para o domínio Bacteria. A: Foto do DGGE com todas as amostras e B: Análise de cluster das amostras de lodo da etapa 2 e 5 de ambos os reatores, em triplicata	145
Figura 55 – Perfis de desnitrificação obtidos no ensaio desnitrificante com lodo do FA e UASB, ajustado ao modelo cinético de primeira ordem	147
Figura 56 - Perfis de desnitrificação obtidos no ensaio desnitrificante com biofilme aderido em diferentes alturas do FA, ajustado ao modelo cinético de primeira ordem.....	149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Inibidores do processo de desnitrificação	33
Tabela 2 - Estudos da desnitrificação em filtros anaeróbios	34
Tabela 3 - Estudos da desnitrificação em reatores UASB.....	38
Tabela 4 - Parâmetros obtidos pelas curvas de DTR (LEVENSPIEL, 1999)	41
Tabela 5 - Propriedades do meio suporte	57
Tabela 6 - Análises do lodo	59
Tabela 7 - Composição da água residuária sintética (Torres, 1992; Borges, 2003)	61
Tabela 8 – Adição de KNO_3 para concentração de N-NO_3^- desejada (mgL^{-1}).....	62
Tabela 9 – Número de amostras para análise do efluente e dias de operação	64
Tabela 10 - Análises das amostras líquidas	65
Tabela 11 – Número de amostras e período de coleta em cada etapa	68
Tabela 12 – Condições do espectrofotômetro de absorção atômica para análise de Li	69
Tabela 13 – Parâmetros e equação dos modelos teóricos uniparamétricos	73
Tabela 14 - Composição do tampão PBS	75
Tabela 15 – Correlação de Pearson (r) entre os ensaios hidrodinâmicos do FA	84
Tabela 16 - Correlação de Pearson (r) entre os ensaios hidrodinâmicos do UASB	85
Tabela 17 – Parâmetros dos ensaios hidrodinâmicos para o FA	86
Tabela 18 – Parâmetros dos ensaios hidrodinâmicos para o UASB	87
Tabela 19 – Parâmetros e coeficiente de determinação (R^2) para os modelos ajustados	90
Tabela 20 - Caracterização do inóculo dos reatores UASB e FA	95
Tabela 21 – Média da temperatura dos reatores para todas as etapas	96
Tabela 22 – Perfil da concentração de N-NO_3^- (mgL^{-1}) nos reatores	97
Tabela 23 – Concentração de N-NH_3 (mgL^{-1}) ao longo da altura dos reatores.....	106
Tabela 24 – Concentração de N-NTK (mgL^{-1}) ao longo da altura dos reatores.....	106
Tabela 25 – DQO teórica para conversão de $1,0 \text{ mgN-NO}_3^-$ e DQO total removida	117
Tabela 26 – Valores teóricos e reais de AT ($\text{mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$) produzidos pelo FA e UASB....	123
Tabela 27 – Relação AI/AP para o FA e UASB.....	124

Tabela 28 – Concentração e ST, SST e SSV (mgL^{-1}) na saída dos reatores na etapa 2 e 6 ...	127
Tabela 29 – Média da concentração do biogás [% (v/v)] em termos de N_2 , CH_4 e CO_2 para o FA e UASB ao longo das etapas.....	130
Tabela 30 – Estimativa da DQO utilizada para a desnitrificação (DQO_{desn}) e para a metanogênese (DQO_{met})	133
Tabela 31 – Estimativa de produção de N_2 e CH_4 ao longo das etapas.....	135
Tabela 32 – Média teórica da concentração do biogás [% (v/v)] em termos de N_2 , CH_4 e CO_2 para o FA e UASB ao longo das etapas.....	136
Tabela 33 – Correlação de Pearson (r) da distribuição do tamanho de partícula da etapa 2 com as demais etapas.....	140
Tabela 34 – Correlação de Pearson da distribuição de tamanho de partícula entre reatores.....	142
Tabela 35 – Diâmetros $D_{4,3}$, D_{10} , D_{50} e D_{90} (μm) do FA e UASB ao longo das etapas.	142
Tabela 36 – Constante de primeira ordem (k) e constante específica (k^*) de utilização do N-NO_3^- e DQO para os ensaios do FA e UASB.....	148
Tabela 37 – Constante de primeira ordem (k) e constante específica (k^*) de utilização do N-NO_3^- e DQO para os ensaios ao longo da altura do FA	150

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	8
LISTA DE TABELAS	11
SUMÁRIO.....	13
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	18
2. OBJETIVOS.....	21
2.1. Objetivos Específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Processos para remoção de nitrogênio.....	22
3.2. Desnitrificação convencional	24
3.2.1. Fatores que afetam o processo de desnitrificação	25
3.2.1.1. Oxigênio Dissolvido	25
3.2.1.2. Relação Carbono:Nitrogênio - C/N.....	27
3.2.1.3. pH e Alcalinidade.....	30
3.2.1.4. Temperatura	31
3.2.1.5. Substâncias inibitórias.....	32
3.2.2. Sistemas de tratamento e desnitrificação	33
3.2.2.1. Filtros anaeróbios	33
3.2.2.2. Reatores UASB	38
3.3. Hidrodinâmica dos reatores	40
3.4. Biogás no processo de desnitrificação.....	44
3.5. Diversidade biológica no processo de desnitrificação.....	49
4. METODOLOGIA.....	55
4.1. Aspectos construtivos	55
4.1.1. Sistema operacional	55

4.1.2.	Reatores.....	56
4.2.	Inóculo	59
4.3.	Efluente sintético	60
4.4.	Aspectos operacionais	62
4.5.	Coleta e análise do efluente	64
4.5.1.	Avaliação dos resultados do efluente.....	66
4.6.	Análise do biogás	66
4.6.1.	Avaliação dos resultados do biogás	68
4.7.	Ensaio hidrodinâmico.....	68
4.7.1.	Parâmetros dos ensaios hidrodinâmicos	69
4.7.2.	Modelos teóricos uniparamétricos	72
4.8.	Caracterização do lodo	74
4.8.1.	Caracterização visual	74
4.8.2.	Distribuição do tamanho de partícula	74
4.8.3.	Análise microbiológica	75
4.9.	Ensaio cinético desnitrificante.....	76
4.9.1.	Ensaio com lodo suspenso.....	77
4.9.2.	Ensaio com biofilme aderido.....	78
4.9.3.	Avaliação dos resultados dos ensaios desnitrificantes.....	81
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
5.1.	Ensaio hidrodinâmico.....	82
5.1.1.	Parâmetros dos ensaios	82
5.1.2.	Modelos teóricos uniparamétricos	89
5.2.	Caracterização do inóculo	95
5.3.	Avaliação dos parâmetros do efluente.....	96
5.3.1.	Temperatura	96
5.3.2.	Série de Nitrogênio	97
5.3.3.	DQO e COD.....	109
5.3.4.	Relação DQO/N-NO ₃ ⁻	118

5.3.5.	pH, AP, AT	120
5.3.6.	Turbidez, Condutividade, Cor Aparente e Cor Verdadeira	124
5.3.7.	Série de Sólidos.....	126
5.4.	Biogás	128
5.5.	Caracterização do lodo	137
5.5.1.	Caracterização visual	137
5.5.2.	Distribuição do tamanho de partícula	140
5.5.3.	Análise microbiológica	144
5.6.	Ensaio desnitrificante	146
6.	CONCLUSÕES.....	152
7.	RECOMENDAÇÕES.....	154
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O Brasil vem se consolidando no tratamento anaeróbio de esgoto doméstico. Na região de Campinas (São Paulo), dentre as 24 unidades em operação pela companhia de saneamento local (SANASA), 6 delas utilizam o reator UASB em uma das etapas de tratamento e 5 utilizam filtros anaeróbios (SANASA, 2015). Da mesma forma, nos estados de Minas Gerais e Paraná, a COPASA e a SANEPAR possuem diversas estações de tratamento que utilizam em pelo menos uma das etapas a tecnologia anaeróbia, incluindo a ETE Onça e Atuba Sul, as maiores estações de tratamento em Belo Horizonte e Curitiba, respectivamente (COPASA, 2015; SANEPAR, 2015). Isso exemplifica o investimento do país nesse tipo de tratamento, contribuindo para o surgimento de mais pesquisas relacionadas a ele.

Segundo Noyola et al (2012), a tecnologia anaeróbia via UASB é a terceira mais utilizada na análise de 2734 plantas municipais em seis países da América Latina e Caribe. No Brasil, é a segunda tecnologia mais utilizada, correspondendo a aproximadamente 30% das plantas estudadas. Além disso, o tratamento anaeróbio vem ganhando importância em aplicações industriais, como parte do tratamento de efluente de cervejarias, destilarias, indústrias químicas e de alimentos, bem como efluente doméstico em todo o mundo (FANG, 2010; ERSAHIN et al, 2011). Ressaltam-se ainda vantagens como aumento da eficiência de remoção de DQO e menores investimentos e custos operacionais quando a tecnologia anaeróbia é acoplada ao tratamento aeróbio (CHAN et al, 2009).

Apesar das constantes pesquisas em tratamentos anaeróbios, o tratamento realizado na prática no Brasil ainda é baseado, em geral, somente na remoção da matéria orgânica e pouco avanço é realizado em tratamentos para remoção de nutrientes além dos níveis exigidos pela legislação. Além disso, algumas atividades industriais são responsáveis por produzir efluentes com alta carga de nutrientes na forma nitrogenada, como efluentes petroquímicos (SANTAELLA et al, 2009), indústria frigorífica (USEPA, 2002), efluentes de curtumes (SOUZA, 2007), da parbolização do arroz (FARIA, 2006). A remoção somente da matéria orgânica, portanto, já não é mais suficiente para garantir o tratamento de tais águas residuárias.

A legislação brasileira define pelas resoluções CONAMA 357 (2005) e CONAMA 430 (2011) os padrões de lançamento de efluentes em corpos receptores, limitando a

concentração de nitrogênio amoniacal total ao valor de $20,0 \text{ mgL}^{-1}$, mas este limite não contempla lançamento de esgotos sanitários. Além disso, não há exigências com relação à concentração de nitrogênio na forma de nitrato (N-NO_3^-) e de nitrito (N-NO_2^-) para o lançamento do efluente, apenas há o limite de concentração de $10,0 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ e de $1,0 \text{ mg N-NO}_2^- \text{ L}^{-1}$ nos corpos de água doce classes 1 a 4.

Entretanto, é necessário preocupar-se também com os níveis de nitrato e nitrito no lançamento de efluentes em corpos d'água. Na Europa, o requisito para descarga de estações de tratamento de águas residuais em zonas sujeitas a eutrofização é definido como $15,0 \text{ mgL}^{-1}$ para um equivalente de população (e.p) de 100.000 e $10,0 \text{ mgL}^{-1}$ para e.p superior, considerando a concentração de nitrogênio total (EU, 1991). Nos Estados Unidos, concentrações iguais ou menores que $3,0 \text{ mgL}^{-1}$ de nitrogênio total estão se tornando cada vez mais comum (USEPA, 2009).

O consumo de águas ricas em nitrato pode ocasionar a meta-hemoglobinemia, doença conhecida como síndrome do bebê azul, problemas estomacais em adultos e até mesmo câncer (USEPA, 2009). Além disso, o nitrogênio pode levar à eutrofização dos corpos hídricos, causando a floração excessiva de organismos fitoplanctônicos. Essa floração representa um sério problema para estações de tratamento de água, pois podem causar perda de carga nos filtros e alteração no odor e sabor da água tratada (CETESB, 2013). Além disso, a cortina de algas formada diminui a oxigenação do meio, uma vez que impede a passagem de luz e diminui a fotossíntese pelas plantas do fundo do corpo d'água, causando assim alterações de pH, mortandade de peixes e outros organismos.

A preocupação aumenta sabendo-se que o processo de eutrofização está diretamente relacionado com a densidade populacional da região. Prado e Novo (2006) realizaram uma análise espaço-temporal da relação do estado trófico do reservatório de Barra Bonita (SP) e concluíram que a degradação da qualidade da água se deve às alterações no uso e cobertura da terra e ao aumento populacional, que vem ocorrendo na região de Campinas (IBGE, 2010).

Nesse contexto, ressalta-se que as agências ambientais tendem a restringir a concentração dos compostos nitrogenados aceitáveis nos corpos hídricos, demandando o uso de processos desnitrificantes para sua remoção do meio líquido. Levando em conta o avanço da aplicação de reatores anaeróbios no Brasil, faz-se então necessário aprimorar o estudo da desnitrificação neste tipo de processo de tratamento.

A avaliação da desnitrificação em reatores do tipo Filtro Anaeróbio (FA) foi realizada de diferentes formas por autores como Polprasert e Park (1986), Silva et al (2015) bem como em reatores UASB por autores como Hendriksen e Ahring (1996) e Zhao et al (2015). Considerando o processo realizado por Silva et al (2015), a técnica empregada consistiu em realizar a combinação do efluente nitrificado em filtro de areia com o esgoto bruto em diferentes proporções antes da entrada do filtro anaeróbio desnitrificante.

Essa é uma técnica comumente empregada, uma vez que o efluente bruto atua com o fornecimento da fonte externa de carbono devido sua alta carga de matéria orgânica. Outras fontes exógenas de carbono como o acetato, metanol etanol, glicose podem ser utilizadas para possibilitar o processo da desnitrificação, em diferentes reatores.

Apesar de pesquisas sobre o processo de desnitrificação datarem mais de 25 anos, a comparação da eficiência de remoção do nitrogênio entre os reatores filtro anaeróbio e UASB operados sob as mesmas condições ainda não foi avaliada.

Sendo assim, o presente trabalho visou comparar os reatores do tipo filtro anaeróbio e UASB atuando na desnitrificação de meio sintético, simulando a recirculação de efluente nitrificado para reator anaeróbio em tratamento secundário. Além da avaliação da remoção dos compostos nitrogenados a pesquisa também buscou compreender possíveis interferências nas características hidrodinâmicas dos reatores, nas características dos lodos existentes e na qualidade do biogás produzido devido ao processo de desnitrificação.

As hipóteses do estudo foram:

- Maior eficiência de desnitrificação do Filtro Anaeróbio com relação ao reator UASB, devido ao maior tempo de retenção celular no interior desse reator;
- Diferentes composições do biogás produzido devido às diferentes concentrações de N-NO_3^- no afluente;
- Alteração do perfil hidrodinâmico dos reatores devido ao biogás formado no processo de desnitrificação;
- Alteração da composição da biomassa dos reatores devido ao processo de desnitrificação.

2. OBJETIVOS

Avaliar a desnitrificação em filtro anaeróbio e reator UASB alimentados com efluente sintético enriquecido com distintas concentrações de N-NO_3^- : 0,0; 25,0; 50,0; 75,0 e 100,0 mgL^{-1} , simulando a recirculação de efluente nitrificado com diferentes concentrações de nitrato em reator anaeróbio em tratamento secundário.

2.1. Objetivos Específicos

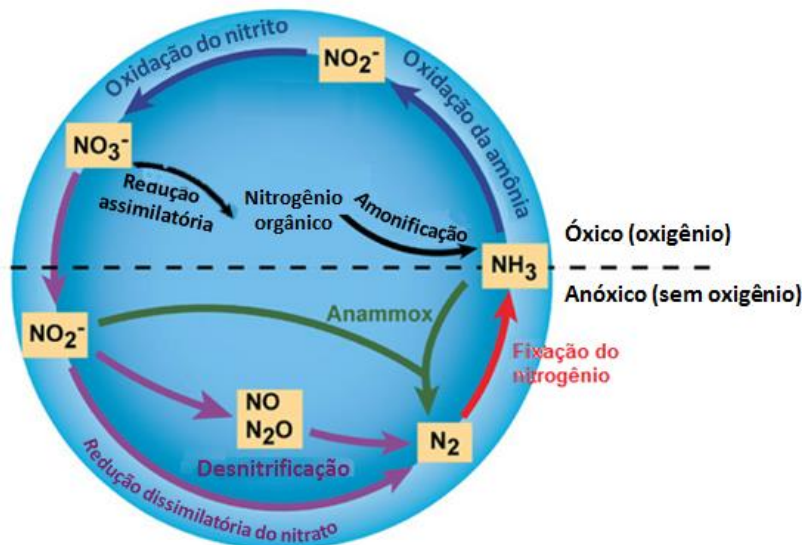
- Avaliar o perfil de desnitrificação ao longo da altura dos reatores;
- Avaliar a composição do biogás produzido pelos reatores em termos de: metano, gás carbônico e óxido nitroso por meio de análise em cromatografia gasosa;
- Avaliar o comportamento hidrodinâmico de cada reator após a operação com distintas concentrações de N-NO_3^- ;
- Avaliar o lodo suspenso na base dos reatores ao longo das etapas, em termos de distribuição do tamanho de partícula e microbiológicos pela técnica de Eletroforese em Gel de Gradiente Desnaturante (DGGE);
- Avaliação da cinética de remoção de N-NO_3^- e DQO da biomassa formada nos reatores.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Processos para remoção de nitrogênio

Um dos meios para obter a remoção dos compostos nitrogenados seria a nitrificação seguida pela redução biológica do nitrato produzido para nitrogênio gasoso, conhecida como desnitrificação. A nitrificação apenas muda o estado de oxidação do nitrogênio disposto no corpo hídrico, mas não reduz sua quantidade. Sendo assim, o problema da eutrofização não é aliviado, porque para isso existe a necessidade de diminuir a disponibilidade deste composto no meio aquático (METCALF e EDDY, 2003). Um meio para alcançar tal objetivo seria sua disposição na atmosfera na forma gasosa por meio da desnitrificação, descrito como redução dissimilatória (Figura 1).

Figura 1 - Ciclo do nitrogênio



Fonte: Adaptado de Bernhard (2010)

A redução química do nitrato dá-se, portanto, por meio assimilatório ou dissimilatório, como descrito pela Figura 1. No caso assimilatório, o nitrato é transformado em formas de nitrogênio capazes de serem utilizadas na síntese celular. Já a redução dissimilatória ocorre quando o nitrato ou nitrito são utilizados como receptor de elétrons no caso da oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos doadores de elétrons. Nesse caso, ocorre a desnitrificação

convencional (METCALF e EDDY, 2003). Além do processo tradicional de remoção do nitrogênio, novos métodos vêm sendo estudados e aprimorados, como o NDS, ANAMMOX, SHARON, CANON, OLAND e NO_x.

O processo de Nitrificação e Desnitrificação Simultânea (NDS) ocorre com a oxidação do nitrogênio amoniacal em condições aeróbias e redução química dos compostos de nitrogênio a elementos gasosos em um mesmo reator. Apesar da condição geral de aeração dentro do reator, há formação de regiões com pouco oxigênio dissolvido, especialmente próximo ao centro do biofilme formado em reatores com meio suporte. Essa condição permite o desenvolvimento de bactérias nitrificantes e desnitrificantes no mesmo compartimento e pode reduzir o consumo de fonte externa de carbono em até 40% comparado com a desnitrificação convencional via nitrato (ZENG et al, 2003).

No processo ANAMMOX (*Anaerobic Ammonium Oxidation*) os microrganismos são capazes de produzir energia a partir do consumo de amônia, na ausência de oxigênio, convertendo o nitrogênio amoniacal a nitrogênio gasoso com o nitrito atuando como receptor de elétron, sob condições anóxicas, como exemplificado pela Figura 1. Para que o processo ANAMMOX ocorra, portanto, é necessário a presença de nitrogênio nas formas amoniacal e nitrito (SCHEEREN et al, 2011).

O método SHARON (*Single reactor for High Ammonia Removal Over Nitrite*) consiste na oxidação parcial da amônia a nitrito, o que pode significar uma redução de consumo de energia pela diminuição do consumo de oxigênio que seria utilizado na transformação do nitrito a nitrato. Esse processo pode ser interessante para fornecimento de nitrito para bactérias ANAMMOX (AHN, 2006).

A tecnologia CANON (*Completely Autotrophic Nitrogen Removal*) une a nitrificação parcial e o processo ANAMMOX em um mesmo reator. A oxidação da amônia a nitrito é realizada por bactérias autotróficas que consomem oxigênio do meio, gerando condições anóxicas para a implantação das bactérias ANAMMOX (AHN, 2006).

O processo OLAND (*Oxygen limited autotrophic nitrification and denitrification*) ocorre quando o oxigênio é fornecido estequiometricamente para que a nitrificação ocorra até nitrito e, então, devido à escassez de aceptores de elétrons, o nitrito formado é consumido para oxidar o restante do amônio.

O processo NO_x, baseia-se no controle e estímulo da atividade de bactérias nitrificantes com a adição de óxidos de nitrogênio como, N₂O e NO, regulando o processo de nitrificação e desnitrificação simultâneo (AHN, 2006).

Apesar das vantagens dos processos alternativos, como economia de energia e fonte de carbono, muitos deles apresentam dificuldades operacionais e de manutenção do sistema, seja em pequena ou em grande escala. Para o processo ANAMMOX, por exemplo, o tempo de start-up pode ser muito longo além de o processo convencional ser mais rápido que o ANAMMOX (AHN, 2006). Já o método SHARON requer um controle de temperatura entre 35 e 40°C para controle da nitrificação parcial (HELLINGA et al, 1998).

Considerando esses aspectos e na possibilidade de maior simplicidade operacional em escala real, a desnitrificação convencional pode apresentar benefícios com relação aos processos alternativos. Ela pode ser implantada em sistemas anaeróbios já existentes considerando a possibilidade de recirculação do efluente após tratamento aeróbio para a unidade anaeróbia presente na estação de tratamento.

Nesse contexto, a desnitrificação convencional baseada na recirculação de efluente nitrificado para unidades anaeróbias apresentam a vantagem de possibilitar economias no processo, uma vez que não se faz necessário adicionar fonte de carbono exógena. A necessidade de carbono para o processo é fornecida pela própria matéria orgânica do efluente bruto.

3.2. Desnitrificação convencional

No processo da desnitrificação convencional, compostos oxidados de nitrogênio, como o nitrito e nitrato são convertidos em compostos mais reduzidos como óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N₂O) e nitrogênio gasoso (N₂). Nele, o primeiro passo é a conversão do nitrato em nitrito e o segundo é a conversão do nitrito nos produtos gasosos, como ilustrado na Equação 1 (METCALF e EDDY, 2003).



Equação 1

A desnitrificação é considerada como um processo anóxico, ou seja, ocorre em um meio em que há efetivamente ausência de oxigênio dissolvido, mas possui nitrato, nitrito ou ambos (METCALF e EDDY, 2003). Elétrons originados de material orgânico, compostos reduzidos de enxofre ou hidrogênio molecular são transferidos para compostos oxidados de nitrogênio ao invés do oxigênio, a fim de produzir energia para o metabolismo celular (CHEREMISINOFF, 1996). A matéria orgânica contida no efluente, portanto, desempenha o papel de redutor, o que pode gerar uma economia de fontes externas de carbono, como metanol e etanol, utilizados como fonte de elétrons.

As bactérias envolvidas na desnitrificação podem ser tanto heterotróficas quanto autotróficas e, em geral, são energeticamente mais eficientes que as nitrificantes, além de possuírem uma taxa de crescimento maior. Os organismos heterotróficos incluem os seguintes gêneros: *Acidovorax*, *Accumulibacter*, *Alicyclophilus*, *Azoarcus*, *Diaphorobacter*, *Dechloromonas*, *Flavobacterium*, *Hyphomicrobium*, *Methylophaga*, *Paracoccus*, *Pseudomonas*, *Thauera*, entre outros. Muitas delas são capazes de usar o oxigênio em meio aeróbio, mas na sua ausência reduzem o nitrato. Em reatores anaeróbios utilizados para o processo de desnitrificação foram reportadas bactérias dos filos *Actinobacteria*, *Firmicutes*, *Bacteroidetes*, *Chloroflexi*, *Proteobacteria* (FERNÁNDEZ et al, 2008; SHEN et al, 2013; LU et al, 2014).

Além da microbiota, outros fatores podem afetar a redução do nitrato como: a concentração de oxigênio dissolvido, temperatura, pH, idade do lodo e relação entre concentração de carbono orgânico e de nitrogênio (CHEREMISINOFF, 1996).

3.2.1. Fatores que afetam o processo de desnitrificação

3.2.1.1. Oxigênio Dissolvido

Metcalf e Eddy (2003) propuseram a Equação 2, relacionando a taxa de utilização de substrato com o nitrato como receptor de elétrons e com a concentração de oxigênio dissolvido.

$$r = -\left(\frac{kXS}{K_S + S}\right)\left(\frac{NO_3}{K_{S,NO_3} + NO_3}\right)\left(\frac{K'_0}{K'_0 + OD}\right) \quad \text{Equação 2}$$

r = taxa de utilização de substrato;

k = taxa específica de utilização de substrato máxima;

X = concentração de biomassa;

S = concentração de substrato;

K_S = constante de meia velocidade;

NO_3 = concentração de nitrato no meio;

K_{S,NO_3} = coeficiente de meia velocidade para reações limitadas por nitrato;

K'_0 = coeficiente de inibição pelo oxigênio dissolvido para reações limitadas pelo nitrato;

OD = oxigênio dissolvido no meio líquido.

De acordo com a Equação 2, a taxa de utilização do substrato é reduzida em caso de aumento da concentração de oxigênio dissolvido. Segundo Metcalf e Eddy (2003), assumindo $K'_0 = 0,1 \text{ mgL}^{-1}$, concentrações de oxigênio dissolvido de 0,1; 0,2 e 0,5 fariam a taxa de utilização de substrato ser reduzida a 50, 33 e 17% da taxa máxima, respectivamente. Porém há casos de operação com presença de oxigênio quando os processos de nitrificação e desnitrificação ocorrem simultaneamente.

Hocaoglu et al (2011) investigaram o efeito da baixa concentração no processo de nitrificação e desnitrificação simultâneos em um reator de membrana alimentado com efluente sanitário. O estudo envolveu a operação em três concentrações diferentes de oxigênio dissolvido, todas abaixo de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ e os autores concluíram que a faixa ideal de operação foi entre 0,15 e $0,35 \text{ mgL}^{-1}$ de OD para uma completa remoção do nitrogênio oxidado, considerando um Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de 21 h para o reator de membrana operando como reator de batelada sequencial.

Tonetti et al (2013) utilizaram um sistema simplificado composto por 4 filtros anaeróbios operados com TDH de 9h, seguidos de 4 filtros de areia ($50, 100, 150$ e $200 \text{ L.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$) e 4 filtros de pedra britada ($50 \text{ L.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$), os quais funcionaram como reatores desnitrificantes. Os valores de $N\text{-}NO_3$ efluentes do reator de desnitrificação foram de 21,4; 34,1; 50,8 e $51,7 \text{ mgL}^{-1}$ para valores afluentes respectivos de 57,1; 50,7; 56,5 e $45,2 \text{ mgL}^{-1}$. Apesar da ocorrência da desnitrificação em alguns casos, a baixa eficiência do processo foi atribuída à inadequação do ambiente quanto ao oxigênio dissolvido, cuja média apresentou

valores superiores a $4,0 \text{ mgL}^{-1}$ no efluente dos reatores, além das baixas concentrações de matéria orgânica que adentrou nos reatores.

Em contrapartida dos autores anteriores, Luo et al (2014) verificaram aumento da taxa de desnitrificação com aumento da aeração em reatores com meio suporte de polibutileno de succinato (PBS), os quais atuaram também como fonte externa de carbono. Os experimentos foram realizados em sistemas bateladas em escala de bancada, temperatura de 30°C , para três grupos de tratamento: aerado, baixa concentração de oxigênio dissolvido e meio anóxico. A eficiência de remoção de nitrato no grupo aerado alcançou 100% em 64 h dos experimentos, enquanto que para os outros dois grupos, após 96 h a remoção ainda não tinha ocorrido totalmente.

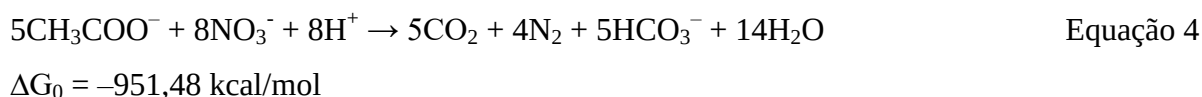
Segundo os autores, o processo de desnitrificação pode ter sido acelerado com a aeração devido a três razões principais: primeiro, algumas bactérias são capazes de utilizar tanto o oxigênio quanto o nitrato como receptores de elétrons. Segundo, pode existir uma heterogeneidade de microambientes no meio suporte, visto que, sendo a difusão pela superfície o principal mecanismo de transferência de massa do oxigênio, grandes zonas anóxicas podem existir sobre os poros do PBS. Terceiro, o ar e a turbulência da água podem facilitar a degradação do PBS e liberar o carbono para ser utilizado no processo da desnitrificação.

Apesar da importância do monitoramento desse parâmetro no processo da desnitrificação, ele não foi avaliado nessa pesquisa devido a limitações operacionais e construtivas dos reatores.

3.2.1.2. Relação Carbono:Nitrogênio - C/N

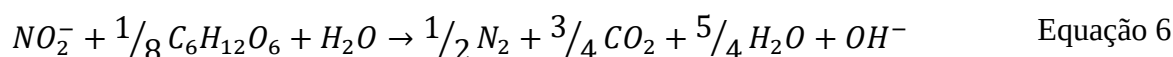
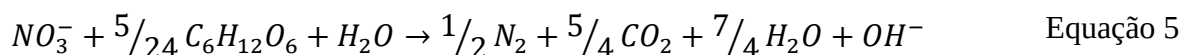
A taxa de desnitrificação é dependente da natureza e concentração da fonte de carbono, sendo que os doadores de elétrons típicos são: 1) a matéria orgânica solúvel presente na água residual; 2) a matéria orgânica solúvel produzida durante o decaimento endógeno celular e 3) uma fonte externa de carbono tal como metanol, etanol ou ácido acético (METCALF e EDDY, 2003). Segundo a USEPA (1993), apesar de vários compostos alternativos existirem, na prática apenas alguns são utilizados, como exemplo: o metanol, acetato e o próprio esgoto bruto. O metanol é capaz de oferecer altas taxas de desnitrificação, no entanto possui a desvantagem de ser inflamável.

Lee et al (2004) evidenciam que os valores mínimos de DQO requerido para o processo de desnitrificação variam de acordo com a fonte de carbono e com as condições de crescimento das bactérias. Os autores avaliaram a desnitrificação e metanogênese simultânea para diferentes relações de C/N no tratamento de efluente sintético em um reator de manta de lodo operando com TDH de 1,7 d. As relações C/N estudadas foram de 2,5; 5,0; 10,0; 30,0 e 60,0, para as quais houve aumento da taxa específica de desnitrificação com o decréscimo da razão. Para a razão de 2,5 o gás metano não foi produzido, indicando que toda a DQO removida foi substrato consumido pelas bactérias desnitrificantes. Segundo os autores, isso ocorre porque a desnitrificação é termodinamicamente mais favorável que a metanogênese (Equação 3 e 4, nas quais ΔG_0 é a variação da energia livre de Gibbs em pH 7).



Considerando a razão C/N como a relação entre a DQO do efluente com o nitrogênio nas formas de nitrato e nitrito, um importante estudo iniciou a investigação da melhor razão considerando os processos da metanogênese e desnitrificação ocorrendo simultaneamente, como realizado por Lee et al (2004).

Utilizando a glicose como fonte de carbono externa e doador de elétrons, Akunna et al (1992) indicaram que, segundo a estequiometria das Equações 5 e 6, a relação de $DQO/N - \text{NO}_3^-$ e $DQO/N - \text{NO}_2^-$ seria de 2,68 e 1,61 respectivamente.



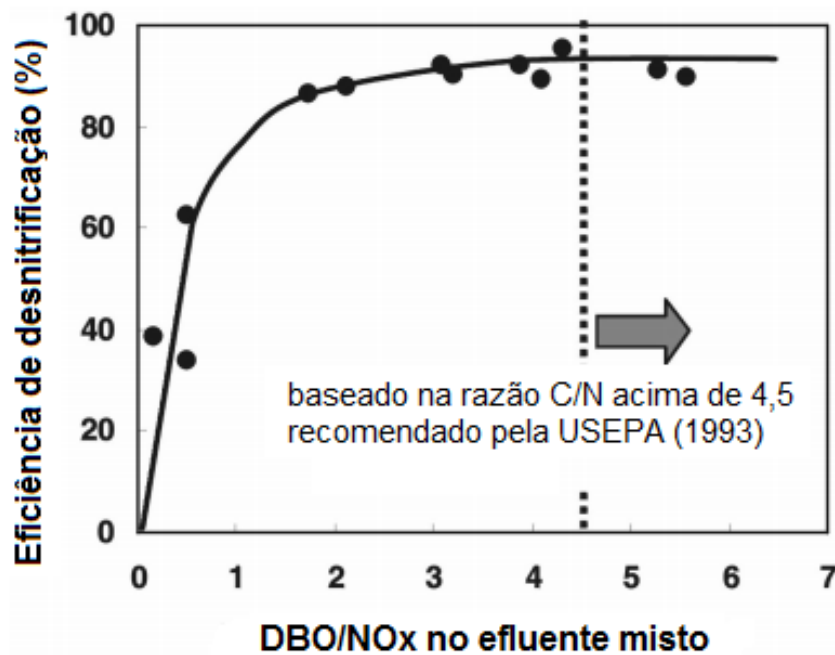
Na prática, segundo os autores, esse valor é superior devido à assimilação da matéria orgânica para a formação da biomassa. Para investigar essa relação, os autores utilizaram três reatores em escala de bancada, alimentados com esgoto sintético de mesma DQO, variando a concentração de nitrito e nitrato. Um reator recebeu apenas esgoto sintético (utilizado como branco), outro reator foi carregado com o esgoto e nitrito e o terceiro com esgoto e nitrato (sendo que a concentração de nitrito e nitrato adicionada aos respectivos reatores foram as mesmas representando assim igual relação DQO/nitrogênio oxidado).

Em linhas gerais, o reator alimentado com nitrato obteve um melhor desempenho na desnitrificação comparado ao reator alimentado com nitrito. Para a razão de 8,86, 64% do nitrato adicionado sofreu desnitrificação enquanto apenas 32% do nitrito foi consumido pelo processo. Para as razões de 106 a 6,65, não foi detectado uma quantidade expressiva de nitrato ou nitrito no efluente. Porém, na relação DQO/N-NO_x de 2,13 (2500 mgL⁻¹ de nitrogênio na forma de nitrito ou nitrato) o efluente possuía altas concentrações de N-NO_x indicando atividade inibitória causada pela alta concentração de N-NO_x afluente. Na relação de DQO/N-NO_x igual a 106 (DQO igual a 5318 mgL⁻¹ e 50 mgL⁻¹ de N-NO₃⁻ ou N-NO₂⁻), a redução assimilatória foi predominante, indicando que não houve o processo de desnitrificação. Independente da relação C/N utilizada, os autores atribuíram maior afinidade dos organismos formadores de amônia com o nitrito, aumentando a redução assimilatória no reator alimentado com N-NO₂⁻, promovendo assim, menor consumo de N-NO₂⁻ na desnitrificação.

Finalmente, os autores identificaram três faixas, nas quais ocorreram apenas produção de metano, metanogênese e desnitrificação simultânea e apenas desnitrificação, identificadas como COD/N-NO_x > 53; 8,86 ≤ COD/N-NO_x ≤ 53; e COD/N-NO_x < 8,86, exemplificando a influência da relação C/N no tratamento.

Cheng et al (2004) evidenciam eficiências de desnitrificação satisfatórias mesmo com uma razão C/N igual a 2, abaixo da recomendada de 4,5 pela USEPA (1993). Os autores utilizaram filtro anaeróbio para tratar uma mistura de efluente municipal bruto e nitrificado em filtro aerado. A Figura 2 apresenta as eficiências de desnitrificação encontradas em função da razão DBO/NO_x do efluente misto na entrada do filtro anaeróbio.

Figura 2 - Eficiências de desnitrificação obtidas por Chang et al (2004)



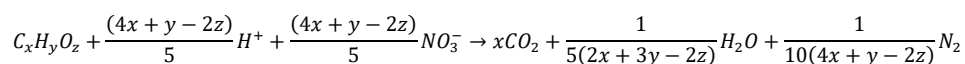
Fonte: Adaptado de Chang et al (2004)

Os autores justificam essa observação com a capacidade do filtro anaeróbio em fornecer carbono adicional para a desnitrificação devido à retenção da manta de lodo anaeróbio pelo meio suporte.

3.2.1.3. pH e Alcalinidade

Segundo Metcalf & Eddy (2003), o processo da desnitrificação tem seu pH ótimo entre 7,0 e 8,0. O pH por sua vez está diretamente ligado à alcalinidade do sistema, uma vez que essa propriedade indica a capacidade de tamponamento do líquido. A alcalinidade em efluentes resulta da presença de hidróxidos (OH^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e bicarbonatos (HCO_3^-).

Considerando a matéria orgânica descrita como $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, a reação de desnitrificação pode ser representada pela Equação 7 (Mota e Von Sperling, 2009).



Equação 7

Destaca-se o consumo de íons H^+ , o que indica uma economia de alcalinidade no processo da desnitrificação. Segundo Metcalf & Eddy (2003), aproximadamente 3,57 g de alcalinidade como $CaCO_3$ são produzidos por 1 g de $N-NO_3^-$ consumido.

A pesquisa para remoção simultânea de compostos orgânicos e nitrogenados desenvolvida por Ahn et al (2007) constatou uma redução da eficiência de remoção de matéria orgânica do filtro anaeróbio de 98 para 82% quando a alcalinidade baixou de 4000 para 3000 mgL^{-1} , considerando DQO afluente superior a 10000 mgL^{-1} . Além da perda de eficiência na remoção de matéria orgânica, os autores evidenciaram o decrescimento do processo de desnitrificação, porém os autores não relataram quantitativamente a redução.

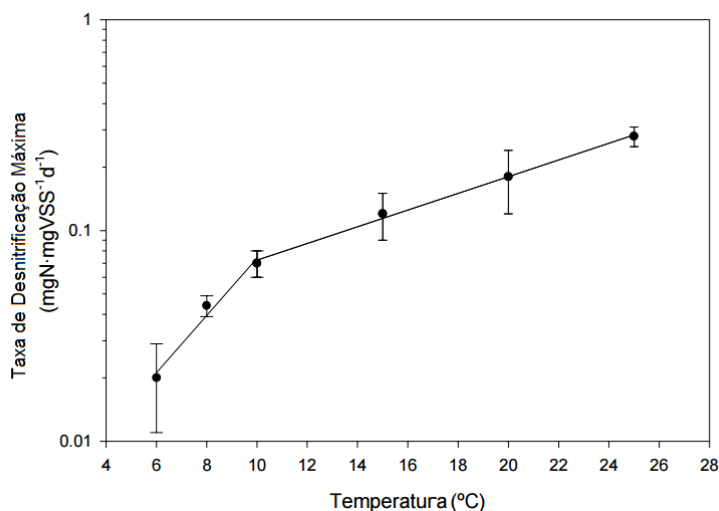
Netto e Zaiat (2012) utilizaram um reator de leito fixo em escala de bancada com volume total de 6,8 litros, dividido em 3 seções (anaeróbia, anaeróbia/anóxica e aeróbia). Avaliou-se a remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogênio com a recirculação do efluente nitrificado na seção aeróbia para a seção anaeróbia/anóxica. A recirculação foi planejada para atingir a remoção do nitrogênio, recuperando a alcalinidade sem o uso de outras substâncias adicionais. O TDH utilizado foi de 11,4 h e para a razão de recirculação igual a 1,5, o efluente nitrificado indicou um consumo de alcalinidade de 178 $mgCaCO_3 L^{-1}$ enquanto que os processos de amonificação de desnitrificação no compartimento anaeróbio/anóxico produziram juntos 185 $mgCaCO_3 L^{-1}$, resultando no acúmulo de 7 mgL^{-1} na alcalinidade do efluente sem adição de nenhum composto.

3.2.1.4. Temperatura

Desde a década de 70, Dawson e Murphy (1972) evidenciaram a dependência da desnitrificação com a temperatura. Em um teste de bancada, utilizando cultura dominante de *Pseudomonas denitrificans*, os autores identificaram que a taxa específica da desnitrificação pode ser aproximada pela relação de Arrhenius, que altera a constante da taxa de uma reação em função da temperatura. Taxas variando de 0,013 em 5°C até 0,16 $mg N-NO_3^- h^{-1}$ em 27°C foram observadas.

Essa observação foi constatada anos depois por Carrera et al (2004), que utilizaram um sistema em batelada inoculado com lodo do compartimento de desnitrificação de uma planta piloto para avaliar o efeito das temperaturas de 6, 8, 10, 15, 20 e 25°C na taxa de desnitrificação. O perfil da taxa máxima de desnitrificação em função da temperatura é apresentado na Figura 3, evidenciando que o aumento até 25°C é favorável para o processo.

Figura 3 - Taxa de desnitrificação em função da temperatura



Fonte: Adaptado de Carrera et al (2004)

Poh et al (2015), entretanto, indicam que, apesar do aumento da temperatura favorecer a cinética da desnitrificação, pode haver acúmulo de alguns intermediários no processo. Para o caso estudado pelos autores, quando a temperatura aumenta de 25 para 35°C, a taxa de redução específica no nitrato, nitrito e N₂O aumentam respectivamente em 62, 61 e 41%, resultando em acúmulo do óxido nitroso. A maior produção do N₂O e a diminuição da solubilidade causam o acúmulo do gás, que pode não ser vantajoso ao processo devido ao potencial de aquecimento global mais que 300 vezes superior ao CO₂ (IPCC 2007).

3.2.1.5. Substâncias inibitórias

A revisão proposta por Knowles (1982) apresenta inibidores encontrados para o processo de desnitrificação, exemplificados na Tabela 1.

Tabela 1 - Inibidores do processo de desnitrificação

Inibidor (concentração)	Reação inibida	Referência
Acetileno	$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$	Yoshinari et al (1977)
Azida, Cianeto	$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$	Matsubara e Mori (1968)
S^{2-}	$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$	Sørensen et al (1980)

A inibição da transformação do N_2O em N_2 tornou-se, inclusive, um método de desenvolver estudos de atividade desnitrificantes, uma vez que a inibição da formação do gás nitrogênio permite o acúmulo do produto da desnitrificação em apenas um composto, no caso o N_2O .

Os efeitos inibitórios da desnitrificação e da metanogênese ocorrendo simultaneamente foram revisados por Andalib et al (2011). Os autores ressaltaram os próprios intermediários nitrogenados como inibidores, como a amônia, tóxica para as metanogênicas, e os compostos NO , NO_2 , N_2O e NO_3^- . Esses óxidos inibem a metanogênese, pois receptores são energeticamente mais favoráveis em relação ao dióxido de carbono, logo, as bactérias os utilizam em lugar de produzir metano.

3.2.2. Sistemas de tratamento e desnitrificação

3.2.2.1. Filtros anaeróbios

Os reatores do tipo filtros anaeróbios possuem biomassa que cresce aderida a um meio suporte. As principais características para um meio suporte são: ser estruturalmente resistente, ser biológica e quimicamente inerte, ser suficientemente leve, possuir grande área específica, porosidade elevada e custo reduzido (METCALF e EDDY, 2003). Sua aplicação na desnitrificação tem sido objeto de estudo de alguns trabalhos (Tabela 2).

Tabela 2 - Estudos da desnitrificação em filtros anaeróbios

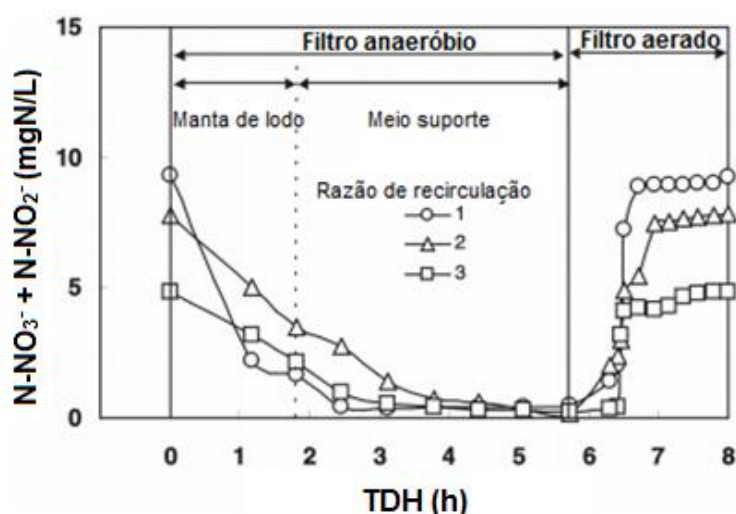
Efluente	Concentração inicial (mgN-NO ₃ L ⁻¹)	Recheio	TDH (h)	Eficiência de desnitrificação (%)	Referência
Águas residuais provenientes de um sistema de lagoas de estabilização	19,8-409,3	Brita Diâmetro: 25,4 a 38,1 mm Área específica: 1,65 cm ² cm ⁻³	2,3- 8,6	89-98	Polprasert e Park (1986)
Águas residuais provenientes de um sistema de lagoas de estabilização	19,8-409,3	Brita Diâmetro: 12,7 a 19,1 mm Área específica: 3,11 cm ² cm ⁻³	2,8- 8,8	91-98	Polprasert e Park (1986)
Efluente sanitário nitrificado em biofiltro aerado + efluente bruto	-	Meio suporte modular de fluxo cruzado de quatro estágios	8	>90%	Chang et al (2004)
Efluente salino	30,0	Polipropileno		88-99	Wang et al (2009)
sintético após	50,0	Área específica:	2-4	79	
tratamento por UASB	70,0	2,15 cm ² cm ⁻³		60	
Efluente de laticínios sintético recirculado de um biofiltro aerado	27,9-71,3	PVC Diâmetro: 3,0 mm Área específica: 1,15 cm ² cm ⁻³	18,2- 38,6	99	Lim e Fox (2011)
Efluente sanitário bruto + efluente nitrificado em filtro de areia intermitente	9,3 – 47,7	Cascas de coco verde	16	>90%	Silva et al (2015)

Polprasert e Park (1986) avaliaram duas áreas específicas diferentes para o meio filtrante no tratamento de efluente de lagoa de estabilização e não identificaram efeitos significativos na eficiência de remoção. Além disso, avaliaram a remoção ao longo da altura do reator e observaram que a maior redução do nitrato ocorreu nos primeiros 15 cm de altura a partir do fundo. Por fim, para efluentes com maior concentração de nitrato, observaram acúmulo de nitrito no efluente gerado. Com relação à aclimação do sistema, os autores mantiveram os reatores operando com o efluente por dois meses até a estabilização, sem inocular previamente os reatores.

Chang et al (2004) estudaram, por sua vez, a associação de um filtro anaeróbio com um filtro aeróbio para avaliar a pré-desnitrificação e a pós nitrificação do efluente municipal de Seoul (Coréia do Sul). O efluente foi tratado inicialmente no filtro anaeróbio, em seguida passava pelo filtro aerado e foi recirculado em diferentes razões para o filtro anaeróbio, onde ocorreu a desnitrificação. A Figura 2 já apresentada evidencia as eficiências de desnitrificação encontradas em função da razão DBO/NO_x do efluente misto na entrada do filtro anaeróbio, que foram superiores a 90% acima de da relação C/N igual a 2.

Além disso, os autores concluíram que o a manta de lodo presente no filtro anaeróbio, abaixo da região com meio suporte, foi o principal agente desnitrificantes, seguido por um complemento do processo pelas bactérias presentes no meio suporte. A Figura 4 ilustra o perfil do nitrogênio oxidado ao longo do reator anaeróbio bem como evidencia o processo de nitrificação no filtro aerado.

Figura 4 - Perfil do nitrato e nitrito ao longo do filtro anaeróbio



Fonte: Adaptado de Chang et al (2004)

Lim e Fox (2011) por sua vez, concluíram que a taxa de recirculação do efluente do biofiltro aerado para o filtro anaeróbio não alterou significativamente a eficiência de remoção de nitrato, uma vez que a razão C:N era alta em todas as condições. Para todas as concentrações de nitrato e TDH a eficiência de remoção não apresentou alterações significativas.

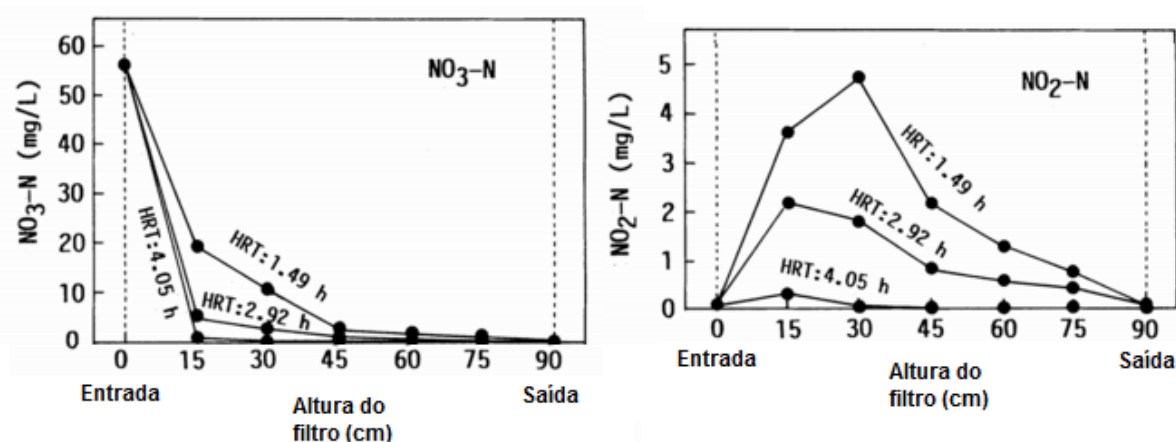
Na UNICAMP, Silva et al (2015) encontraram que em filtros anaeróbios preenchidos com cascas de coco verde empregados no tratamento de esgoto sanitário havia a produção de

efluente com concentração de N-NO_3^- de $1,5 \text{ mgL}^{-1}$. No caso os autores utilizaram um afluente composto por 50% de esgoto bruto e 50% de efluente nitrificado e obtiveram uma rápida aclimatização da biomassa a desnitrificação, sendo a eficiência de desnitrificação nessa etapa de 98%. Com relação à aclimação da biomassa com a variação da carga de nitrato, os autores obtiveram para a etapa com 87,5% de esgoto bruto e 12,5% efluente nitrificado um período de apenas 60h após a aplicação do primeiro efluente para alcançar 95% de remoção do N-NO_3^- . Os autores atribuíram essa rápida aclimação da biomassa devido ao fato dos reatores estarem operando com o mesmo tipo de efluente a mais de dois anos.

Tilche et al (1994) apresentaram resultados com um reator anaeróbio híbrido de fluxo ascendente utilizando recheio aleatório BIO-ECO de polipropileno como meio suporte para o biofilme, tratando efluente de fazenda de criação de porcos. O efluente inicialmente passava por um tratamento anaeróbio, em seguida, na parte superior do reator, um filtro nitrifica o efluente, o qual foi recirculado para ser desnitrificado. Os autores indicam que a remoção do nitrato no reator híbrido contribui com mais de 80% da remoção comparado aos 92% da capacidade total de desnitrificação do sistema completo, considerando o restante do pós-tratamento utilizado.

A avaliação da desnitrificação ao longo do perfil do reator foi realizada em alguns estudos como pelos autores Hanaki e Polprasert (1989) e Saliling et al (2007). A Figura 5 apresenta os resultados obtidos por Hanaki e Polprasert (1989).

Figura 5 - Perfil de N-NO_3^- e N-NO_2^- ao longo da altura do filtro anaeróbio



Fonte: Adaptado de Hanaki e Polprasert (1989)

Os autores utilizaram um filtro anaeróbio preenchidos com anéis de PVC para tratar um efluente sintético com metanol como fonte de carbono. Os autores observaram que para o TDH de 4,05 h, a maior parte do nitrato já havia sido removida de 0 a 15 cm de altura do reator, porém com a diminuição do TDH, o nitrato remanescente nessa zona aumentou, alcançando o valor de 35% quando o TDH passou para 1,49 h. Simultaneamente, os autores avaliaram o perfil de acúmulo do nitrito ao longo da altura do reator, variando o TDH. Observaram que mesmo com o acúmulo de $4,74 \text{ mg N-NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$ na região de 30 cm do reator com o TDH de 1,49 h, após o efluente percorrer toda a extensão do reator, tanto nitrato como nitrito sofreram praticamente remoção total, indicando a possibilidade de reduzir o TDH de operação para o caso estudado.

O estudo da hidrodinâmica do reator seria importante para complementar o estudo de Hanaki e Porlprasert (1989), de forma a relacionar a eficiência de remoção ao longo da altura com o perfil de escoamento do compartimento.

Saliling et al (2007) utilizaram filtros anaeróbios para tratar efluente sintético com metanol como fonte de carbono. Avaliaram a diferença da desnitrificação ao longo do perfil do reator, utilizando efluente com 50, 120 e 200 mg $(\text{N-NO}_3^- + \text{N-NO}_2^-) \cdot \text{L}^{-1}$ para três meios suportes diferentes: plástico Kaldnes como suporte tradicional (anéis de polietileno, 10 mm de diâmetro, 7 mm de altura e área superficial específica de $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$), lascas de madeira e palha de trigo como suportes alternativos.

Para a concentração de 50 mgL^{-1} de nitrato, a redução do composto após o efluente percorrer todo o reator foi muito semelhante para os três meios suportes utilizados, alcançando a redução próxima de 100%, sendo que 60-70% da redução ocorreu nos primeiros 10 cm do reator. Para essa mesma zona do reator operando com 100 mgL^{-1} de nitrato, a remoção entre os meios suportes também foi semelhante. Porém, para a sequência do reator, o meio Kaldnes reduziu a remoção de NO_3^- , apresentando uma eficiência final menor que no caso dos reatores que utilizaram os meios suportes alternativos. Entretanto, com o aumento da concentração para 200 mgL^{-1} , a performance do reator com o meio Kaldnes voltou a aumentar. Os autores observaram que o desenvolvimento da biomassa nos reatores com meio Kaldnes se deu de forma mais lenta, assim como a resposta do reator durante mudanças de taxa de carregamento de compostos nitrogenados. Eles atribuíram as diferenças de crescimento de micro-organismos à natureza orgânica das lascas de madeira e palha de trigo, cuja rugosidade e disponibilidade inerente de nutrientes podem ter favorecido a adesão bacteriana.

Como conclusões, os autores observaram que as maiores taxas de desnitrificação ocorrem na parte inferior do reator, para todos os suportes utilizados, sendo que para a maioria dos casos, no final da altura de 30 cm, o N-NO_3^- já havia sido reduzido mais que 95%, sendo altura total do reator de 40 cm. Nesse caso, pode-se propor a diminuição da altura do reator, ou promover mais concentrações de nitrato na entrada dos reatores. Novamente, a análise da hidrodinâmica do sistema complementaria as conclusões obtidas com relação ao perfil da remoção.

3.2.2.2. Reatores UASB

Os reatores UASB são construtivamente mais simples comparados aos filtros anaeróbios, pois não necessitam de meio suporte para o crescimento da biomassa. O efluente é adicionado na base do reator, onde se encontra a biomassa mais densa, promovendo o contato com os microrganismos, a estabilização da matéria orgânica, gerando biogás e novas células (CHERNICHARO, 2007). Os estudos apresentados na Tabela 3 avaliaram a desnitrificação em reatores UASB.

Tabela 3 - Estudos da desnitrificação em reatores UASB

Efluente	Volume reator (L)	TDH (h)	Eficiência de desnitrificação (%)	Referência
Efluente sintético contendo ácido graxos voláteis e nitrato	1,0	8	99	Hendriksen e Ahring (1996)
Efluente de parbolização do arroz	4,0	16	>90% ⁽¹⁾	Isoldi et al. (2005)
Efluente sintético recirculado de um reator de membrana (MBR)	-	3,5	48,1-82,8 ⁽²⁾	An et al (2008)
Efluente sintético enriquecido com nitrato	12,06	10,8	>97,5%	Dávila et al (2008)
Efluente sintético enriquecido com nitrito	3,5	3,24	>98% ⁽³⁾	Zhao et al (2015)

(1). Remoção do nitrato; (2). Remoção de nitrogênio total; (3). Remoção do nitrito

Hendriksen e Ahring (1996) avaliaram a desnitrificação e metanogênese simultâneas no reator UASB e atribuíram a boa eficiência de remoção de nitrogênio ao tipo de reator e à fonte de carbono utilizada (acetato, propionato e butirato). Realizaram também a caracterização do lodo e concluíram que, dos grânulos presentes no fundo do reator, 30-40% eram pequenos ($d < 0,8$ mm) e os demais seguiam uma distribuição uniforme de grânulos maiores que 3 mm. No topo, os grânulos em sua maioria apresentavam diâmetros menores. Com a operação do reator, os grânulos apresentaram alteração de cor e crescimento menos denso e mais filamentosos. Os autores atribuíram isso ao fato do desenvolvimento das bactérias desnitrificantes.

Isoldi et al (2005), da mesma maneira como Cheng et al (2004), Lim e Fox (2011) e Silva et al (2015), realizaram a recirculação de um efluente nitrificado em um reator aeróbio, porém nesse caso, para sofrer desnitrificação em um reator UASB. O efluente utilizado foi o gerado no processo de parbolização do arroz, e com um TDH de 16 h, sofreu remoção de nitrato suficiente para uma eficiência de desnitrificação de 94%, utilizando-se uma razão de reciclo de 0,33, considerando a carga aplicada de $0,07 \text{ kgN-NO}_3^- \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

An et al (2008), em um sistema combinado com reator UASB e MBR avaliaram a influência da razão de recirculação para as eficiências de remoção. Não foi apresentada a eficiência de desnitrificação específica para o reator UASB, entretanto, com a variação da razão de recirculação, concluíram que com maiores cargas de $\text{NO}_x\text{-N}$ no reator UASB, maior a quantidade de carbono removida no processo de desnitrificação e menor na metanogênese.

A avaliação da metanogênese e da desnitrificação simultâneas foi realizada por Dávila et al (2008), utilizando um sistema combinado do reator anaeróbio/anóxico UASB seguido por um filtro biológico rotativo de baixo consumo de energia, objetivando o reúso de água em pequenas aglomerações. Os resultados mostraram que a desnitrificação começou imediatamente à adição do nitrato no efluente, evidenciando eficiência de 97,5% de remoção.

Zhao et al (2015), por sua vez, pesquisaram a desnitrificação em UASB, porém utilizando o nitrito como receptor de elétrons, uma vez que tal composto pode-se acumular durante alguns processos biológicos. Já nos primeiros 10 dias de operação, a eficiência de remoção estabilizou em 98%, mostrando um lodo bastante ativo. A razão aplicada de C/N foi de 1,96:1, mesmo abaixo do recomendado pela USEPA (1993), foi capaz de promover a desnitrificação.

O estudo ao longo do perfil do reator UASB foi realizada por Singh et al (2006) e Moharram et al (2015), porém, foi realizado o estudo apenas da distribuição de lodo no sistema, não sendo avaliado o processo da desnitrificação. Considerando a altura do reator UASB de 1,02 m, Singh et al (2006) obtiveram o perfil de sólidos variando entre 0,4 e 0,9 m. Como esperado, a concentração maior de sólidos se deu na parte inferior do reator, enquanto que na altura de 1 m, a concentração de sólidos totais foi zero. Os autores ainda observaram que não houve diferenças significativas do perfil nas temperaturas de 11, 15, 20 e 32°C trabalhadas.

Moharram et al (2015) por sua vez apresenta que ao longo de 135 cm de altura do reator UASB tratando efluente doméstico a concentração de sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis diminuem, até ser praticamente anulada na saída do reator. Porém, a relação entre SSV/SST apresenta-se, em quase todas as alturas estudadas, dentro da faixa de 0,6 a 0,8, indicando a composição dos sólidos como mais biodegradável.

A comparação entre os reatores FA e UASB no processo da desnitrificação sob as mesmas condições operacionais não foi encontrada na literatura.

3.3. Hidrodinâmica dos reatores

A eficiência do tratamento de efluentes em reatores em geral está diretamente relacionada com o tempo de permanência do líquido nos reatores, que por sua vez possui relação com a hidrodinâmica dos compartimentos. Os modelos ideais de escoamento são o de mistura completa e o de fluxo pistão. No primeiro caso, todo o conteúdo do reator é agitado, mantendo a concentração constante em todos os pontos do reator. Já para o fluxo pistonado, a composição do fluido varia de posição para posição, desconsiderando difusão ao longo do percurso. Entretanto, desvios desses padrões podem ocorrer devido à formação de caminhos preferenciais ou volumes mortos, presença de gases, alterando os comportamentos de mistura. Neste caso, as características hidrodinâmicas dos compartimentos podem ser mostradas pelas curvas de Distribuição de Tempo de Residência (DTR) (LEVENSPIEL, 1999).

As curvas de DTR podem ser construídas por meio de ensaios hidrodinâmicos, testes de estímulo e resposta com uso de traçadores. Em geral, são utilizados traçadores não reativos ou que não sejam absorvidos ou adsorvidos pelas substâncias contidas no interior do reator,

que são injetados no reator por técnicas como a de pulso ou a de degrau. As concentrações obtidas na saída do reator compõe a curva de DTR (LEVENSPIEL, 1999).

Alguns parâmetros podem ser obtidos pelas curvas de DTR gerados pelos ensaios hidrodinâmicos, que auxiliam da compreensão do comportamento hidráulico dos reatores. A Tabela 4 apresenta alguns dos parâmetros comumente discutidos na literatura.

Tabela 4 - Parâmetros obtidos pelas curvas de DTR (LEVENSPIEL, 1999)

Parâmetro	Descrição
TDH_{obs}	Tempo de Detenção Hidráulica observado no ensaio: indica o tempo real que o efluente permanece dentro do reator. Permite obter previsões da existência de volumes mortos e curtos circuitos no compartimento.
$\sigma^2, \sigma_\theta^2$	Variância e variância adimensional: medida da propagação da curva. Permite a aplicação de modelos, incluindo modelos de baixa e grande dispersão.

Vários trabalhos foram realizados para verificar o comportamento de reatores tratando efluentes. Zeng et al (2005) realizaram o teste com o traçador Rodamina em um reator UASB Prexiglas de 10,4 L inoculado com lodo anaeróbio granular tratando efluente sintético. Simultaneamente, desenvolveram uma modelagem incluindo dispersão axial e concluíram que, apesar da produção de gases que promovem uma agitação, um reator UASB não pode ser adequadamente descrito como um reator de mistura completa, devido à existência de gradientes de substrato, ácidos graxos voláteis e pH.

Peña et al (2006), por sua vez, realizaram um estudo de dispersão utilizando LiCl para quatro taxas de aplicação hidráulica em um UASB em tamanho real, tratando efluente doméstico no sudoeste da Colômbia. Para os TDHs teóricos de 10,6 e 7,8 h o teste indicou que a maior parte da massa do traçador deixou o reator antes do tempo de detenção hidráulica teórica, indicando a presença de curtos circuitos entre a entrada e a saída do reator. Já para os TDHs teóricos de 5,7 e 4,9 h, a curva experimental apresentou maior semelhança com a curva de um reator de mistura completa ideal, indicando que os volumes mortos e curtos circuitos foram minimizados.

Os autores concluíram que para cargas hidráulicas pequenas, coexistem no reator efeitos de mistura e volume morto, e com o aumento da taxa de aplicação, aproximando-se da

taxa projetada ao reator, a hidrodinâmica converge para o modelo de mistura ideal. Além disso, identificaram que volumes mortos estão localizados, em geral, no leito e na manta de lodo, da mesma forma que o volume de líquido abaixo do separador trifásico indica compor uma zona estagnada no reator.

Lourenço e Campos (2009) avaliaram um reator UASB em escala laboratorial com TDH de 12h, tratando água residuária do confinamento de suínos. O teste, usando LiCl como traçador, indicou um TDH obtido pela curva de 38,29 h, indicando a presença de zonas mortas, o que pode ter ocorrido devido às curvas da forma prismática do reator.

Quaff e Guha (2011) avaliaram o efeito da variação do TDH e consequentemente da velocidade ascensional do efluente em cinco reatores UASB em escala laboratorial, utilizando o elemento estrôncio como traçador. Assim como Peña et al (2006), os autores verificaram que o aumento do TDH diminui o efeito de mistura do reator. Aplicaram também modelos para avaliar os dados experimentais e, como Zeng et al (2005), identificaram que a componente de dispersão axial é importante para promover uma modelagem adequada dos reatores.

Show e Tay (1999) apresentaram um estudo com reatores do tipo filtro anaeróbio avaliando a influência de diferentes tipos de meio suporte: Reator 1) vidro com superfície rugosa, Reator 2) PVC com parede lisa e perfurada e Reator 3) PVC com parede lisa. Foi realizado o teste com o traçador Rodamina B para avaliar o perfil hidráulico dos reatores, antes e após inoculá-los. Para o caso dos reatores não inoculados, o TDH calculado pelos dados experimentais para o reator 2 indicaram maior proximidade com o TDH teórico (15 h), atribuído à maior porosidade do meio suporte. Os reatores 1 e 3 apresentaram volume morto de 22% enquanto o reator 2 apresentou apenas 10%, indicando também a presença de curtos circuitos atribuídos à presença do meio suporte.

Testes realizados com o reator após a inoculação e com a alimentação do efluente sintético indicaram o aumento dos caminhos preferenciais, redução do TDH experimental em relação ao teórico e aumento de volumes mortos, em menor evidência para o reator 2. Em geral, os autores atribuíram o comportamento dos reatores mais próximo de um compartimento de mistura completa.

Lima et al (2005) avaliaram um reator anaeróbio de fluxo horizontal com volume total de 237,5 L preenchido com espuma de poliuretano. Utilizaram os corantes dextrana azul e eosina Y como traçadores e evidenciaram também alguns problemas hidrodinâmicos como a

formação de canais preferenciais e colmatção do meio com redução de 75% do volume, devido ao acúmulo de polímeros extracelulares nos interstícios do leito.

Méndez-Romero et al (2011) avaliaram um reator anaeróbio Armfield® de 5,5 L preenchido com rocha vulcânica nativa do México utilizado para tratamento secundário de um efluente de abatedouro. Utilizaram Rodamina B como traçador e observaram que em taxas altas de aplicação (TDH: 0,27 e 0,50 h), o reator apresentou comportamento de fluxo pistão com baixa dispersão axial e presença de volumes mortos. Já para taxas de aplicação menores (TDH: 1,97; 4,23; 14,51 e 24h), a dispersão axial e volume morto predominaram, porém com um comportamento maior de mistura.

Zheng et al (2012) avaliaram as características hidráulicas de um reator anaeróbio de leito granular expandido (EGSB) em escala real (275 m^3) situado na cidade de Yishui, província de Shandong, na China operado com TDH variando de 2,9 a 8,2 h. O reator trata água residuária da fécula de milho com vazão média afluente de $4800 \text{ m}^3\text{d}^{-1}$. Os autores realizaram testes de estímulo-resposta com o traçador cloreto de lítio (LiCl). Como resultado, apontaram a presença de zonas mortas no interior do reator (variando de 7,1% a 19,5%) e a presença de curtos-circuitos (variando de 16,7% a 30,4%) atribuindo esses altos valores à produção de biogás.

Renuka et al (2016) avaliaram a influência do comportamento hidrodinâmico no tratamento de efluente doméstico utilizando um reator anaeróbio compartimentado híbrido com filtro anaeróbio. O sistema era composto por cinco compartimentos de igual tamanho, dos quais os três primeiros operavam como reator anaeróbio compartimentado (ABR) e os dois últimos como filtro anaeróbio (FA). Os autores observaram que para TDH abaixo de 4 h, os compartimentos de ABR operavam com característica de mistura completa. Ao aumentar o TDH para 8 e 12 h, o comportamento de mistura foi caracterizado como intermediário entre pistonado e mistura completa.

Considerando o FA, a operação com TDH mais baixo foi responsável pelo comportamento de dispersão intermediário, enquanto o aumento do TDH promoveu no sistema a característica de completamente pistonado.

O efeito da desnitrificação na distribuição do tempo de residência em reatores do tipo UASB e filtro anaeróbio não foram investigados até o momento, porém, devido à maior formação de gases que no processo de metanogênese exclusivamente, pode-se obter

resultados semelhantes ao de Wu e Hickey (1997), que concluíram que o efeito de mistura no reator UASB foi potencializado com o aumento da produção de biogás durante o tratamento.

3.4. Biogás no processo de desnitrificação

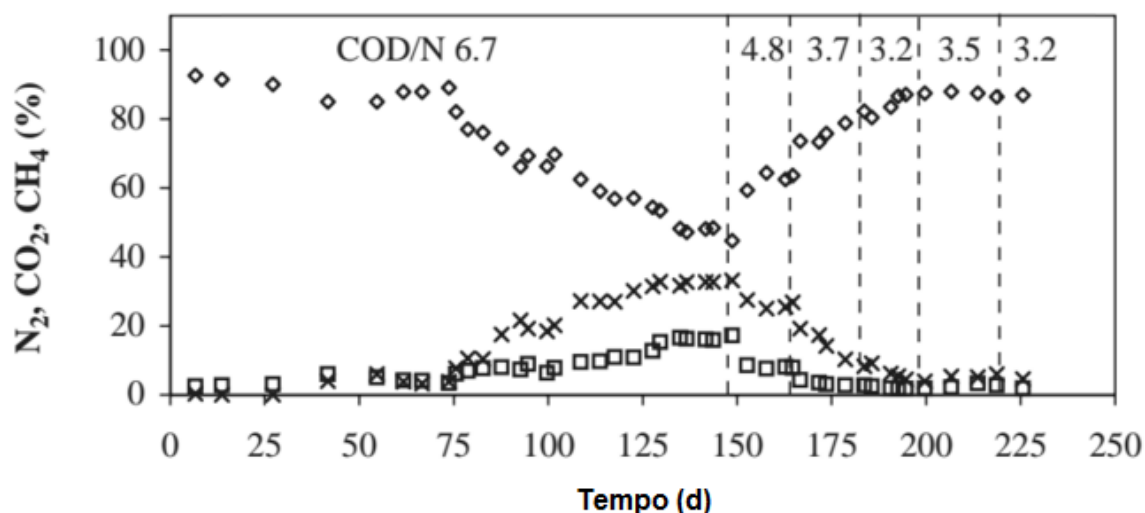
Como já explicitado, a desnitrificação é o processo no qual compostos como o nitrito e nitrato são convertidos em compostos mais reduzidos como óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N₂O) e nitrogênio gasoso (N₂). O N₂O é considerado um gás de efeito estufa 300 vezes mais impactante que o CO₂ e, dessa forma, vem sendo monitorado em diversas pesquisas, inclusive no que se refere a tratamento biológico de efluentes (IPCC, 2007).

Além disso, a decomposição da matéria orgânica pela via anaeróbia tem como dois de seus produtos os gases CH₄ e CO₂, ambos considerados gases de efeito estufa. Anualmente, o tratamento de efluentes nos EUA gera aproximadamente $7,79 \times 10^8$ kg de CH₄ (2,5% do total de emissão de CH₄ da América) e $1,63 \times 10^7$ kg de N₂O (1,6% do total de emissões de N₂O da América) (EPA, 2012).

Procurando diminuir a emissão de N₂O, Chiu e Chung (2003) avaliaram a relação C/N ótima para a máxima conversão do nitrato a N₂ no processo de desnitrificação biológica sem aumentar a concentração de matéria orgânica no efluente final. Foi utilizado acetato de sódio como fonte de carbono e KNO₃ como fonte de nitrato em reatores biológicos em escala de bancada, do qual o biogás foi analisado em termos de CO₂, N₂O e N₂. O substrato sintético foi utilizado com as concentrações de nitrato de 25, 50, 100, 200 mg N-NO₃⁻ L⁻¹ e razões C/N iguais a 0, 2, 4, 6 e 8. O reator foi operado na temperatura próxima de 25°C. A razão C/N ótima foi definida como a relação que permita remoção ótima do nitrogênio inorgânico, menor quantidade de nitrogênio orgânico residual e menor produção de N₂O. Para as concentrações de nitrato descritas respectivamente, as relações ótimas de C/N foram de 5:5 ± 0:2, 4:5 ± 0:2, 4:0 ± 0:1, e 2:6 ± 0:1. Porém, os autores destacam que no caso de mudanças da fonte de carbono, esses valores podem ser alterados.

Eiroa et al (2004) por sua vez avaliaram um reator de manta de lodo granular desnitrificantes a remoção do formaldeído e de ureia. Durante o ensaio no reator contínuo em escala laboratorial, foi avaliada a composição do biogás em termos de CO₂, CH₄, N₂ e N₂O., cujos resultados estão apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Composição do biogás em reator contínuo de manta de lodo com remoção de formaldeído e ureia: nitrogênio ($\diamond$), dióxido de carbono ($\square$) e metano (x).



Fonte: Adaptado de Eiroa et al (2004)

Com a razão de C/N igual a 6,7, Eiroa et al (2004) identificaram o processo da metanogênese e da desnitrificação ocorrendo simultaneamente por meio da produção do gás carbônico e do nitrogênio, sendo que a metanogênese começa apenas após o término da desnitrificação. Observaram também que com a diminuição da relação C/N, a porcentagem de nitrogênio no biogás aumentou, enquanto a de metano diminuiu. Não foi detectada a presença de N₂O no biogás analisado.

A emissão de N₂O de biofiltros imersos preenchidos com Biolite® durante a remoção de nitrogênio também foi controlada por Tallec et al (2006). Testes em batelada foram realizados em escala laboratorial realizados sob vários gradientes de adição de metanol. Os autores observaram que a atividade desnitrificantes foi sempre acompanhada pela emissão de N₂O, independente da quantidade de metanol (MeH) adicionada (correspondente à porcentagem de 38 a 195% do nitrato potencialmente reduzido).

Além disso, os autores sugeriram que o acúmulo de N₂O durante a desnitrificação com baixa razão C/N pode ser causada pela inibição do próprio nitrato na redução do N₂O. Em geral, o N₂O emitido representou de 0,1 a 0,8% do nitrato reduzido, tendo alcançado 1,3% quando a quantidade de metanol adicionado permitiu a desnitrificação entre 66 e 88%.

Adouani et al (2010) investigaram o impacto da fonte de carbono nas emissões de N₂O e NO. Os ensaios foram realizados em um biorreator realizando desnitrificação em batelada

em escala laboratorial. As três fontes de carbono utilizadas foram: etanol e acetato, como exemplos de moléculas de cadeia curta de carbono, e uma mistura composta por etanol, acetato e dois compostos de cadeia longa: extrato de caseína e extrato de carne. A fonte de nitrogênio foi NO_3^- e a razão C/N foi mantida igual a 3.

Os resultados apresentaram maior emissão de N_2O e NO quanto o acetato foi utilizado como fonte de carbono, sendo a razão de $\text{N-N}_2\text{O}/\text{N-NO}_3^-$ desnitrificado e $\text{N-NO}/\text{N-NO}_3^-$ desnitrificado iguais a 74% e 19% respectivamente. Já para o uso do etanol e da mistura, as emissões foram de 1,7% e 0, e 7,4% e 0,04%, respectivamente. A eficiência de desnitrificação para todos os casos foi superior a 85%.

O estudo, porém não resulta em uma correlação do tamanho da cadeia de carbono com as emissões dos gases em questão. Além disso, os autores verificaram que uma quantidade significativa de NO está relacionada com expressivas emissões de N_2O , de forma que a inibição pelo NO_2^- não se apresenta como relatado pela literatura.

Os estudos de Ghaniyari-Benis et al (2010) em biofiltro multiestágio utilizado em tratamento anaeróbio de efluente sintético com melaço como fonte de carbono. Após a adição do nitrato, os autores observaram um aumento de 74% do volume de biogás produzido, sendo que a produção de CO_2 praticamente dobrou enquanto a de CH_4 reduziu em aproximadamente 30%. A redução da produção do metano foi atribuída possivelmente aos intermediários da desnitrificação como N_2O , NO e NO_2 . Andalib et al (2011) em sua revisão também enfatizaram o comum decréscimo do metano na composição do biogás como resultado da produção do N_2 e do CO_2 , além da inibição da metanogênese pelo N_2O formado.

Wunderlin et al (2012) analisaram a produção de N_2O e NO por um sistema de lodo ativado sob condições nitrificantes e desnitrificantes, em um sistema batelada em escala laboratorial. Sob condições anóxicas, a taxa de emissão (r_e) de N_2O ficou em torno de 0,2% da taxa de redução (r_r) de nitrato. Na presença de oxigênio em concentrações de 0,1-0,2 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$, houve acúmulo de nitrito, a emissão de N_2O alcançou valores de 0,8 a 18,9% da r_r de nitrato, com a r_e do gás NO de 0,4 a 2,6% da r_r do nitrato.

Semelhante a Chiu e Chung (2003), Ray et al (2014) procuraram minimizar a emissão de $\text{N-N}_2\text{O}$ maximizando a remoção de N-NO_3^- e remoção de DQO. Para isso, avaliaram o efeito da glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) e do acetato de sódio (CH_3COONa) como fonte de carbono, e do nitrato de potássio (KNO_3) e nitrato de cálcio [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] como fonte de NO_3^- . Os ensaios foram realizados em bateladas em condições anaeróbias, com bactérias desnitrificantes

isoladas de amostras de solo. Os autores observaram que a taxa de desnitrificação variou entre 1,9 e 9,1 mgN/dia para nitrato. A taxa de desnitrificação apresentou-se mais elevada na presença de KNO_3 e CH_3COONa comparada ao $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e glicose como fonte de nitrato e carbono, respectivamente. Além disso, concluíram que a emissão de N_2O variou entre 0,12 e 0,82 $\mu\text{gN/dia}$.

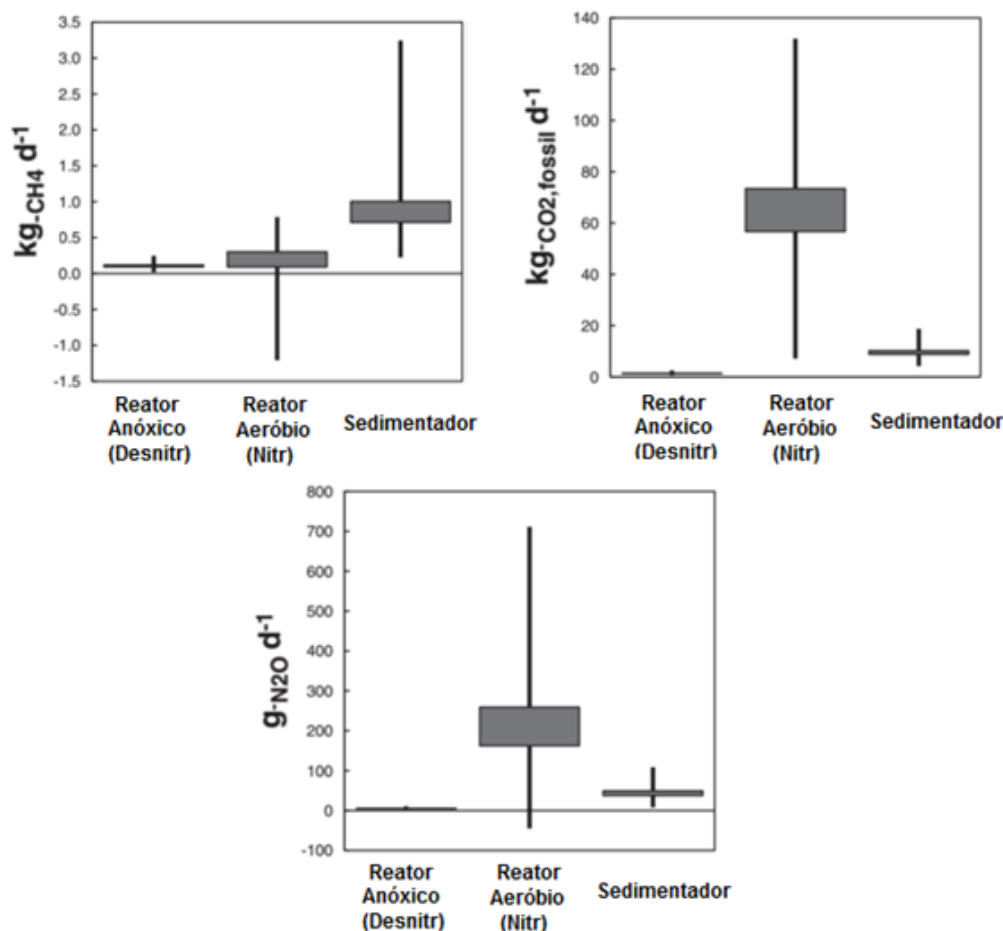
O estudo de otimização proposto por Ray et al (2014) demonstraram que para a concentração de N-NO_3^- e DQO iguais a 247,39 mgL^{-1} e 4500 mgL^{-1} respectivamente, durante o tempo de incubação de 6 dias, as eficiências de remoção de N-NO_3^- e matéria orgânica foram de 97,61 e 93,07 respectivamente, enquanto a emissão de N_2O atingiu o valor de 0,69 μg , aproximadamente 0,003% do nitrato removido.

Além da fonte de carbono, fonte de nitrato, tempo de incubação, proposta por Ray et al (2014), ou da relação C/N proposta por Chiu e Chung (2003), a temperatura deve ser levada em consideração em estudos de otimização da desnitrificação, uma vez que em temperaturas mais elevadas os processos biológicos aceleram, promovendo maiores taxas de remoção de matéria orgânica e nitrato. Porém, como destacado por Poh et al (2015), o aumento da temperatura pode resultar no acúmulo de N_2O no sistema, aumentando sua emissão, devido à redução de sua solubilidade do meio.

Além do N_2O , outros gases como CO_2 e CH_4 também são considerados gases de efeito estufa e são produtos das etapas biológicas do tratamento de efluentes. Schneider et al (2015) estudaram a emissão desses gases em uma estação de tratamento de água para reúso na Califórnia, EUA, nos reatores de nitrificação e desnitrificação. Os autores observaram uma emissão total de 1,5 ($\pm 0,2$) gCO_2 fóssil m^{-3} de efluente tratado, 0,5 ($\pm 0,1$) $\text{g-CO}_2\text{-eq}$ de CH_4 m^{-3} e 1,8 ($\pm 0,5$) $\text{g-CO}_2\text{-eq}$ de N_2O m^{-3} para um total de emissões de 3,9 ($\pm 0,5$) $\text{g-CO}_2\text{-eq}$ m^{-3} .

Os autores ainda evidenciaram que as emissões de CH_4 foram menores no reator aeróbio devido à inibição da formação do gás e da oxidação do que foi formado, enquanto que a emissão do metano foi maior no decantador, no qual se propicia um meio anaeróbio com matéria orgânica disponível, possibilitando assim a metanogênese. Com relação ao N_2O , a taxa de emissão foi maior no reator aeróbio comparado ao anóxico, correspondendo a 81% da emissão total. A Figura 7 apresenta a emissão dos gases estudados em cada um dos compartimentos avaliados pelos autores.

Figura 7 - Emissão dos gases de efeito estufa de uma estação de tratamento de água para reúso

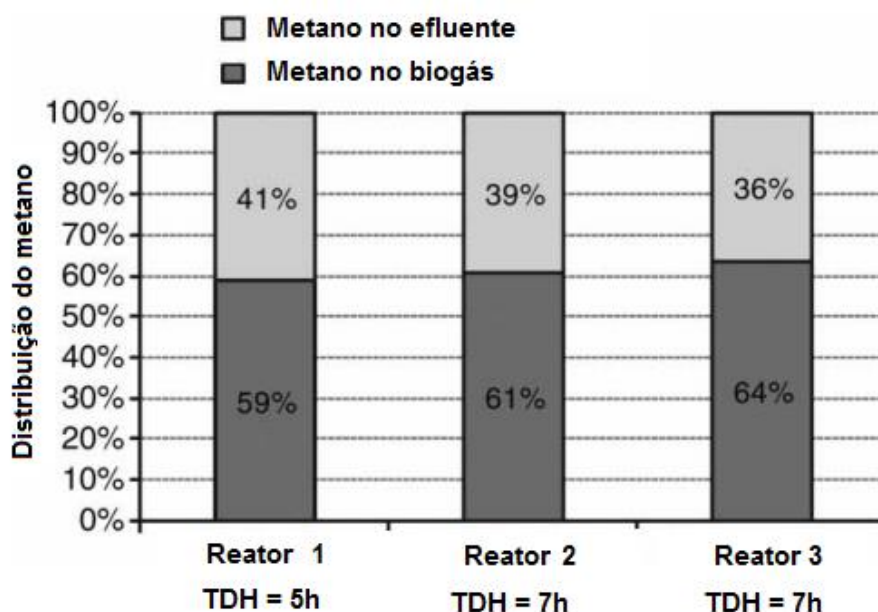


Fonte: Adaptado de Schneider et al (2015)

Além da emissão do biogás na forma gasosa, há ainda uma parcela dissolvida no efluente final, o que diminui o potencial energético da produção do biogás. Segundo Cakir and Stenstrom (2005), no que se refere ao metano, a massa do gás dissolvido pode ser equivalente à massa recuperada de metano no gás para efluentes de baixa carga. Para taxa de carregamento extremamente baixa, pode-se considerar que todo o gás é perdido no efluente, segundo Kobayashi et al (1983).

Souza et al (2011) mensuraram o CH₄ dissolvido em efluentes de reatores UASB de diferentes escala, tratando esgoto doméstico e concluíram que a perda do metano dissolvido no efluente variou entre 36 e 41% do total do metano gerado no reator, como exemplificado pela Figura 8.

Figura 8 - Porcentagem de metano recuperado em biogás e perdido no efluente, em reatores UASB



Fonte: Adaptado de Souza et al (2011)

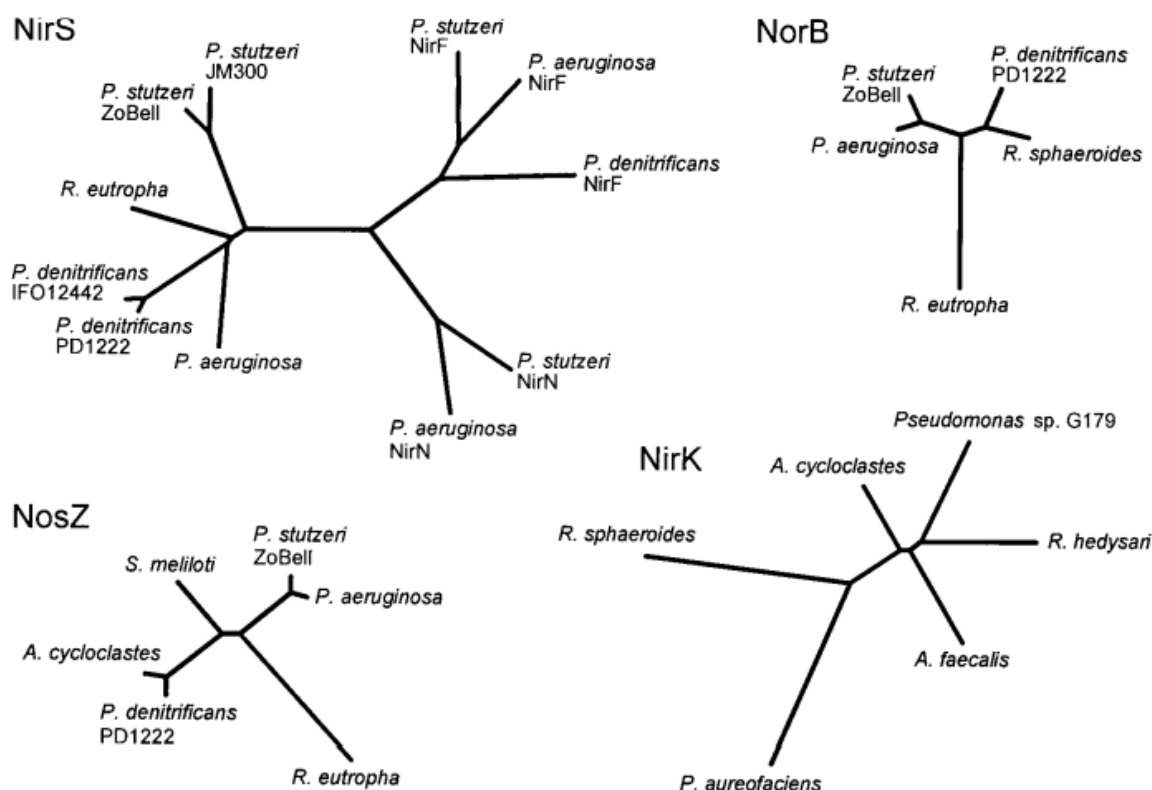
Em relação ao N_2O , possui uma solubilidade em água relativamente alta comparada aos demais gases, o que pode levar à maior parte do gás estar dissolvido no efluente final. A quantidade de gás dissolvida depende, portanto, da constante de Henry do gás na temperatura especificada bem como da pressão parcial do gás dentro do reator.

3.5. Diversidade biológica no processo de desnitrificação

Pesquisas indicam que a diversidade biológica presente no processo da desnitrificação é bastante elevada. Várias enzimas redutases estão envolvidas nas transformações dos elementos: nitrato redutase (*nar* ou *nap*), nitrito redutase (*nirS* ou *nirK*), óxido nítrico redutase (*norB*) e óxido nitroso redutase (*nosZ*) (ZUMPFT, 1997).

Em sua revisão, Zumpft (1997) apresenta uma gama de organismos atrelados a tais enzimas, que, por conseguinte se relacionam com o processo da desnitrificação, como apresentado pela Figura 9.

Figura 9 - Microrganismos relacionados com enzimas redutases participantes do processo de desnitrificação



Fonte: Zumpft (1997)

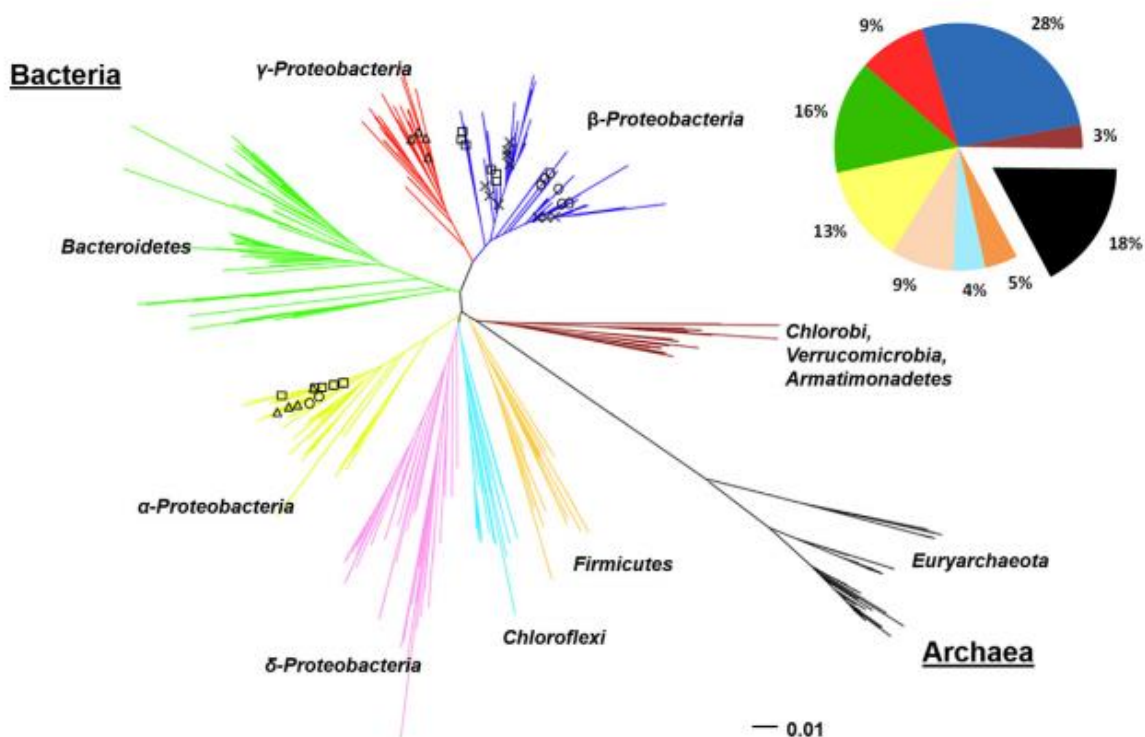
Considerando ainda a problemática da emissão do gás N_2O , a enzima redutase *nosZ* apresenta especial atenção, por ser a responsável pelo processo de desnitrificação completo, com a emissão do gás N_2 . Nesse contexto, Hou et al, 2012 analisaram a diversidade biológica associada à enzima *nosZ* em compartimentos biológicos do tipo anaeróbio, anóxico e aeróbio, em três estações de tratamento municipal na China. Inicialmente os autores concluíram que a diversidade microbiológica entre diferentes compartimentos de uma mesma estação foi inferior à diversidade da microbiota de compartimentos com mesmo processo biológico, porém de estações de tratamento distintas. Isso mostra que a influência do afluente foi mais expressiva que o tipo de tratamento ou presença de oxigênio.

A análise foi realizada por reação em cadeia da polimerase-eletroforese em gel de gradiente desnaturante (PCR-DGGE), cujo resultado indicou quem a afiliação mais provável das bactérias destacadas pelo gene *nosZ* seria as bactérias desnitrificantes de α - e β -proteobacteria, incluindo *Alicyclophilus denitrificans*, *Herbaspirillum* sp., *Paracoccus denitrificans* e *Rhodopseudomonas palustris*.

Com relação à biomassa responsável pela remoção do nitrogênio, Shen et al (2013) investigaram a diversidade biológica no processo de desnitrificação em um reator de leito empacotado com polímero biodegradável a partir do método de pirosequenciamento. Os autores identificaram que 99,71% das espécies do biofilme pertenciam aos filos Proteobacteria, Bacteroidetes, Chloroflexi, Firmicutes, Spirochaetes e Actinobacteria. *Diaphorobacter* e *Acidovorax* contituiram 52,75% dos gêneros identificados, os quais são bactérias desnitrificantes, contando ainda com a presença de gêneros como *Dechloromonas*, *Alicyclophilus*, *Roseiflexus*, *Prevotellaceae uncultured*, *Treponema*, *Cloacibacterium*, *Pectinatus*, *Stenotrophomonas*, *Cellulomonas*, *Desulfovibrio*, *Azospira*, *Flavobacterium* e *Anaeroarcus*.

Segundo a revisão proposta por Lu et al (2014), o filo Proteobacteria representa 59% e as *Bacteroidetes* 16% das bactérias desnitrificantes em tratamento de efluentes, com destaque para *Hyphomicrobium*, *Paracoccus*, *Pseudomonas* and *Comamonas* spp. Porém, além das bactérias dos filos comumente já comumente encontrados anteriormente, os autores destacam uma parcela de 18% da comunidade desnitrificantes formada por arqueias como indicado na Figura 10.

Figura 10 - Diversidade microbiológica da comunidade desnitrificante



Fonte: Lu et al (2014)

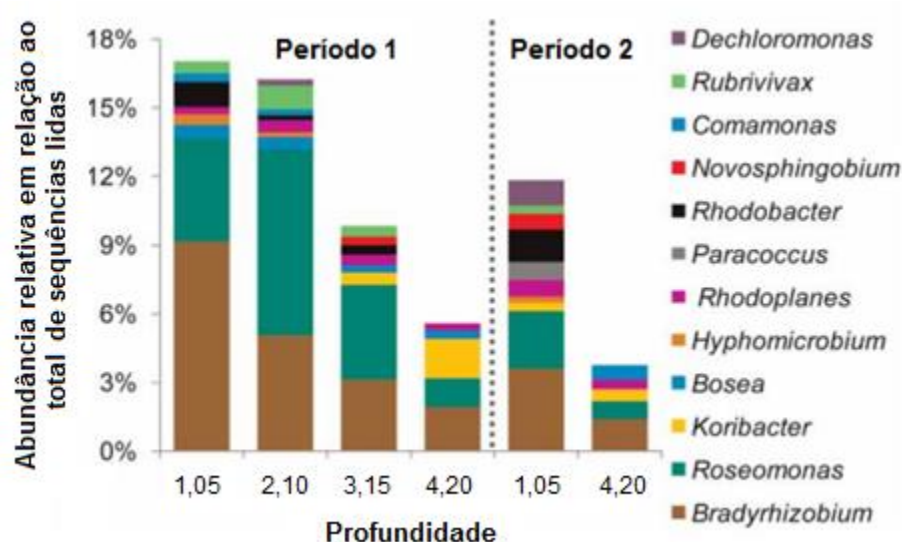
Mac Conell et al (2015), por sua vez, apresentaram a análise por pirosequenciamento de um filtro biológico percolador com placas intercaladas com espuma de poliuretano de fluxo descendente. Os autores avaliaram a diferença da comunidade ao longo do perfil de altura do reator, bem como a diferença entre o período com aplicação de $0,45 \text{ kgDQOm}^{-3}\text{d}^{-1}$ (P1) e de $0,37 \text{ kgDQOm}^{-3}\text{d}^{-1}$ (P2).

Devido ao fluxo descendente do filtro, a composição bacteriana é mais numerosa no topo do filtro, uma vez que há o primeiro contato com a carga orgânica, possibilitando o crescimento da microbiota.

O gênero *Bradyrhizobium*, o mais abundante (Figura 11), é constituída por bactérias quimiorganotróficas, que fixam carbono pela energia liberada pela oxidação da matéria orgânica. Sua redução ao longo da profundidade estaria vinculada, portanto, à redução das concentrações de matéria orgânica. O segundo gênero mais abundando foi o *Roseomonas*, que compreende bactérias que crescem anaerobicamente na ausência de luz ou em condições fotoheterotróficas, utilizando luz como fonte de energia e matéria orgânica como fonte de carbono.

Já microrganismos do gênero *Koribacter* apresentou aumento da população com o aumento da profundidade (Figura 11). Segundo os autores, algumas espécies desse gênero são heterotróficos versáteis, utilizando açúcares simples a substratos mais complexos (hemicelulose, celulose e quitina) como fontes de carbono, adaptado a baixas condições nutricionais.

Figura 11 - Composição da comunidade de bactérias desnitrificantes ao longo da profundidade do filtro e nos diferentes períodos

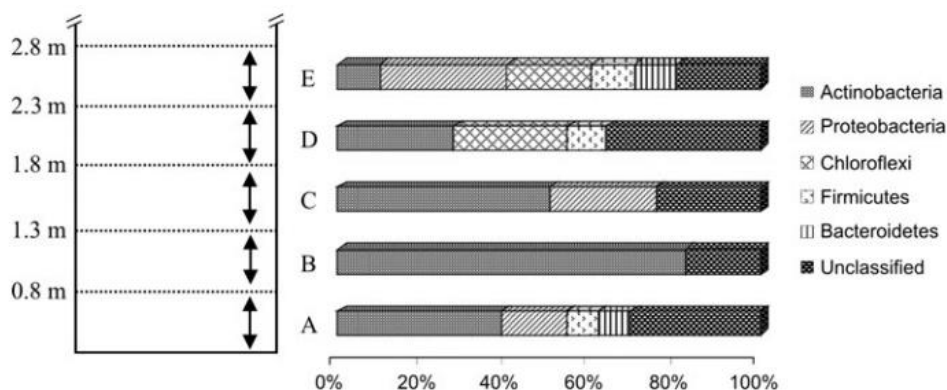


Fonte: Adaptado de Mac Connell et al (2015)

Reboleiro-Rivas et al (2015) avaliaram a remoção de nitrogênio em um reator de membrana de leito móvel para tratamento de esgoto municipal, no que tange a diferenciação da comunidade microbiológica em biomassa aderida e suspensa. Os autores concluíram que não há diferenças estatísticas entre a comunidade nos dois tipos de biomassa, além delas serem influenciadas pelas mesmas variáveis como concentração de sólidos, DQO, temperatura.

Com relação a reatores anaeróbios tratando efluente doméstico, Lucena et al (2011) avaliaram a diversidade biológica de reatores UASB em escala real ao longo do perfil de altura do reator (A = 0,8 m – Fundo; B = 1,3 m; C = 1,8 ; D = 2,3 m e E = 2,8 m). A Figura 12 e apresenta os filos de bactérias predominantes encontrados ao longo das diferentes alturas do reator estudado.

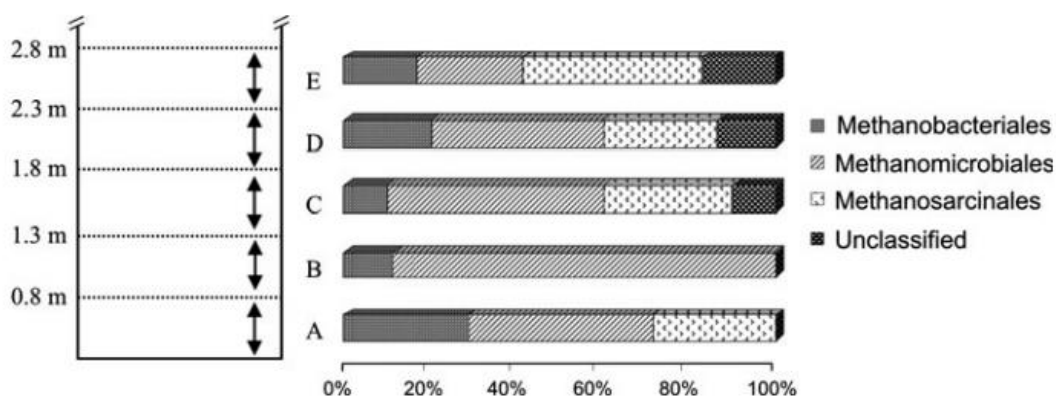
Figura 12 - Distribuição dos filos do domínio Bactéria ao longo do perfil do reator



Fonte: Lucena et al (2011)

Do total das espécies do domínio Bactéria, 42% foram pertencentes ao filo Actinobacteria, cujas espécies têm um papel importante da decomposição da matéria orgânica. As espécies desse filo estiveram mais predominantemente nos níveis A, B e C e são descritos como organismos responsáveis pela degradação de matéria orgânica complexa, que gera os precursores da formação do metano.

Figura 13 - Distribuição de ordem do domínio Archaea ao longo do perfil do reator



Fonte: Lucena et al (2011)

A distribuição do domínio Archaea foi similar ao longo do reator, apesar do nível B apresentar menor diversidade. Foi detectada a maior presença de espécies da ordem *Methanomicrobiales*, representando 42% das sequências encontradas.

Nesse contexto, esperou-se obter uma diferenciação dos grupos de organismos encontrados entre as etapas sem desnitrificação e com desnitrificação, devido à predominância de arqueas metanogênicas no primeiro caso e de organismos desnitrificante nos demais casos, em competição pelo uso do substrato.

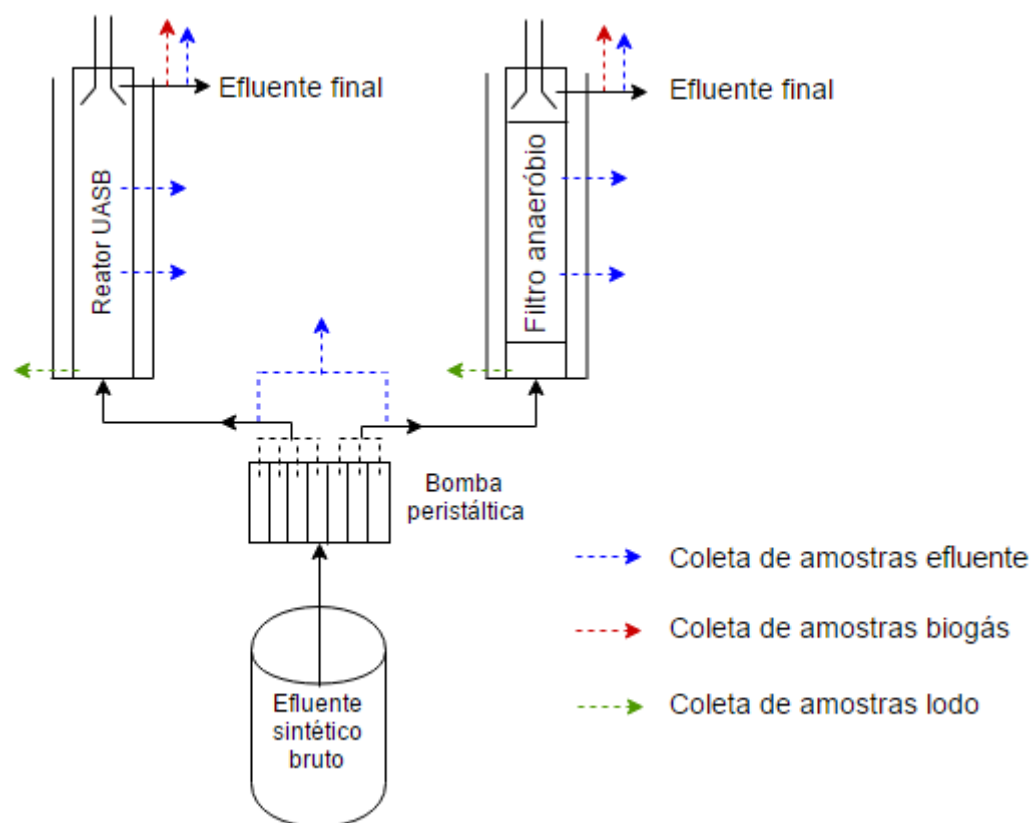
4. METODOLOGIA

4.1. Aspectos construtivos

4.1.1. Sistema operacional

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp, Campinas, SP. Na Figura 14 está apresentado o esquema do sistema, com indicação dos pontos de coleta.

Figura 14 - Esquema da montagem experimental

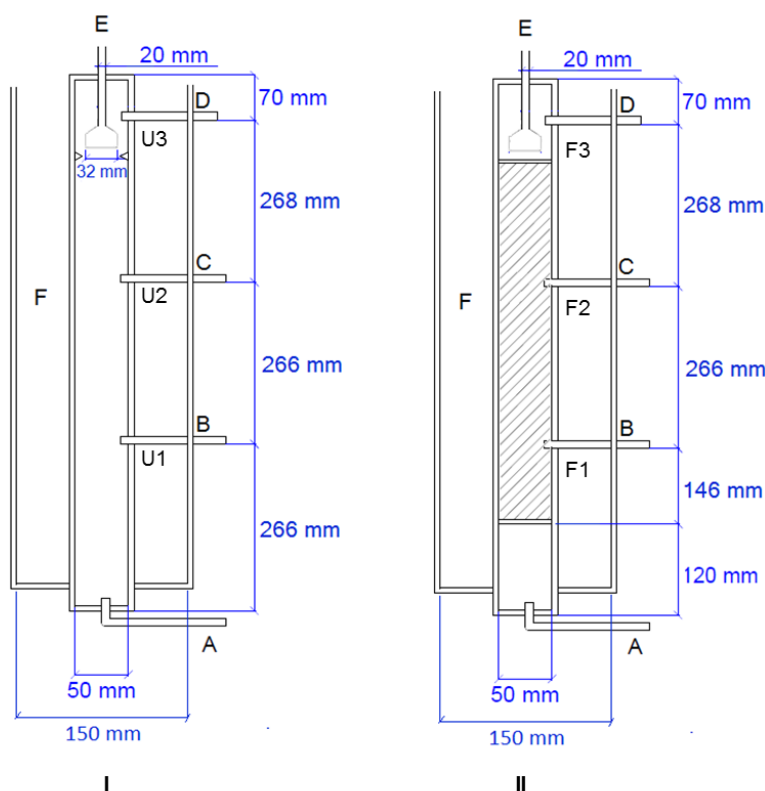


Uma bomba peristáltica (Ismatec, IP 12, ISM 942) foi utilizada para alimentar os reatores.

4.1.2. Reatores

A Figura 15 apresenta o esquema construtivo dos reatores UASB e FA.

Figura 15 - Esquema dos reatores UASB (I) e FA (II). Dimensões dadas em mm. **A**: Entrada de efluente; **B**: Coleta na altura 266 mm (U1 e F1); **C**: Coleta na altura 532 mm (U2 e F2); **D**: Coleta na altura de 800 mm (U3 e F3); **E**: Coleta de gás prevista; **F**: Compartimento para manutenção da temperatura



Ambos os reatores foram construídos em escala de bancada, com fluxo ascendente. O reator UASB foi construído com tubos de PVC (diâmetro externo: 50 mm, diâmetro interno 44 mm) altura total de líquido de 800 mm (Figura 15), volume total de 1220 mL, com separador trifásico na parte superior, para sedimentação do lodo que ascende e coleta do biogás formado.

O FA foi construído na forma cilíndrica em módulos para realização da análise do meio suporte, tubos de PVC (diâmetro externo: 50 mm, diâmetro interno 44 mm) altura total de líquido de 800 mm (Figura 15). Decidiu-se implantar o dispositivo para coleta de gás também no FA com o objetivo de coletar o biogás produzido para análises de composição e comparação entre os reatores.

Foi utilizado meio suporte próprio para tratamento de efluentes, cuja ilustração e especificações são apresentadas pela Figura 16 e Tabela 5.

Figura 16 - Meio suporte do filtro anaeróbio

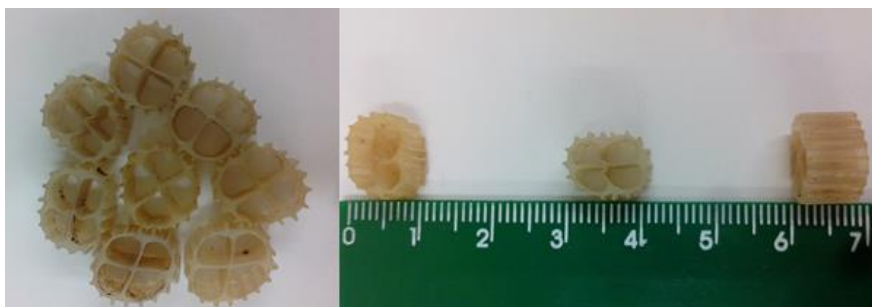


Tabela 5 - Propriedades do meio suporte

Material	Polietileno
Diâmetro nominal (mm)	9,1
Comprimento nominal (mm)	7,2
Densidade (gcm^{-3})	0,95
Área específica para crescimento do biofilme (m^2m^{-3})	500

O volume total do reator foi de 1220 mL, e volume útil de 920 mL, com redução de 25% devido ao volume do meio suporte. O reator continha ainda um fundo falso de aproximadamente 120 mm, sendo separado por uma placa perfurada de poliestireno, cujos espaços livres impedem a passagem de unidades constituintes do meio suporte. Da mesma maneira, na altura 750 mm do reator, outra placa perfurada delimitava o meio suporte, impedindo sua flutuação.

Ambos os reatores possuem pontos de coleta nas alturas intermediárias 266 e 532 mm para coleta do efluente para análise do perfil da desnitrificação ao longo da altura e para análise da microbiota atuante no lodo. Os reatores possuíam também uma camisa de água aquecida a 30°C para manutenção da temperatura, sendo o volume de água limitado pelo reator e um tubo de 150 mm de diâmetro.

Em ambos os reatores foi instalado o sistema de separação trifásica com a intenção de evitar perda do biogás pela saída de efluente. Entretanto, esse dispositivo não foi efetivo para nenhum dos reatores, uma vez que o biogás produzido continuou sendo eliminado pela saída

do líquido. Isso gerou a necessidade de alteração do ponto de coleta de gás, como será detalhado no item 4.6.

Alguns detalhes construtivos dos reatores são apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Detalhes construtivos dos reatores. **A:** Reator UASB à esquerda, vista de fora do compartimento para manutenção da temperatura e FA à direita, vista do reator. Detalhe dos pontos de coleta intermediários e dos módulos construtivos do reator. **B:** Detalhe do compartimento para banho de manutenção da temperatura. **C:** Selo hídrico para impedir a saída do biogás. **D:** Detalhe do ponto de coleta intermediário nos reatores



Considerando a forma não convencional em termos da relação comprimento/diâmetro, e conseqüentemente volume útil de operação de ambos os reatores, foi uma escolha construtiva determinada com o objetivo de facilitar a operação. Com menor volume, a preparação do efluente sintético foi facilitada, bem como o controle das condições operacionais, permitindo estabilidade na coleta de dados e possibilidade de conclusões estatísticas com menor quantidade de dados coletados.

4.2. Inóculo

Os reatores foram inoculados com lodo proveniente de reatores do tipo filtro anaeróbio que estão em operação há mais de 10 anos no Laboratório de Protótipos Aplicados ao Tratamento de Águas e Efluentes (LABPRO) da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP. Diversas pesquisas já trabalharam com o reator, tanto para remoção de matéria orgânica quanto para desnitrificação. (TONETTI et al, 2010; TONETTI et al, 2011; CRUZ et al, 2013; SILVA et al, 2015).

O reator do qual o inóculo foi retirado estava em operação, tratando efluente bruto proveniente de uma região da universidade com a presença de hospitais e creche, efluente cuja caracterização em outros trabalhos apresentou-se próximo das características de esgoto doméstico (TONETTI et al, 2011).

A caracterização do lodo foi realizada previamente à inoculação para avaliação dos parâmetros descritos na Tabela 6, considerando amostras em triplicata.

Tabela 6 - Análises do lodo

Nome	Metodologia
Sólidos Totais (ST)	SM 2540 B
Sólidos Totais Fixos (STF) e Voláteis (STV)	SM20 2540 E
Sólidos Suspensos Totais (SST)	SM20 2540 D
Sólidos Suspensos Fixos (SSF) e Voláteis (SSV)	SM20 2540 E
pH	SM 4500 H ⁺ B
Alcalinidade	Ripley et al. (1986)
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	SM 5220 D
Carbono Orgânico Total (COT) ⁽¹⁾	EM 13137 / CEN (2001)

⁽¹⁾ Número de amostras para COT = 5

A estratégia para definir a quantidade de lodo inoculada foi baseada nas recomendações sugeridas por Chernicharo (2007) para *start-up* de reatores anaeróbios. O volume de lodo foi determinado segundo as Equações 8 a 10, de acordo com as características de vazão, DQO alimentada e concentração de sólidos voláteis no lodo.

- Vazão mássica orgânica aplicada (L_0)

$$L_0 = Q \times S_0 \quad \text{Equação 8}$$

Q: Vazão do efluente bruto (m^3d^{-1})

S_0 : DQO esperada no efluente bruto (500 mgDQO.L^{-1})

- Massa de inóculo necessária (M_S)

$$M_S = L_0 / L_S \quad \text{Equação 9}$$

$L_S = 0.3 \text{ kgDQO.kgSTV}^{-1}.\text{d}^{-1}$: Taxa de carregamento biológico adotada durante o *start-up* do reator

- Volume de inóculo (V_S)

$$V_S = M_S / (\gamma \times C_S) \quad \text{Equação 10}$$

γ : Densidade do inóculo (kg.m^{-3}) $\rightarrow$ soma da massa de água e de ST por m^3 de líquido

C_S : Concentração de STV (%)

As equações descritas foram utilizadas como uma orientação base para definir a quantidade de inóculo de cada reator. Os resultados obtidos corresponderam a aproximadamente 16,5% do volume do reator preenchidos com volume de inóculo.

Sendo o equacionamento uma aproximação, o volume final foi definido como 20% do volume de cada reator preenchido com o inóculo utilizado.

4.3. Efluente sintético

O efluente utilizado foi sintético, com características semelhantes ao utilizado por Torres (1992) citado por Borges (2003), simulando as características do esgoto sanitário. A composição utilizada é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição da água residuária sintética (Torres, 1992; Borges, 2003)

Composto	Concentração (mgL ⁻¹)
<i>Carboidratos</i>	
Sacarose	38,5
Amido	125,4
Celulose	37,4
<i>Proteína</i>	
Extrato de Carne	228,8
<i>Lípídeos</i>	
Óleo de soja*	56,1
<i>Sais</i>	
NaCl	137,5
MgCl ₂ .6H ₂ O	3,9
CaCl ₂ .2H ₂ O	2,5
<i>Tampão</i>	
NaHCO ₃	200

*Adicionam-se três gotas de detergente comercial por litro para emulsionar o óleo.

Ao efluente sintético foi adicionado KNO₃ de forma a produzir diferentes concentrações de N-NO₃⁻ para avaliar a eficiência da desnitrificação. Dessa maneira, simulase a mistura do efluente nitrificado em uma unidade aeróbia com o efluente bruto com características de esgoto sanitário, o qual será alimentado na unidade desnitrificante.

A recirculação do efluente nitrificado na realidade implicaria em diluição da DQO na entrada do reator desnitrificante, bem como traia a presença de outros compostos como sulfetos e OD. Entretanto, para o escopo dessa pesquisa, não foram considerados demais compostos no sistema, bem como foi fixada o valor de DQO para melhor definição das etapas operacionais, considerando variação apenas na concentração de N-NO₃⁻.

As concentrações de KNO₃ utilizadas para a obtenção dos valores de N-NO₃⁻ requeridos em cada etapa estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Adição de KNO_3 para concentração de N-NO_3^- desejada (mgL^{-1})

Concentração de N-NO_3^- desejada (mgL^{-1})	Concentração de KNO_3 adicionada (mgL^{-1})
25,0	180,5
50,0	360,9
75,0	541,3
100,0	721,8

Essas composições do efluente sintético bruto foram definidas tendo-se como base o trabalho de Silva et al (2015), que promoveu mesclas de efluente sanitário bruto com efluente nitrificado em filtro de areia, juntamente com a operação dos reatores, que indicaram a possibilidade de alimentação de maiores concentrações.

O efluente sintético era preparado as segundas (10 L), quartas (10 L), e sextas feiras (15 L). Após a dissolução dos reagentes no volume requerido, o efluente era levado à autoclave por 15 minutos na temperatura de 120°C e pressão de 1,0 bar e então alimentado nos reatores. O processo de autoclavagem foi implementado com o objetivo de eliminar micro-organismos do meio líquido capazes de consumir o meio sintético, bem como melhorar a dissolução de alguns componentes. Antes da realização do processo, o efluente sintético não permanecia homogêneo dentro do recipiente de armazenamento, de forma que a bomba succionava uma amostra não representativa.

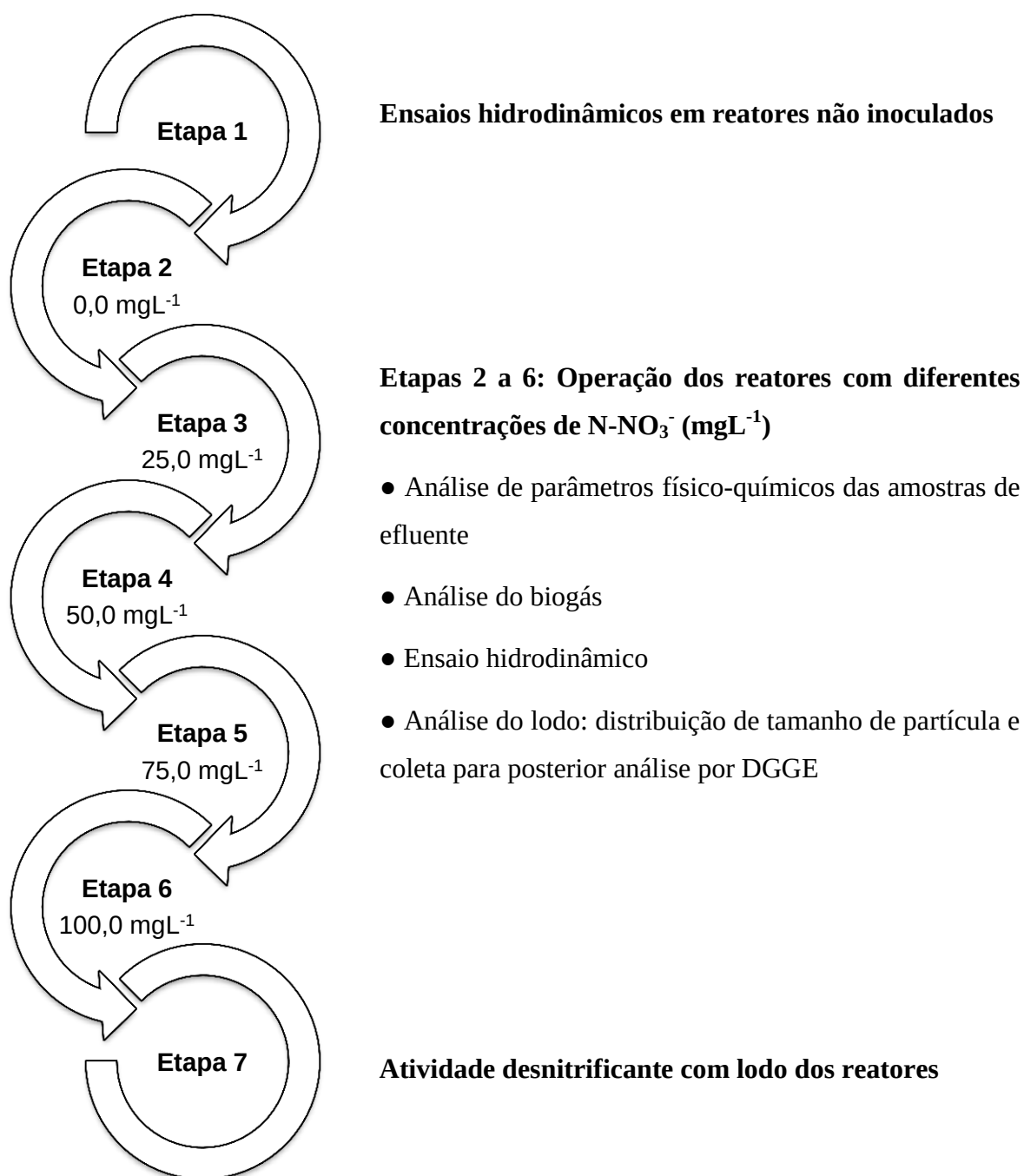
4.4. Aspectos operacionais

Em todo o período experimental o compartimento para a manutenção da temperatura dos reatores foi mantido a 30°C com o uso de um aquecedor acoplado a um termostato.

Para ambos os reatores, o tempo de detenção hidráulica (TDH) foi de 12 h, resultando em uma vazão de alimentação do UASB de $1,69 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e do FA de $1,28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Eles foram avaliados simultaneamente, utilizando o mesmo efluente sintético bruto para o tratamento. A definição do TDH foi realizada para facilitar a operação. Dessa forma, com menor vazão de entrada, prolongava-se a necessidade de fabricação de efluente sintético.

Na Figura 18 estão apresentadas as etapas de desenvolvimento da pesquisa, para diferentes concentrações de N-NO_3^- trabalhadas.

Figura 18 – Resumo das etapas do projeto



4.5. Coleta e análise do efluente

As coletas eram realizadas duas vezes por semana (terças e quintas feiras) durante o período para avaliação dos parâmetros do efluente. O sentido da coleta foi padronizado como descendente:

- Coleta 1: Efluente na saída dos reatores na altura 800 mm (U3 e F3).
- Coleta 2: Efluente na altura 532 mm (U2 e F2)
- Coleta 3: Efluente na altura 266 mm (U1 e F1)
- Coleta 4: Efluente bruto (B)

As amostras intermediárias foram coletadas com auxílio de uma bomba peristáltica (Ismatec, REGLO *Digital* MS-4/8), cuja vazão utilizada foi igual à vazão de entrada dos reatores. Dessa maneira, evitou-se alteração do volume de efluente dentro do reator, assegurando que a porção coletada era referente sempre ao mesmo ponto de interesse.

O número de amostras (n) por etapa e o período de coleta encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Número de amostras para análise do efluente e dias de operação

Etapa	Número de amostras (n)	Dias de operação
Etapa 2	9 / 7 ⁽¹⁾	1 - 63
Etapa 3	7	64 - 104
Etapa 4	7	105 - 133
Etapa 5	7	134 - 175
Etapa 6	11/3 ⁽²⁾	176 - 229

⁽¹⁾ 9 amostras (B, U3 e F3) e 7 amostras (U2, F2, U1, F1)

⁽²⁾ 11 amostras (N-NO₃⁻, N-NO₂⁻ e DQO) e 3 amostras (N-NH₃, N-NTK, pH, AP, AT, COD)

Amostras que apresentaram diferenças superiores a 10% entre o valor da concentração de N-NO₃⁻ esperada e obtida no efluente bruto não foram utilizadas. O critério de parada da etapa foi considerado como a obtenção de desvio padrão das médias de remoção de DQO e/ou de N-NO₃⁻ inferiores a 10% nas últimas três amostras da etapa, considerando também o número mínimo para a análise estatística dos dados.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP (LABSAN), sendo baseadas no

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA et al, 2012). As análises das amostras coletadas estão especificadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Análises das amostras líquidas

Tipo	Nome	Metodologia
1	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	SM 5220 D
1	Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	SM 5310 B
1	Nitrato (N-NO ₃ ⁻)	Robarge et al (1983)
1	Nitrito (N-NO ₂ ⁻)	SM 4500 NO ₂ B
2	Nitrogênio amoniacal (N-NH ₃)	SM 4500 NH ₃ C
2	Nitrogênio Total Kjeldahl (N-NTK)	SM 4500 N Org B
2	pH	SM 4500 H ⁺ B
2	Alcalinidade Parcial (AP)	Ripley et al (1986)
2	Alcalinidade Total (AT)	
3	Turbidez	SM 2130 B
3	Cor Aparente	HACH 8025
3	Cor Verdadeira	
4	Temperatura	SM 2550 B
5	Sólidos Suspensos Totais	SM 2540 D

Tipo 1: Todos os pontos de coleta; Tipo 2: Apenas na entrada e saída dos reatores; Tipo 3: Entrada e saída dos reatores, triplicata ao final da etapa de operação; Tipo 4: Camisa de água dos reatores; Tipo 5: Entrada e saída, ao final da operação dos reatores (Fim da etapa 6)

As análises do tipo 3 foram realizadas em triplicata ao final da operação da etapa apenas para caracterização dos reatores. As análises de N-NH₃ e NTK foram realizadas para todos os pontos nas etapas 2 e 3. A partir da etapa 4, elas foram realizadas apenas na entrada e saída dos reatores.

Durante a etapa 6, as análises foram simplificadas em N-NO₃⁻, N-NO₂⁻ e DQO para todos os pontos amostrais, e análise de N-NH₃, N-NTK, pH, AP, AT, COD apenas em triplicata para os pontos de entrada e saída.

4.5.1. Avaliação dos resultados do efluente

O cálculo de eficiência de remoção, quando pertinente, foi realizado segundo:

$$Rem(\%)P = \frac{P_0 - P_i}{P_0} \quad \text{Equação 11}$$

Rem (%)P: Remoção do parâmetro P;

P_0 = Concentração inicial/Concentração no efluente bruto do parâmetro P

P_i = Concentração no ponto desejado do parâmetro P

Os parâmetros, sejam eles em concentração ou eficiência, foram avaliados para determinar diferenças entre os reatores em uma mesma etapa e avaliar alteração do comportamento ao longo das etapas. Para uma mesma etapa, as médias dos parâmetros foram comparadas pelo teste de Wilcoxon, para amostras não paramétricas e pareadas, com intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Para a avaliação entre as etapas de tratamento, o teste utilizado foi Kruskal-Wallis (KW) com pós-teste de Mann-Whitney, ambos com intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). Os testes em questão referem-se a dados não paramétricos e independentes. Os testes estatísticos foram realizados utilizando o software Origin 9.1.

4.6. Análise do biogás

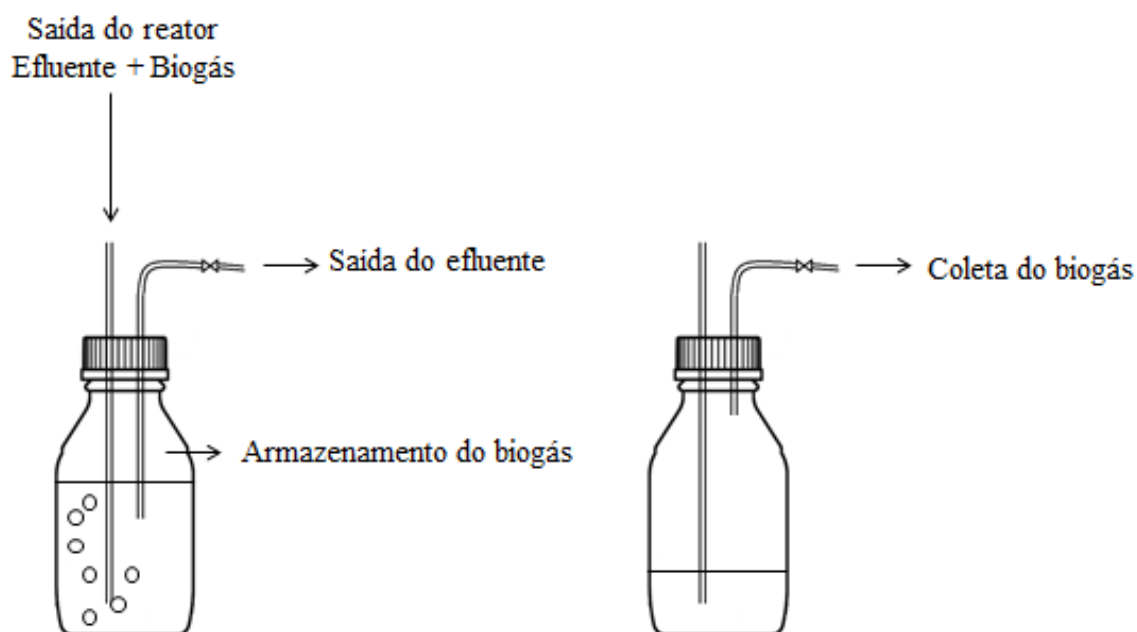
As amostras de biogás foram coletadas semanalmente, considerando o acumulado da produção no período de uma semana. As coletas foram realizadas em bolsas coletoras de gás do modelo FlexFoil SKC (válvula única em PP, 1 litro).

O local previsto para coleta de gás na parte superior dos reatores (Figura 15) não operou satisfatoriamente, possivelmente por uma falha de dimensionamento do *headspace*. Dessa forma, manteve-se a saída prevista de gás fechada para orientar o fluxo do biogás pela saída final de efluente, local onde foi instalado um sistema separador que possibilitasse a coleta do biogás nas bolsas, como apresentado pelo esquema da Figura 19.

O sistema separador era constituído por um frasco vedado, com tampa perfurada para entrada de líquido e biogás e tubulação móvel para saída. À medida que o efluente era

armazenado no frasco, formava-se um *headspace* pelo biogás do meio. Quando se desejava coletar o biogás, a tubulação de saída era posicionada no topo do frasco, de forma que a entrada de líquido direcionasse o gás para a bolsa coletora.

Figura 19 – Sistema separador para coleta do biogás



A caracterização foi realizada quanto aos teores de óxido nitroso (N_2O), metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2), gases considerados responsáveis pelo efeito estufa. Além disso, foi avaliado também o teor de nitrogênio gasoso (N_2), produto final da desnitrificação completa.

A análise do biogás foi realizada via cromatografia gasosa utilizando cromatógrafo modelo Shimadzu 17A acoplado à um espectrômetro de massas QP5050A, coluna capilar TG-BOND Q da Thermo Scientific, com as seguintes dimensões: comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0.32 mm e filme com espessura de 10 micrometros. O gás de arraste utilizado foi hélio com uma vazão de 1,7mL/min-1. As amostras foram injetadas manualmente com seringas Hamilton gastight. O volume injetado foi de 100 μ L por amostra no modo “Split” (1:100). Uma isoterma de 25°C foi utilizada para a separação do gás na coluna analítica. Foi utilizado uma faixa de massa de m/z 12 a m/z 60 no desenvolvimento da curva analítica usada para cada gás.

O número de amostras (n) obtidas por etapa e o período de coleta encontram-se descrito na Tabela 9.

Tabela 11 – Número de amostras e período de coleta em cada etapa

Etapa	Número de amostras (n)	Dias de operação
Etapa 2	3	34 - 63
Etapa 3	3	64 – 85
Etapa 4	2	109 – 134
Etapa 5	5	134 – 169
Etapa 6	6	177 – 218

4.6.1. Avaliação dos resultados do biogás

Os resultados da composição do biogás estão expressos em % v/v, ou seja, considera a composição de cada gás em termos do volume. O teste estatístico de Kruskal-Wallis com pós-teste de Mann-Whitney ($p < 0,05$) não é adequado para a comparação de média quando ambos os conjuntos amostrais possuem número de coletas menor que quatro. Dessa maneira, para garantir a confiabilidade da resposta, o teste foi aplicado apenas entre as etapas 2 e 6, de forma a avaliar a diferença de produção do biogás na etapa sem desnitrificação e na última etapa do trabalho.

A comparação entre as demais etapas bem como entre os reatores dentro de uma mesma etapa foi realizada por meio de avaliação de tendência, uma vez que o número de amostras coletadas é baixo para aplicação do teste estatístico adequado.

4.7. Ensaios hidrodinâmicos

O teste hidrodinâmico dos reatores busca avaliar os padrões de mistura. Para isso, ensaios de estímulo-resposta tipo pulso foram realizados com injeção de 1 mL de solução concentrada de LiCl (UASB: $7451,5 \text{ mgL}^{-1}$; FA: $5619,1 \text{ mgL}^{-1}$) afim de produzir concentração de Li^+ de $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ dentro do reator. O teor de lítio no efluente foi analisado segundo a metodologia SM 311B (APHA et al, 2012) em espectrofotômetro de absorção atômica (PerkinElmer, AAnalyst 300). A curva de calibração do equipamento foi realizado com solução padrão de lítio para espectrofotometria de $1000,0 \text{ mgL}^{-1}$ (Specsol).

Na etapa 1, os ensaios hidrodinâmicos foram avaliados em água de abastecimento para cada um dos reatores não inoculados. Para as etapas seguintes, os ensaios foram realizados com próprio efluente sintético nos reatores em operação após alcançar o equilíbrio dos parâmetros físico-químicos avaliados.

As condições definidas para a operação do equipamento estão na Tabela 12.

Tabela 12 – Condições do espectrofotômetro de absorção atômica para análise de Li

Condição	Valor
Comprimento de onda	670,8 nm
Corrente	15 mA
Vazão de ar	5,5 Lmin ⁻¹
Vazão de acetileno	0,2 Lmin ⁻¹

Os ensaios foram executados até que a concentração de Li⁺ na saída dos reatores não fosse detectada, resultando em uma duração aproximada de 44 h. O volume de amostra foi fixado em 15 mL, sendo a coleta realizada em intervalos regulares de 45 minutos.

4.7.1. Parâmetros dos ensaios hidrodinâmicos

Para a discussão dos resultados obtidos pelos ensaios hidrodinâmicos, foram calculados os parâmetros abaixo, segundo Levenspiel, 1999:

- Tempo de Detenção Hidráulica teórico (TDH_t)

$$TDH_t = \frac{V}{v} \quad \text{Equação 12}$$

V: volume do reator (mL)

v: vazão de entrada do reator (mL/h);

O TDH_t dos reatores foi dimensionado para 12 h.

- Tempo de Detenção Hidráulica observado (TDH_{obs})

$$TDH_{obs} = \frac{\sum_i t_i C_i \Delta T_i}{\sum_i C_i \Delta T_i} \quad \text{Equação 13}$$

t_i : tempo decorrido desde o início até a coleta

C_i : concentração do traçador no tempo i ;

Δt_i : intervalo de tempo decorrido entre a coleta i e a coleta $i-1$

- Construção de curvas adimensionais $C_0 \times \theta_0$

$$C_0 = \frac{C_i}{C_{max}} \quad \text{Equação 14}$$

$$\theta_0 = \frac{t_i}{TDH_t} \quad \text{Equação 15}$$

C_0 : concentração adimensional no tempo i ;

C_i : concentração do traçador no tempo i ;

C_{max} : valor máximo da concentração do traçador, referente à quantidade adicionada;

θ_0 : tempo adimensional no tempo i em relação ao TDH_t ;

t_i : tempo decorrido desde o início até o tempo da coleta i ;

TDH_t : tempo de detenção hidráulico teórico.

Parâmetros obtidos a partir da curva $C_0 \times \theta_0$, segundo Kreft et al, 1986.

- α : Tempo de detenção hidráulica (TDH_{obs}) observado com relação ao teórico (TDH_t)

$$\alpha = \frac{TDH_{obs}}{TDH_t} \quad \text{Equação 16}$$

Esse valor deve ser menor ou igual a 1. Caso o valor seja muito inferior a 1, o volume do reator é menor que previsto (indicação de zonas mortas)

- β : Tempo de formação do pico (T_p) pelo TDH_t

$$\beta = \frac{T_p}{TDH_{teórico}} \quad \text{Equação 17}$$

Para reatores pistonados o valor é 1. Caso seja muito inferior a 1, indica curtos circuitos ou volume morto

- γ : Índice de dispersão de Morril

Tempo em que 90% do traçador foi coletado sobre tempo em que 10% do traçador foi coletado.

$$\gamma = \frac{T_{90}}{T_{10}} \quad \text{Equação 18}$$

Valores próximos a 1 indicam fluxo pistonado e valores próximos de 21,9 indicam mistura completa. Recomenda-se índice menor que 2 para reatores projetados com fluxo pistonado.

A recuperação do traçador foi calculada considerando a concentração de saída nos intervalos de tempo de coleta e a vazão de operação dos reatores:

- Recuperação do traçador (Rec%)

$$Rec\% = \frac{\sum_i C_i v \Delta T_i}{V_{inj} C_{inj}} \times 100 \quad \text{Equação 19}$$

C_i : concentração do traçador no tempo i ;

v : vazão de operação (L/h);

Δt_i : intervalo de tempo decorrido entre a coleta i e a coleta $i-1$

V_{inj} : volume de injeção da solução concentrada do traçador Li^+ ;

C_{inj} : concentração de Li^+ da solução de injeção do traçador;

4.7.2. Modelos teóricos uniparamétricos

Para a comparação dos dados experimentais com modelos teóricos propostos por Levenspiel (1999), foram construídas curvas do tipo $E_0 \times \theta$, e calculados parâmetros de variância, como descritos a seguir:

- Construção de curvas adimensionais $E_0 \times \theta$

$$E_i = \frac{C_i}{\sum C_i \Delta t_i} \quad \text{Equação 20}$$

$$E_0 = \frac{E_i}{TDH_{obs}} \quad \text{Equação 21}$$

$$\theta = \frac{t_i}{TDH_{obs}} \quad \text{Equação 22}$$

E_i : distribuição da idade de saída no tempo i ;

E_0 : distribuição da idade de saída adimensional;

θ : tempo adimensional no tempo i em relação ao TDH_{obs} ;

- Variância dos pontos experimentais (σ^2)

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i t_i^2 C_i \Delta T_i}{\sum_i C_i \Delta T_i} - TDH_{obs}^2 \quad \text{Equação 23}$$

- Variância adimensional (σ_θ^2)

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{TDH_{obs}^2} \quad \text{Equação 24}$$

As equações para determinação dos parâmetros de dispersão (D/uL) e dos modelos DPI, DGI e N-CSTR estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros e equação dos modelos teóricos uniparamétricos

Modelo	Parâmetro	Equação
Dispersão de pequena intensidade (DPI)	$\sigma_{\theta}^2 = 2 \left(\frac{D}{uL} \right)$ Equação 25	$E_{\theta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D/uL)}} \exp \left[-\frac{(1-\theta)^2}{4(D/uL)} \right]$ Equação 26
Dispersão de grande intensidade (DGI)	$\sigma_{\theta}^2 = 2 \left(\frac{D}{uL} \right) + 8 \left(\frac{D}{uL} \right)^2$ Equação 27	$E_{\theta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D/uL)}} \exp \left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D/uL)} \right]$ Equação 28
Tanques de mistura completa em série (N-CSTR)	$N = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2}$ Equação 29	$E_{\theta} = \frac{N(N.\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N.\theta}$ Equação 30

A avaliação do ajuste das curvas obtidas a partir dos modelos teóricos às curvas obtidas a partir dos dados experimentais foi feita pela determinação do coeficiente de determinação R^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Equação 31}$$

$\hat{y}_i$: E_{θ} calculado pelo modelo no tempo θ_i ;

y_i : E_{θ} observado pelos dados experimentais no tempo θ_i ;

$\bar{y}$: E_{θ} experimental médio.

$R^2 = 1 \rightarrow$ há perfeita correlação entre os valores experimentais e o modelo ajustado.

$R^2 = 0 \rightarrow$ não há correlação entre os valores experimentais e o modelo ajustado.

4.8. Caracterização do lodo

4.8.1. Caracterização visual

A caracterização visual da amostra de lodo suspenso dos reatores UASB e FA ao final da etapa 6 foi realizada com auxílio do microscópio trinocular com sistema digital de captura e medição de imagem (NIKON, modelo E 200), com aumento de 100 vezes.

Além disso, fotos sem aumento foram registradas das amostras de lodo coletadas para análise de sólidos e das amostras armazenadas para a caracterização microbiológica.

4.8.2. Distribuição do tamanho de partícula

As análises de distribuição de tamanho de partícula foram realizadas no equipamento de difração de raios laser Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd, Reino Unido) no modo via úmida. A análise foi conduzida entre a faixa de 0,020 a 2000 μm , com velocidade de agitação de 1750 rpm, grau de obscuração de aproximadamente 10% e água como meio dispersante.

As amostras foram coletadas do fundo do reator ao término das etapas de operação, sendo armazenadas na forma congelada até que a realização da análise fosse possível. A injeção da amostra no equipamento foi realizada em duplicata, sendo que a leitura de cada amostra foi realizada em triplicata pelo equipamento.

Os resultados estão expressos por curvas relativas ao volume de distribuição. Os parâmetros analisados correspondem a:

$D_{4,3}$ $\rightarrow$ Diâmetro médio

D_{10} $\rightarrow$ 10% das partículas possuem diâmetros menores que D_{10}

D_{50} $\rightarrow$ 50% das partículas possuem diâmetros menores que D_{50}

D_{90} $\rightarrow$ 90% das partículas possuem diâmetros menores que D_{90}

Os parâmetros foram avaliados para determinar diferenças entre os reatores em uma mesma etapa e avaliar alteração do comportamento ao longo das etapas. Para uma mesma

etapa, as médias dos parâmetros foram comparadas pelo teste de Wilcoxon, para amostras não paramétricas e pareadas, com intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Para a avaliação entre as etapas de tratamento, o teste utilizado foi Kruskal-Wallis (KW) com pós-teste de Mann-Whitney, ambos com intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). Os testes em questão referem-se a dados não paramétricos e independentes. Os testes estatísticos foram realizados utilizando o software Origin 9.1.

4.8.3. Análise microbiológica

Parte da amostra coletada para a análise de distribuição do tamanho de partícula foi armazenada para a análise microbiológica. Adicionava-se a amostra em tubo Falcon, seguida por centrifugação a 3000 rpm por 10 minutos. O sobrenadante era descartado e a amostra era lavada três vezes com tampão PBS, seguida pela centrifugação nas mesmas condições e descarte do sobrenadante. Após o término do procedimento, os pellets obtidos permaneceram congelados a -10°C .

A composição do tampão PBS está apresentada na Tabela 14. Para o preparo, os reagentes foram adicionados na ordem apresentada, o pH ajustado para 7,4 com HCl e ao final a solução foi esterilizada durante 20 minutos por autoclavação a 120°C em 1 atm.

Tabela 14 - Composição do tampão PBS

Sais	Concentração (gL^{-1})
Cloreto de Sódio (NaCl)	8,00
Cloreto de Potássio (KCl)	0,20
Fosfato de sódio dibásico (Na_2HPO_4)	1,44
Fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4)	0,24

A análise do DGGE foi realizada para as amostras de lodo coletada na etapa 2 (sem processo de desnitrificação) e na etapa 5 (última etapa na qual o processo de desnitrificação foi completo). Foi estabelecida uma parceria com a divisão de recursos microbianos do Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Química, Biológicas e Agrícolas (CPQBA) da Unicamp para a realização das análises.

Para a extração do DNA total da comunidade microbiana, as amostras foram homogeneizadas em agitador vortex e uma alíquota de 500 µL foi utilizada para a extração. O DNA genômico foi extraído com base na metodologia de Aamir et al. (2015) e purificado utilizando-se o kit UltraClean GelSpin DNA Extraction Kit (MO BIO), de acordo com as instruções do fabricante.

Para o DGGE (Eletroforese em Gel de Gradiente Desnaturante) do domínio *Bacteria* foi utilizado o set primer 341F GC Clamp (5'-CCT ACG GGA GGC AGC AG-3') – 907R (5'-CCG TCA ATT CMT TTGAGT TT-3') (Muyzer *et al.*, 1993; Muyzer *et al.*, 1998). O programa para a PCR foi de pré-desnaturação a 94°C por 5 minutos; com 35 ciclos de desnaturação a 94°C por 1 min; anelamento a 58°C por 1 min; extensão a 72°C por 2 min; e 10 ciclos de desnaturação a 94°C por 45 segundos; anelamento a 58°C por 30 segundos; extensão a 72°C por 1 min.; extensão final a 72°C por 7 minutos; resfriamento a 4 ° C em termociclador (Gene Amp PCR System 9700 - Applied Biosystem).

A eletroforese foi realizada no sistema Ingeny phor U-2 (Ingeny International BV®) no qual 15 µL de cada amostra foram aplicados em gel de poliacrilamida 6 % a uma voltagem de 100 V por 15 horas. O gradiente desnaturante (uréia e formamida) do gel utilizado para separação dos fragmentos de DNA foi de 45 % a 60 %. Após a eletroforese, o gel foi corado com 10 mL de solução contendo 4 µL de SYBR Green I (Invitrogen®) em tampão TAE 1X por 1 hora no escuro e depois visualizado e fotografado no sistema Image Quant LAS 4.000 GE. O perfil de DGGE foi analisado no *software* Bionumerics (version 6.6; Applied Maths, Kortrijk, Bélgica). O coeficiente de similaridade e dendrograma foram determinados usando o coeficiente de Person e algoritmo UPGMA (*unweighted pair group method with arithmetic averages*), respectivamente.

4.9. Ensaio cinético desnitrificante

A etapa 7 consistiu na realização de ensaios cinéticos desnitrificantes com o lodo dispenso do UASB e do FA e com o lodo aderido do FA. Após o término da etapa 6, os reatores foram completamente esgotados com o objetivo de se obter o lodo suspensos para inoculação dos reatores em batelada. O FA foi mantido em operação com o efluente por mais uma semana para manutenção do biofilme aderido ao meio suporte, cujo ensaio cinético foi realizado na semana seguinte.

4.9.1. Ensaio com lodo suspenso

Após o esgotamento dos reatores, a solução em que se encontrava o lodo de cada reator foi decantada e retirada o excesso de sobrenadante de forma a obter lodo mais concentrado para a realização dos ensaios. Para a caracterização do lodo inicial, foram realizados os testes de N-NO_3^- , N-NO_2^- e Sólidos Suspensos, conforme procedimentos da Tabela 10.

Com os resultados da concentração de sólidos suspensos totais, determinou-se o volume de lodo de cada reator a ser inoculado para obtenção de concentração de sólidos nos frascos reatores de 300 mgL^{-1} (40 mL de lodo do FA e 65 mL de lodo do UASB).

Os ensaios foram realizados com efluente sintético, com a concentração igual ao utilizado na etapa 6. O volume total do meio reacional foi de 500 mL (solução + lodo) e os ensaios foram realizadas em triplicata para o lodo de cada reator em frascos Duran® de 500 mL.

Antes do início do ensaio, fluxionou-se gás argônio por 5 min no meio líquido para garantir a ausência de oxigênio dissolvido no meio. Os reatores foram mantidos em um *shaker* a 150 rpm e 30°C durante todo o período do ensaio. As amostras foram coletadas com o auxílio de seringas em volumes de 5 mL a partir do tempo zero (após fluxo de gás argônio) até 25h após o início do teste, totalizando 10 amostras de cada frasco. Para todas as amostras foram avaliadas as concentrações de DQO, N-NO_3^- e N-NO_2^- de forma a se obter o perfil de desnitrificação de cada ensaio.

A Figura 20 apresenta um esquema da realização do ensaio cinético com o lodo suspenso e a Figura 21 mostra os reatores em batelada preparados para o ensaio.

Figura 20 - Esquema da montagem do ensaio cinético desnitrificante com lodo suspenso

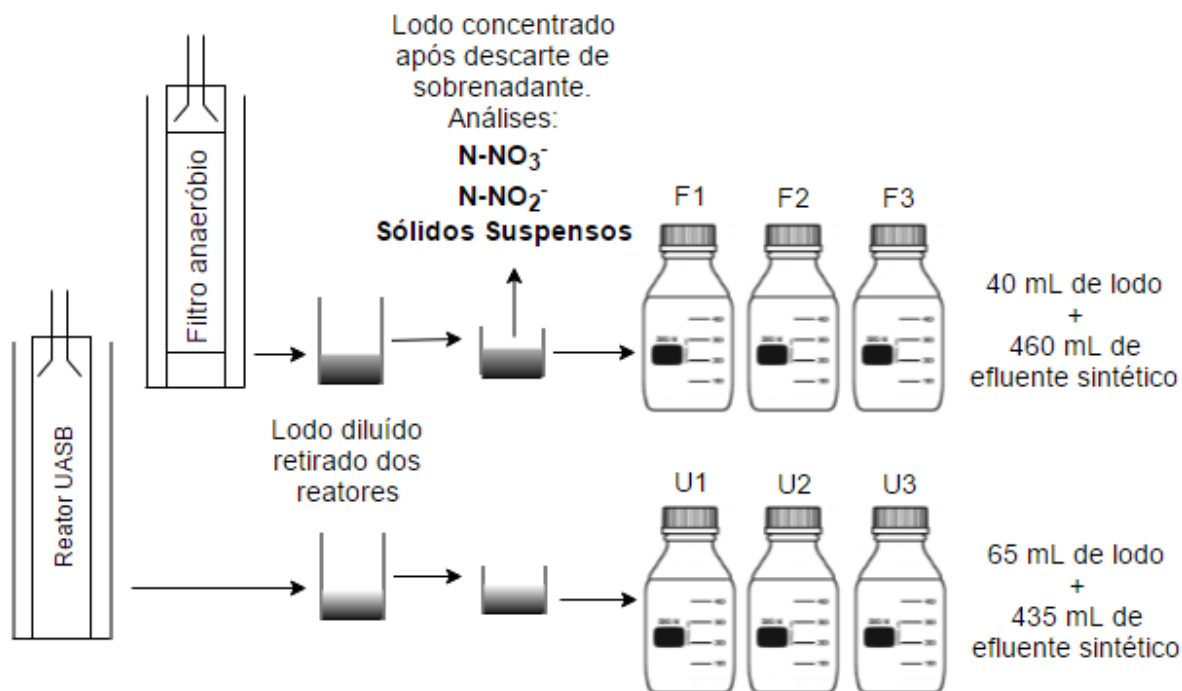


Figura 21 – Reatores preparados para o ensaio cinético desnitrificante com lodo suspenso



4.9.2. Ensaios com biofilme aderido

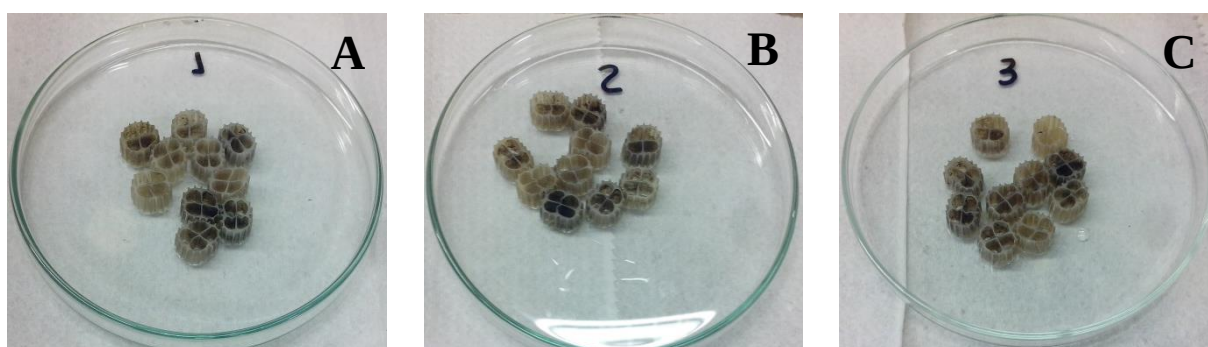
Os ensaios com o biofilme foram realizados utilizando o meio suporte do FA presente em cada altura identificada na Figura 15. Para cada faixa de altura, foi realizado um teste em triplicata para avaliar possíveis diferenças do potencial desnitrificante em cada altura do reator (Altura 1: até 266 mm; Altura 2: 266 a 532 mm; Altura 3: 532 a 800 mm).

O meio suporte retirado do reator foi mantido no efluente com composição igual ao alimentado nos reatores na etapa 6 até a realização do teste no dia seguinte. No dia da

realização do teste, cada porção de meio suporte referente a cada altura de trabalho foi lavado em água corrente por 3 minutos para eliminação do lodo suspenso que permanecia no meio, de forma que o ensaio fosse realizado apenas com o biofilme aderido.

Para cada frasco reator foram utilizadas 75 peças de meio suporte, como representado pela Figura 22. A caracterização de sólidos suspensos totais do meio foi realizada após o término do teste.

Figura 22 - Peças de meio suporte inoculadas nos frascos reatores do ensaio cinético. A: Altura 1, B: Altura 2 e C: Altura 3

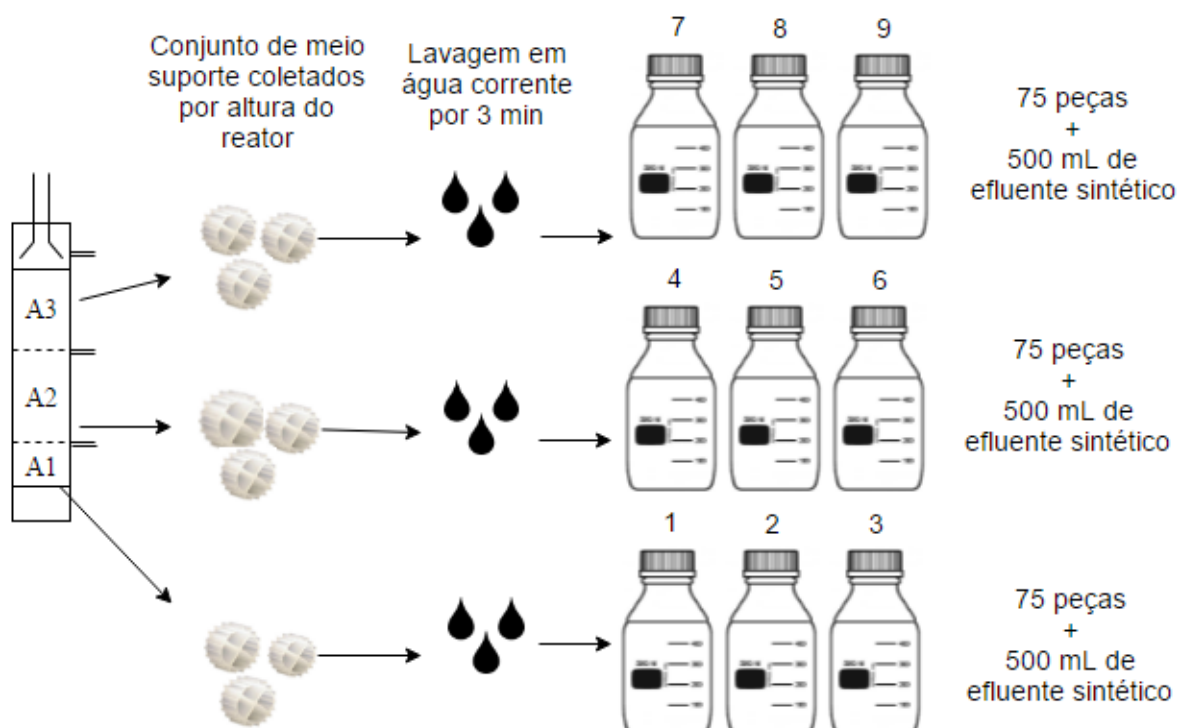


A concentração da solução utilizada no ensaio cinético foi a mesma do efluente utilizado na etapa 6. O volume da solução utilizada foi de 500 mL e os ensaios foram realizadas em triplicata para cada altura em frascos Duran® de 500 mL.

Antes do início do ensaio, fluxionou-se gás argônio por 5 min no meio líquido para garantir a ausência de oxigênio dissolvido no meio. Os reatores foram mantidos em um *shaker* a 150 rpm e 30°C durante todo o período do ensaio. As amostras foram coletadas com o auxílio de seringas em volumes de 5 mL a partir do tempo zero (após fluxo de gás argônio) até 26h após o início do teste, totalizando 9 amostras de cada frasco. Para todas as amostras foram avaliadas as concentrações de DQO, N-NO_3^- e N-NO_2^- de forma a se obter o perfil de desnitrificação de cada ensaio.

A Figura 23 apresenta um esquema da montagem experimental.

Figura 23 - Esquema da montagem do ensaio cinético desnitrificante com meio suporte



Ao final do ensaio, foi realizada a análise de sólidos suspensos totais da solução, com o lodo que se desprende do meio suporte pela agitação. A Figura 24 mostra os reatores após o ensaio cinético, nos quais se encontra no fundo a biomassa desprendida do meio suporte.

Figura 24 - Reatores após o ensaio cinético desnitrificante com meio suporte.



Não foi possível a caracterização da concentração de ST aderido ao meio suporte. Foi considerado que toda a biomassa aderida se desprende no processo de agitação durante o ensaio. Sendo assim, a determinação da constante específica de utilização de DQO e N-NO_3^- caso dos ensaios com o meio suporte podem estar superestimadas.

4.9.3. Avaliação dos resultados dos ensaios desnitrificantes

Os perfis de variação de concentração de N-NO_3^- e DQO foram ajustados no software Origin 9.1 segundo o modelo cinético modificado de primeira ordem, considerando a concentração residual ao fim do teste, como descrito por Kadlec e Wallace (2009):

$$C_{\text{NO}_3^-} = (C_{\text{NO}_3^- \text{ afluyente}} - C_{\text{NO}_3^- \text{ residual}}) \cdot e^{-k_{\text{NO}_3^-} \cdot T} + C_{\text{NO}_3^- \text{ residual}} \quad \text{Equação 32}$$

$$C_{\text{DQO}} = (C_{\text{DQO afluyente}} - C_{\text{DQO residual}}) \cdot e^{-k_{\text{DQO}} \cdot T} + C_{\text{DQO residual}} \quad \text{Equação 33}$$

$C_{\text{NO}_3^-}$ e C_{DQO} : Concentração de N-NO_3^- e DQO, mgL^{-1}

$k_{\text{NO}_3^-}$ e k_{DQO} : Constante de primeira ordem de utilização de N-NO_3^- e DQO, h^{-1}

$C_{\text{NO}_3^-}$ e $C_{\text{DQO afluyente}}$: Concentração de N-NO_3^- e DQO iniciais, mgL^{-1}

$C_{\text{NO}_3^-}$ e $C_{\text{DQO residual}}$: Concentração de N-NO_3^- e DQO remanescente ao final do teste, mgL^{-1}

Além da constante de utilização k , foi calculada a constante específica de utilização k^* , que leva em consideração a concentração de biomassa no ensaio, medida ao final dos testes.

$$k_i^* = \frac{k_i}{X} \quad \text{Equação 34}$$

$k_i^* = k_{\text{NO}_3^-}^*$ e k_{DQO}^* : Constante específica de primeira ordem, $\text{L.mgSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$

X : Concentração de biomassa em termos de SSV, mgSSV.L^{-1}

Os resultados são apresentados de duas formas:

- Tipo I: Média das constantes obtidas pela regressão de cada ensaio em triplicata
- Tipo II: Constante obtida pela regressão única da curva gerada pelas médias das concentrações de cada conjunto de ensaio.

A estatística das médias do Tipo I foi realizada no software Origin 9.1, sendo o teste t Student ($p < 0,05$) utilizado para comparação das constantes obtidas pelos ensaios com lodo suspenso do FA e do UASB e o teste Tukey ($p < 0,05$) para avaliar diferença entre as constantes obtidas nos ensaios realizados com biofilme de distintas alturas do reator FA.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ensaio hidrodinâmico

Anderson et al (1991) avaliaram o efeito inibitório do Li^+ sobre o lodo anaeróbio quando utilizado como traçador em ensaios hidrodinâmicos. Os autores observaram que em testes batelada, a exposição contínua a $0,25 \text{ g Li}^+\text{L}^{-1}$ provocou inibição mínima, de 5% enquanto que durante a exposição a $2,0 \text{ g Li}^+\text{L}^{-1}$ a atividade metanogênica cessou completamente. Já a exposição temporária em um reator contínuo de fluxo pistonado não apresentou nenhum efeito até a concentração de $1,0 \text{ g Li}^+\text{L}^{-1}$, embora a atividade também tenha reduzido com concentrações de $2,0 \text{ g Li}^+\text{L}^{-1}$.

Nos ensaios realizados na pesquisa atual, a concentração máxima de Li^+ nos reatores foi calculada em $1,0 \text{ mgL}^{-1}$, valor muito inferior aos relacionados com a inibição apresentados por Anderson et al (1991).

5.1.1. Parâmetros dos ensaios

As curvas $C_0 \times \theta_0$ referentes aos ensaios hidrodinâmicos realizados ao final das etapas de operação estão apresentadas na Figura 25 para o FA e na Figura 26 para o UASB. A curva referente à etapa 1 foi realizada em duplicata para o FA e em triplicata para o UASB, sendo que os resultados apresentados são referentes à média dos ensaios realizados nessa etapa. Para as demais etapas, o ensaio foi realizado uma única vez.

Figura 25 – Ensaios hidrodinâmicos realizados para o FA

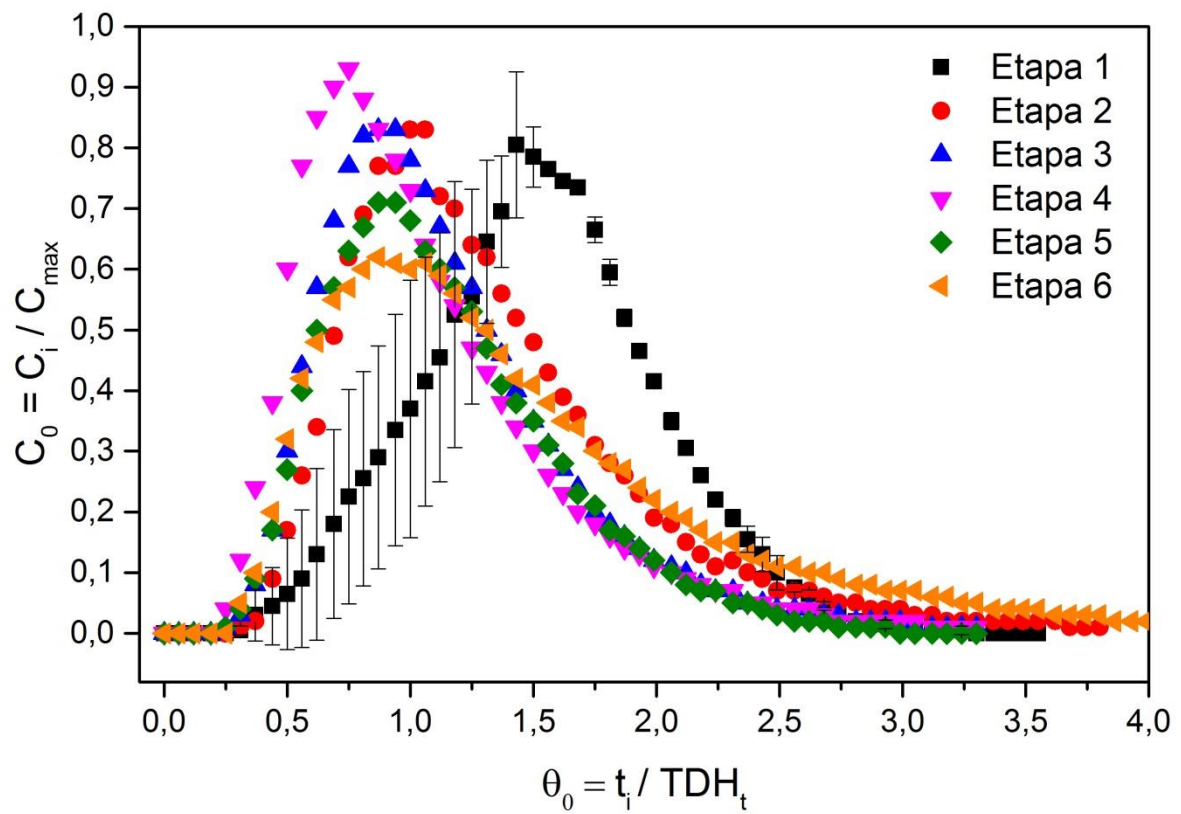
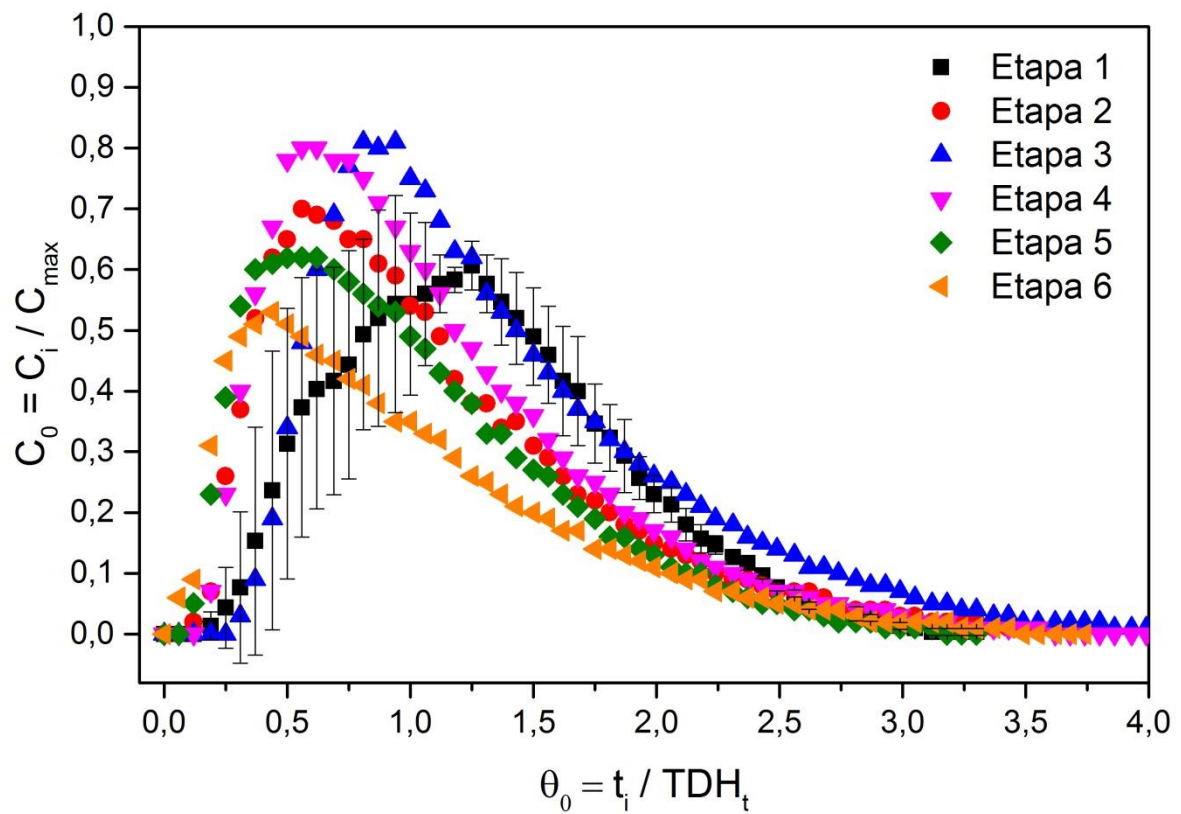


Figura 26 - Ensaios hidrodinâmicos realizados para o UASB



As curvas dos ensaios de ambos os reatores revelam o efeito de cauda alongada apresentada pelas curvas após o aparecimento do pico, caracterizado por decaimento lento da concentração do traçador. Jimenez et al (1988) e De Nardi et al. (1999) atribuíram o efeito de cauda ao processo de difusão do traçador no leito do reator. Segundo os autores, o líquido contido nos poros do meio suporte atua como volume estagnado, de forma que à medida que a perturbação do pulso passa pelo reator, forma-se um gradiente de concentração de traçador entre o fluxo e essa região estanque. Após a passagem da perturbação, a concentração do traçador no fluxo diminui, de forma que há um efeito de contra difusão da região estagnada para o meio do reator, caracterizando assim o decaimento mais lento da concentração com o tempo.

Observando as curvas referentes ao FA, não há um perfil evidente de alteração do perfil hidrodinâmico entre as etapas 2 a 6. Entretanto, nota-se que todas as curvas realizadas após a inoculação do reator apresentam um perfil antecipado com relação à curva característica da etapa 1, na qual o teste foi realizado previamente à inoculação do reator, apenas com água. Da mesma maneira, o reator UASB também apresenta o perfil antecipado das curvas das etapas 2 a 6 com relação à etapa 1.

Com o objetivo de identificar os perfis hidrodinâmicos que se assemelham, foi realizada a análise da correlação de Pearson, cujos resultados estão apresentados na Tabela 15 para o FA e na Tabela 16 para o UASB.

Tabela 15 – Correlação de Pearson (r) entre os ensaios hidrodinâmicos do FA

	Etapa 1⁽¹⁾	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	Etapa 6
Etapa 1⁽¹⁾	1,00	0,68	0,47	0,29	0,52	0,66
Etapa 2	0,68	1,00	0,95	0,82	0,96	0,97
Etapa 3	0,47	0,95	1,00	0,95	1,00	0,97
Etapa 4	0,29	0,82	0,95	1,00	0,94	0,90
Etapa 5	0,52	0,96	1,00	0,94	1,00	0,98
Etapa 6	0,66	0,97	0,97	0,90	0,98	1,00
Média	0,52	0,93	0,97	0,90	0,97	0,96

⁽¹⁾ Média de dois ensaios hidrodinâmicos

Tabela 16 - Correlação de Pearson (r) entre os ensaios hidrodinâmicos do UASB

	Etapa 1⁽¹⁾	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	Etapa 6
Etapa 1⁽¹⁾	1,00	0,76	0,94	0,78	0,69	0,57
Etapa 2	0,76	1,00	0,83	1,00	0,98	0,93
Etapa 3	0,94	0,83	1,00	0,86	0,71	0,62
Etapa 4	0,78	1,00	0,86	1,00	0,97	0,91
Etapa 5	0,69	0,98	0,71	0,97	1,00	0,98
Etapa 6	0,57	0,93	0,62	0,91	0,98	1,00
Média	0,75	0,93	0,76	0,94	0,91	0,86

⁽¹⁾ Média de três ensaios hidrodinâmicos

Considerando o reator FA, a correlação de Pearson entre as etapas 2 e 6 apresenta valores em geral maior que 0,9, evidenciando a semelhança dos perfis hidrodinâmicos entre essas etapas. Isso indica que o processo da desnitrificação realizado entre as etapas 3 e 6 não influenciou a característica hidrodinâmica do reator comparado à etapa 2, na qual o processo predominante foi a digestão anaeróbia. Por outro lado, o valor da correlação da curva média da etapa 1 comparada com todas as outras etapas foi muito inferior, demonstrando que houve mudanças significativas entre o comportamento da etapa 1 e das demais etapas.

Essa alteração está relacionada à inoculação do reator, de forma que parte do volume do compartimento passou a ser preenchido por biomassa, diminuindo assim o volume útil do reator. Além disso, a presença da biomassa pode favorecer a formação de volumes mortos e caminhos preferenciais, os quais são fenômenos que interferem diretamente nas características hidrodinâmicas.

Show e Tay (1999) executaram ensaios com o traçador Rodamina B antes e após a inoculação de reatores filtro anaeróbio. Testes realizados com o reator após a inoculação e com a alimentação do efluente sintético indicaram o aumento dos caminhos preferenciais, redução do TDH observado e aumento de volumes mortos.

Com relação às correlações calculadas para o UASB, a etapa 3 apresenta uma peculiaridade, uma vez que se assemelha mais à etapa 1 que com as demais etapas. Justamente, é a primeira etapa do processo de desnitrificação, na qual foi observada alteração

visual do lodo do reator, a qual será mais discutida no item 5.5.1. Resumidamente, o lodo se apresentou menos concentrado, com aparente menor concentração de sólidos totais. Essa característica pode ter influenciado no fluxo do efluente, o qual não encontrou as mesmas barreiras de escoamento encontradas na situação com lodo mais concentrado, aproximando-se assim da etapa 1, na qual os reatores não estavam inoculados.

A partir da etapa 4, a característica do lodo coletado voltou a ser mais concentrado, de forma que a correlação calculada entre as etapas 2, 4, 5 e 6 permaneceram acima de 0,9 em geral. Comprando com a etapa 1, as correlações dessas etapas apresentaram valores inferiores a 0,76, o que sugere as mesmas conclusões obtidas para o reator FA.

Considerando ainda os perfis hidrodinâmicos do reator UASB apresentado na Figura 26, é possível notar um decaimento das curvas à medida que se aumenta a concentração de N-NO_3^- no afluente, ou seja, entre as etapas 3 e 6. Esse fenômeno não é consequência apenas do efeito de cauda alongada escolhido pelo traçador, uma vez que as curvas obtidas para a etapa 1 não apresentam a cauda tão evidenciada. Pode-se considerar que houve influência das etapas do processo de desnitrificação sobre a hidrodinâmica do reator, os quais podem ser melhor compreendidos pela interpretação dos parâmetros TDH_{obs} , $\text{TDH}_{\text{obs}}/\text{TDH}_t$, T_p/TDH_t e T_{90}/T_{10} , apresentados na Tabela 17 para o FA e na Tabela 18 para o UASB.

Tabela 17 – Parâmetros dos ensaios hidrodinâmicos para o FA

Etapa	TDH_{obs}	$\text{TDH}_{\text{obs}}/\text{TDH}_t$	T_p/TDH_t	T_{90}/T_{10}	Recuperação do traçador (%)
Etapa 1 ⁽¹⁾	20,2 ± 1,5	1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,1 ± 0,4	88,3 ± 17,1
Etapa 2	16,0	1,3	1,1	3,0	88,9
Etapa 3	13,9	1,2	0,9	4,8	109,0
Etapa 4	13,0	1,1	0,8	3,5	116,0
Etapa 5	13,8	1,2	0,9	3,1	96,0
Etapa 6	17,1	1,4	0,9	3,8	117,0

⁽¹⁾ Média de dois ensaios hidrodinâmicos

Tabela 18 – Parâmetros dos ensaios hidrodinâmicos para o UASB

Etapa	TDH_{obs}	TDH_{obs}/TDH_t	T_p/TDH_t	T₉₀/T₁₀	Recuperação do traçador (%)
Etapa 1 ⁽¹⁾	15,8 ± 1,6	1,3 ± 0,1	1,2 ± 0,2	3,4 ± 0,6	82,9 ± 10,4
Etapa 2	13,4	1,1	0,6	5,3	86,8
Etapa 3	16,5	1,4	0,8	3,7	103,0
Etapa 4	13,1	1,1	0,6	5,0	97,0
Etapa 5	12,0	1,0	0,6	5,6	80,0
Etapa 6	12,1	1,0	0,4	7,8	65,0

⁽¹⁾ Média de três ensaios hidrodinâmicos

Os valores absolutos de TDH_{obs} são afetados pelo efeito de cauda causado pelo traçador utilizado, uma vez que o efeito de difusão e contra difusão alonga o tempo de permanência do traçador no interior do sistema, resultando assim em TDH_{obs}/TDH_t maiores que 1. Dessa forma, para a melhor interpretação dos dados é interessante que esse parâmetro seja analisado comparativamente entre etapas e reatores, não apenas seu valor absoluto. Além disso, paralelo ao TDH_{obs} avalia-se o valor de T_p/TDH_t, cuja determinação é menos influenciada pelo efeito de contra difusão do traçador.

Para o FA, o TDH_{obs}/TDH_t reduziu em 27% e o T_p/TDH_t em 46% comparando a etapa 1 com a média das demais etapas. Para o UASB, esses parâmetros reduziram em 20% e 50%, respectivamente, comparando a etapa 1 com a média das etapas 2, 4, 5, e 6. A diminuição do volume útil do reator pela presença da biomassa dentro dos reatores faz com que o efluente permaneça menos tempo dentro do compartimento quando comparado ao reator não inoculado, reduzindo assim os valores de TDH_{obs} dos sistemas.

O efeito da inoculação é mais pronunciado no T_p, o que pode estar relacionado à formação de caminhos preferenciais que estimulam a saída mais rápida do efluente. Outra hipótese para a antecipação dos picos é o aumento do comportamento de mistura dos reatores.

A formação de gás nas etapas de digestão anaeróbia e desnitrificação promovem o efeito de mistura no interior dos reatores, o qual é representado pelo cálculo do índice de dispersão de Morril. Esse índice, dado pelo valor de T₉₀/T₁₀, caracteriza os reatores como próximos do fluxo pistonado ou mistura completa, sendo que valores próximos a 1 indicam

fluxo pistonado e valores próximos de 21,9 indicam comportamento de mistura. Recomenda-se que reatores projetados para fluxo pistonado tenham índice menor que 2.

O FA antes da inoculação apresentou comportamento mais voltado para o fluxo pistonado, caracterizado pelos valores próximos a 2 do índice de Morril. Para todos os ensaios realizados da etapa 2 a 6, o índice foi maior que 2, indicando comportamento de mistura nos reatores. Esse comportamento é mais pronunciado no UASB, uma vez que se trata de um reator de crescimento disperso, de forma que o biogás produzido é capaz de promover maior agitação no meio comparado ao FA, cujos espaços vazios são reduzidos e limitados pelo meio suporte.

Destaca-se ainda o aumento do índice da etapa 3 a 6 no reator UASB, sugerindo assim que a produção do gás durante as diferentes etapas do processo de desnitrificação influenciou na hidrodinâmica do reator, aumentando o efeito de mistura.

Wu e Hickey (1997) utilizaram um UASB em escala de bancada tratando efluente sintético de cervejaria com TDH de 11 h. Com os ensaios hidrodinâmicos realizados com LiCl, os autores observaram que o fator de dispersão calculado aumentou à medida que maiores taxas de carregamento orgânico foram introduzidas no reator. Dessa forma, concluíram que o efeito de mistura foi potencializado com o aumento da produção de biogás nos reatores.

Peña et al (2006), por sua vez, observaram que para TDHs maiores, como 10h, coexistem no reator efeitos de mistura e volume morto, e com a diminuição do TDH, a hidrodinâmica converge para o modelo de mistura ideal.

Renuka et al (2016) avaliaram a hidrodinâmica de um reator anaeróbio compartimentado híbrido com filtro anaeróbio, tratando efluente doméstico em TDH de 4, 8 e 12h. Considerando os resultados apresentados para o filtro anaeróbio, os autores observaram que para TDH de 8 e 12 horas, os reatores apresentaram perfil de fluxo pistonado, enquanto que para o TDH de 4 horas o reator apresentou comportamento entre fluxo pistão e mistura. Essa diferença está associada à velocidade ascensional do líquido, superior com o TDH menor, dessa forma, o aumento da velocidade potencializa o efeito de mistura do reator.

Comparando ambos os reatores com relação a todos os parâmetros observados, pode-se concluir resumidamente que:

Há efeito da inoculação dos reatores na redução TDH_{obs} e no aumento do comportamento de mistura devido à produção do biogás;

Para o FA, não há efeitos expressivos das etapas de desnitrificação sobre o perfil hidrodinâmico. Já para o UASB, observou-se aumento do comportamento de mistura permitido pelo crescimento disperso da biomassa, causando antecipação do T_p .

Observa-se que em geral o FA apresenta maior TDH_{obs} , da mesma maneira que a formação do pico se dá mais tardiamente. Isso ocorre devido à presença do meio suporte, que favorece a formação de volumes mortos. Essa conclusão também foi obtida por Pérez-Pérez et al (2016), que compraram o comportamento hidrodinâmico de um reator anaeróbio granular de leito expandido com e sem a presença de zeólita como meio suporte. Os autores observaram o aumento da zona morta no reator de 12,3 para 24,2% e do TDH_{obs} com a presença do meio suporte, favorecendo a permanência do líquido no reator e o contato entre substrato e micro-organismos.

Portanto, encontra-se melhores condições hidrodinâmicas no FA para promover o tratamento do efluente, o que está de acordo com a melhor eficiência apresentada pelo reator em termos de remoção de DQO, turbidez e remoção de $N-NO_3^-$, como será apresentado no item 5.3.

5.1.2. Modelos teóricos uniparamétricos

Os modelos uniparamétricos de pequena intensidade, de grande intensidade e de tanques de mistura completa em série foram aplicados aos dados experimentais dos ensaios realizados. Os ensaios 1.1, 1.2 e 1.3 referem-se à etapa 1, enquanto os ensaios 2 a 6 são referentes à etapa 2 a 6. Os parâmetros dos modelos e o coeficiente de determinação (R^2) que verifica o ajuste do modelo aos dados experimentais estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Parâmetros e coeficiente de determinação (R^2) para os modelos ajustados

Reator	Ensaio	Parâmetros do modelo			R^2		
		N	(D/ μ L) DPI	(D/ μ L) DGI	N-CSTR	DPI	DGI
AF	1.1	17	0.030	0.027	0.983	0.980	0.936
	1.2	11	0.047	0.041	0.956	0.991	0.885
	2	5	0.097	0.075	0.947	0.793	0.617
	3	5	0.099	0.076	0.963	0.833	0.684
	4	4	0.139	0.099	0.943	0.752	0.573
	5	6	0.083	0.065	0.991	0.882	0.693
	6	4	0.141	0.101	0.943	0.665	0.289
UASB	1.1	7	0.074	0.059	0.987	0.947	0.764
	1.2	7	0.069	0.057	0.950	0.967	0.794
	1.3	4	0.119	0.088	0.990	0.860	0.536
	2	3	0.173	0.118	0.972	0.728	0.317
	3	4	0.127	0.093	0.942	0.724	0.438
	4	3	0.159	0.110	0.977	0.776	0.432
	5	3	0.168	0.115	0.972	0.764	0.264
	6	2	0.217	0.139	0.971	0.691	0.115

As curvas experimentais e os modelos para cada ensaio estão apresentados na Figura 27 para o reator FA e na Figura 28 para o UASB.

Figura 27 – Dados experimentais e modelos aplicados aos ensaios hidrodinâmicos do FA

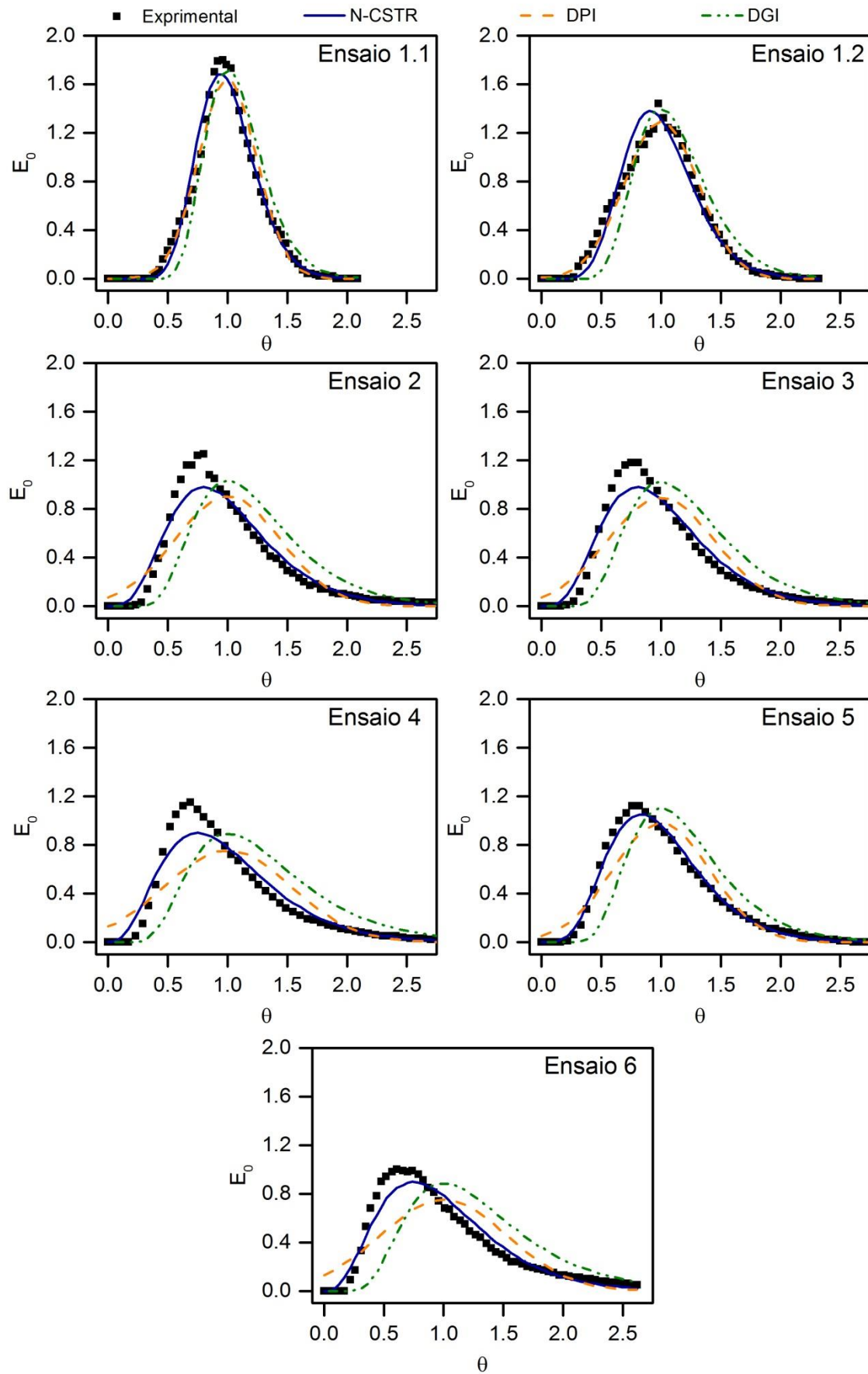
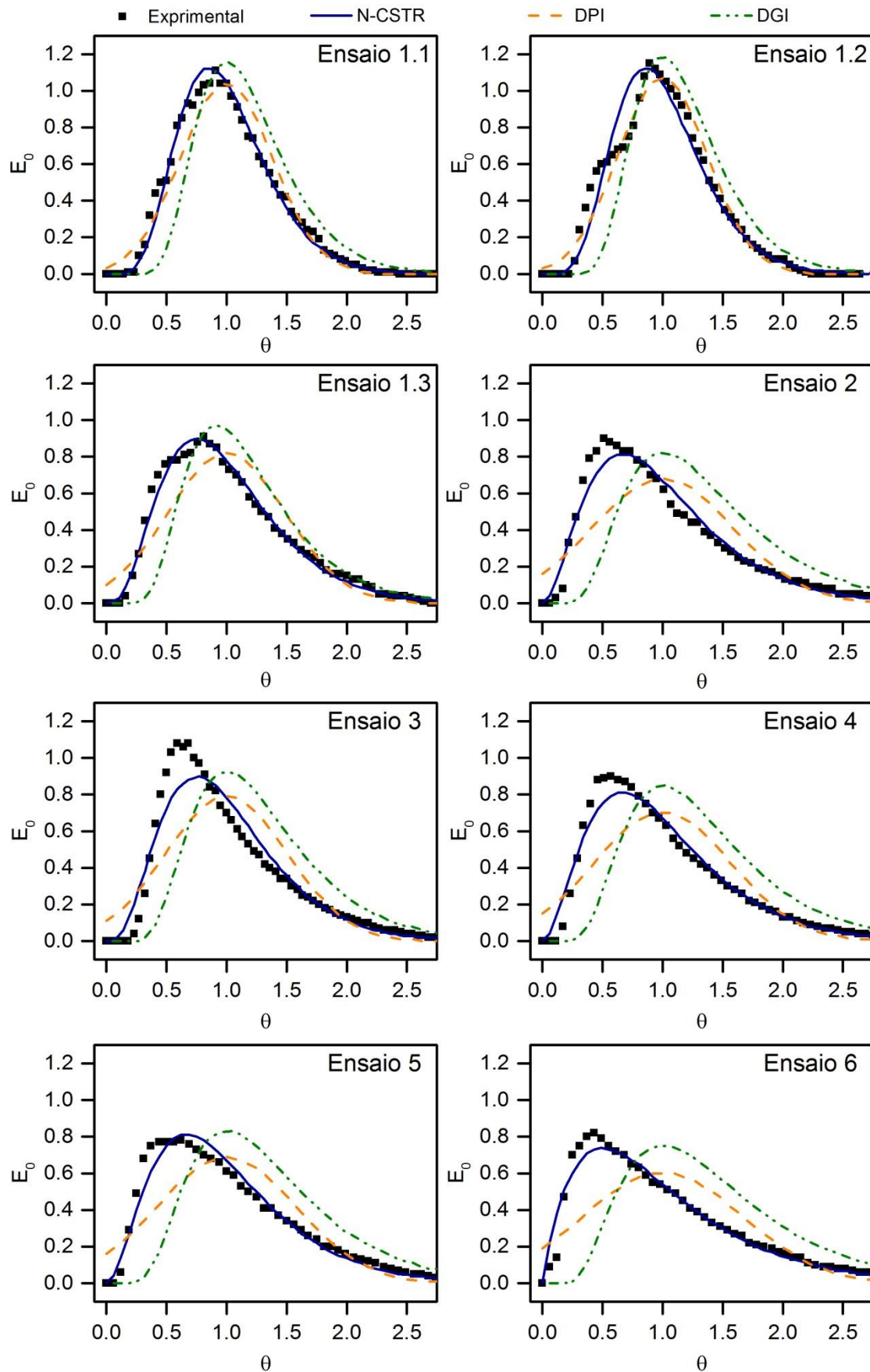


Figura 28 - Dados experimentais e modelos aplicados aos ensaios hidrodinâmicos do UASB



Para os ensaios 2 a 6 de ambos os reatores, o modelo que melhor se ajusta é o de N-CSTR em série devido ao maior valor do coeficiente de determinação (R^2) apresentado na Tabela 19. Destaca-se o número decrescente de N nos ensaios da etapa 3 a 6 do reator UASB, bem como o aumento do parâmetro de dispersão, evidenciando o efeito de mistura presente no reator.

Os ensaios 1.1 e 1.2 de ambos os reatores são bem modelados tanto pelo modelo N-CSTR quanto pelo modelo DPI. Os menores valores do parâmetro de dispersão obtidos para os testes da etapa 1 ressaltam a influência da biomassa no comportamento hidrodinâmico dos reatores, devido à formação de volumes mortos e caminhos preferenciais, como já discutido anteriormente.

Tay e Show (1998) realizaram ensaios hidrodinâmicos em reatores do tipo filtro anaeróbio com TDH variando entre 15 e 30 horas, para as condições de reator inoculado e não inoculado. Os autores concluíram que para o reator não inoculado, o comportamento aproximou-se de um sistema de fluxo pistão. Já para a situação inoculada, os reatores se aproximaram de um compartimento de mistura completa com significativa presença de volumes mortos, devido à interferência da biomassa já citada.

Considerando o FA, De Nardi et al (1999) utilizaram um reator de fluxo horizontal com biomassa imobilizada, utilizando esferas porosas de cerâmica como meio suporte com o objetivo de avaliar o efeito do traçador utilizado na distribuição do tempo de residência e nos parâmetros dos modelos hidrodinâmicos teóricos. Considerando os resultados referentes ao melhor traçador encontrado (dextrana azul), os autores concluíram que o modelo de N-CSTR foi o melhor para descrever o padrão de fluxo do reator.

Fazolo et al (2006) por sua vez, avaliaram um reator aeróbio de fluxo radial com biomassa imobilizada, tratando efluente doméstico após tratamento anaeróbio. Apesar de se tratar de um tratamento aeróbio, foi avaliada a influência do fluxo de ar no comportamento hidrodinâmico, além de comparar o modelo teórico N-CSTR com os dados experimentais. Os autores concluíram que o modelo é adequado, apresentando valores de N iguais a 3 e 4 compartimentos em série. Além disso, não foi observada nenhuma influência da injeção de ar no comportamento hidrodinâmico do sistema, considerando todos os experimentos, realizados com taxas de fluxo de ar de 2,0; 6,0 e 15,0 Lmin^{-1} e vazões de líquido de 0,63; 0,89 e 1,59 Lh^{-1} .

Dessa maneira, comparando o FA da pesquisa atual com os relatados pela literatura, pode-se considerar que ele é um reator cuja hidrodinâmica é mais bem representada por fluxo pistão quando não há presença de biomassa no sistema. Após a inoculação, o reator assume características de mistura, porém não há significativa influência da produção de biogás no comportamento hidrodinâmico do reator.

Tais modelos teóricos também foram utilizados por Godinho et al (2015) na avaliação da hidrodinâmica de um reator UASB tratando esgoto sanitário com TDH de 8 e 4 horas. Para ambos os TDHs estudados, o modelo que melhor se ajustou foi o N-CSTR, apresentando o valor de N igual a 2 para o TDH igual a 8 h e N igual a 3 para TDH igual a 4 h.

Valores de N iguais a 4 e 5 foram reportados por Carvalho et al (2008) para UASB em escala piloto tratando esgoto doméstico com TDH de 10h. Os autores concluíram que o reator UASB apresentou comportamento próximo ao de um reator de mistura completa, apesar do modelo de pequena dispersão se ajustar melhor aos dados experimentais.

Ren et al (2009) por sua vez, modelaram o reator UASB considerando reatores de mistura completa em série, porém utilizaram um modelo que inclui tamanhos crescentes de reatores implicando que o coeficiente de dispersão decresce ao longo da altura do UASB. Os autores descrevem que a produção do biogás pode representar um importante fator para a característica de mistura do reator, porém, esse comportamento é descontínuo ao longo do reator. Dentre as razões que implicam na descontinuidade do coeficiente de dispersão, pode-se citar a distribuição do tamanho dos grânulos, que resultam em um empacotamento mais denso no fundo do leito, bem como em velocidades lineares maiores do líquido.

Considerando os resultados obtidos para o reator UASB pela pesquisa atual e pelos autores já citados, pode-se concluir que há efeito de mistura importante no reator causado pela produção do biogás. Esse efeito é potencializado com o aumento da concentração de N-NO_3^- no afluente, que proporciona alterações no biogás produzido, afetando o padrão de mistura no reator. O efeito de mistura, entretanto, não ocorre de forma homogênea no interior do reator, devido à heterogeneidade de biomassa e concentração de substrato ao longo da altura do reator.

5.2. Caracterização do inóculo

Os parâmetros utilizados para caracterizar o lodo empregado para inocular os reatores UASB e FA são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Caracterização do inóculo dos reatores UASB e FA

Parâmetro	Valor
ST (gL^{-1})	$25,3 \pm 0,8$
STV (gL^{-1})	$19,8 \pm 0,9$
STF (gL^{-1})	$5,5 \pm 0,3$
SST (gL^{-1})	$23,3 \pm 0,7$
SSV (gL^{-1})	$20,3 \pm 1,2$
SSF (gL^{-1})	$2,9 \pm 0,6$
pH	$7,0 \pm 0,1$
Alcalinidade ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	$708,4 \pm 46,3$
DQO (gL^{-1})	$40,7 \pm 2,7$
COT ($\text{mgC}\cdot\text{mgST}^{-1}$)	$0,48 \pm 0,02$

De acordo com a Tabela 20, a porcentagem de sólidos suspensos totais (SST) em relação aos totais (ST) foi de 91,8% indicando que a maior parte do lodo é composta por partículas suspensas concentradas. Comparando a quantidade de sólidos suspensos voláteis (SSV) com os sólidos suspensos totais, a relação é de 87,4%. A pequena porção fixa pode ser atribuída à presença de sólidos minerais que acumulam no reator.

Com relação à composição dos sólidos totais, aproximadamente 48% é atribuída ao elemento carbono. O restante da composição pode estar distribuído entre os elementos nitrogênio, fósforo, metais, dentre outros. A DQO representa alta concentração de matéria orgânica, confirmando a elevada concentração de sólidos voláteis, em sua maioria composto pela porção orgânica da matéria.

A biomassa obtida mostrou-se adequada em termos dos parâmetros analisados para ser utilizada como inóculo dos reatores. Baseado nos resultados da análise de sólido,

aproximadamente 20% do volume do reator foi inoculado com o volume do lodo, como descrito na metodologia no item 4.2 (CHERNICHARO, 2007).

O lodo foi inoculado nos reatores em operação com TDH de 48 h, o qual foi ajustado a cada 5 dias para os valores de 24 h, 16 h e 12 h, de forma a evitar o arraste da biomassa. Durante o período de adaptação, porém, o efluente bruto apresentou problemas de não homogeneidade, após o qual foi implantado o processo de autoclavagem.

Devido aos problemas com o efluente bruto, os reatores permaneceram sem operação por um mês. Em seguida, deu-se início à etapa 2, na qual os parâmetros analisados para a primeira amostra coletada já indicavam biomassa adaptada, uma vez que não houve grandes variações nas amostras seguintes.

5.3. Avaliação dos parâmetros do efluente

5.3.1. Temperatura

A temperatura foi controlada durante todo o período experimental, por meio de uma resistência acoplada a um termostato, que aquecia o banho de água ao redor dos reatores. Não houve diferença significativa dos valores de temperatura entre os reatores e entre as etapas. A Tabela 21 apresenta a média de todas as etapas dos valores de temperatura para cada reator:

Tabela 21 – Média da temperatura dos reatores para todas as etapas

Reator	Temperatura (°C)
FA	30,7 ± 0,5
UASB	30,5 ± 0,6

A temperatura de trabalho foi definida para favorecer o processo da desnitrificação, como descrito por Carrera et al (2004). Apesar de Poh et al (2015) indicarem que pode haver acúmulo de alguns intermediários no processo, como o N₂O, não foi evidenciado para o caso estudado problemas nesse sentido relacionado à temperatura de operação, como será discutido mais adiante.

5.3.2. Série de Nitrogênio

A Tabela 22 apresenta os dados de concentração de N-NO_3^- de entrada e saída dos reatores durante os períodos experimentais avaliados.

Tabela 22 – Perfil da concentração de N-NO_3^- (mgL^{-1}) nos reatores

Etapa	Bruto	FA			UASB		
		F1	F2	F3	U1	U2	U3
Etapa 2	$1,2 \pm 0,2$	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1
Etapa 3	$26,9 \pm 1,2$	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1
Etapa 4	$54,5 \pm 2,7$	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1
Etapa 5	$76,6 \pm 2,9$	$4,1 \pm 2,4$	<1,1	<1,1	$11,3 \pm 8,8$	<1,1	<1,1
Etapa 6	$102,2 \pm 3,1$	$27,1 \pm 8,3$	$14,4 \pm 5,6$	$12,3 \pm 5,2$	$38,2 \pm 13,2$	$17,3 \pm 4,6$	$17,4 \pm 4,7$

Com relação à concentração de N-NO_3^- nos reatores, para as etapas 2, 3 e 4, não houve detecção do composto em nenhum ponto de amostragem de nenhum dos reatores (concentração < limite de quantificação de $1,1 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$), ou seja, ambos os compartimentos foram capazes de promover desnitrificação completa já no seu primeiro 1/3 de volume. Essa alta remoção já na base dos reatores ocorreu devido ao escoamento com características de fluxo pistão, permitindo uma concentração de matéria orgânica e micro-organismos nessa região. Os reatores apresentaram rápida adaptação, uma vez que desde a primeira coleta após a aplicação das novas concentrações de N-NO_3^- as amostras já não apresentavam a presença do composto durante essas etapas.

A partir da etapa 5, porém, foi detectado a presença de N-NO_3^- nos pontos de amostragem F1 e U1, e para a etapa 6, em todos os pontos do reator, como apresentado pela Figura 29 para o reator FA e pela Figura 30 para o reator UASB. Ressalta-se que nas figuras citadas, a ligação dos pontos é realizada apenas para uma orientação visual e não reflete uma interpolação de concentração nos dias não analisados.

Figura 29 – Concentração de N-NO_3^- (mgL^{-1}) no FA nas etapas 5 e 6

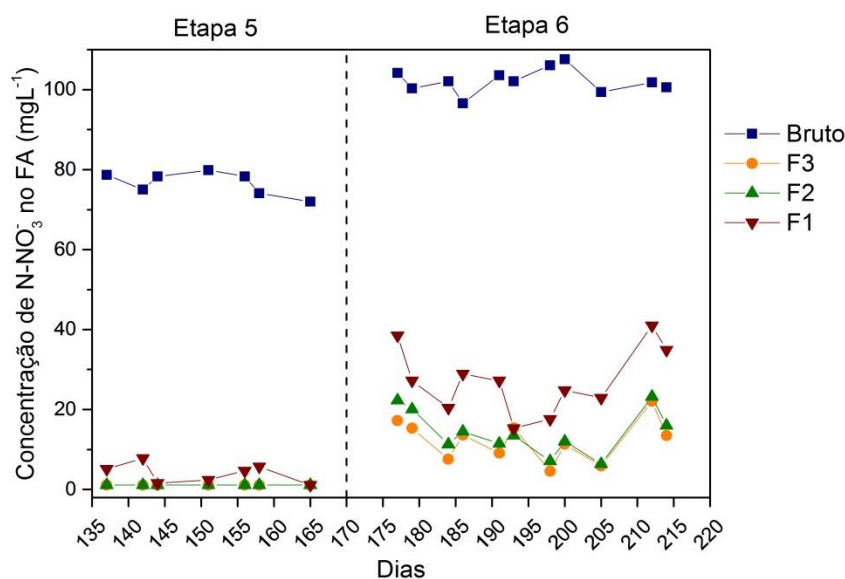
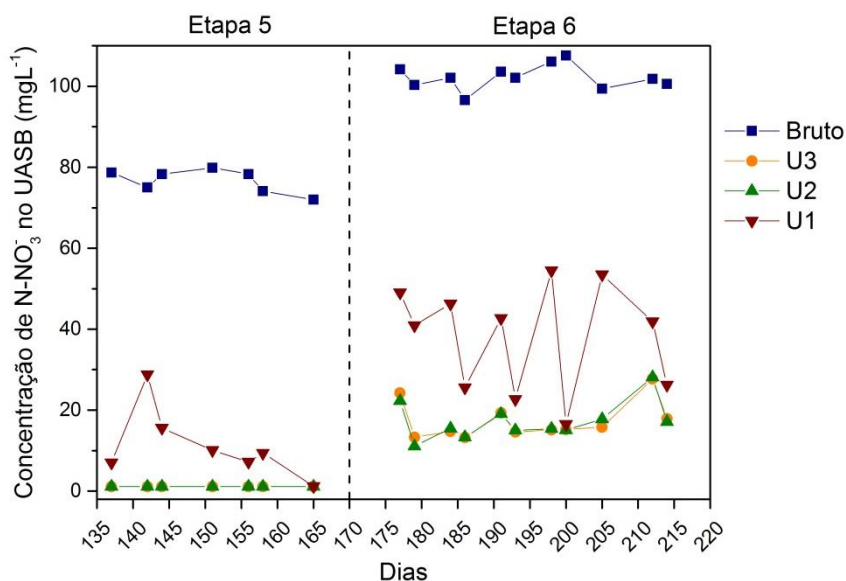


Figura 30 - Concentração de N-NO_3^- (mgL^{-1}) no UASB nas etapas 5 e 6



Uma concentração média de $4,1 \pm 2,4$ e $11,3 \pm 8,8 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ para os pontos F1 e U1, respectivamente, foram observadas na etapa 5, indicando o início de saturação do sistema para promover o processo de desnitrificação completa. Apesar disso, o processo completo ainda foi observado na saída dos reatores. Considerando o resultado obtido durante essa etapa, o reator FA se mostrou mais eficiente para a remoção até o primeiro ponto amostral (Wilcoxon $p < 0,05$) apesar da comparação entre o efluente final dos reatores não apresentar

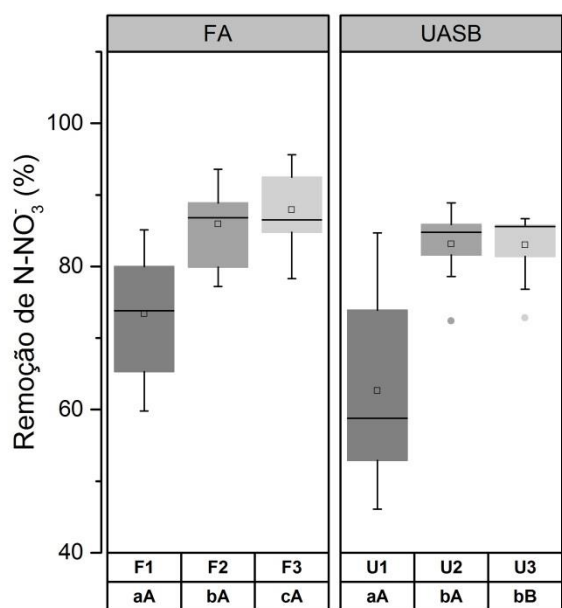
diferença quanto ao processo de desnitrificação. Observa-se também a tendência de adaptação da biomassa do reator UASB, uma vez que no decorrer da etapa 5, a concentração de N-NO_3^- remanescente no ponto U1 apresenta um perfil decrescente.

Durante a etapa 6, os reatores não puderam remover completamente o N-NO_3^- , sendo as concentrações médias obtidas na saída de $12,3 \pm 5.2$ e $17,4 \pm 4.7 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ para os pontos F3 e U3 respectivamente. Os valores das concentrações obtidas para todos os pontos de ambos os reatores foram mais dispersos, sendo que o coeficiente de variação dos dados foi maior que 25% para todos os casos, alcançando 43% no ponto F3. Isso sugere que a concentração inicial de $100,0 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ desestabilizou a operação dos reatores, cuja biomassa não se mostrou capaz de promover a desnitrificação completa sob tais condições.

Até o final da operação da etapa 6 os reatores não apresentaram tendências de adaptação, indicando que outros fatores limitavam o processo de desnitrificação. Um dos fatores pode estar relacionado à fonte externa de carbono insuficiente, caracterizado pela relação C/N igual a 4,4, a qual será melhor discutida no item 5.3.4.

A Figura 31 mostra o perfil de remoção (%) de N-NO_3^- ao longo da altura dos reatores durante a etapa 6.

Figura 31 – Remoção (%) de N-NO_3^- nos reatores FA e UASB na etapa 6



Diferentes letras minúsculas indicam diferença significativa entre alturas no mesmo reator (Wilcoxon $p < 0,05$).

Diferentes letras maiúsculas indicam diferença significativa entre reatores na mesma altura (Wilcoxon $p < 0,05$).

Uma remoção média de 73,4% e 62,6% foi obtida nos pontos F1 e U1. Saliling et al (2007) apresentam perfis semelhantes de decaimento de N-NO_3^- em filtros anaeróbios utilizados para tratar efluente sintético com 50, 120 e 200 $\text{mg}(\text{N-NO}_3^- + \text{N-NO}_2^-)\text{L}^{-1}$. Para a aplicação de efluente com concentração de 120 mgL^{-1} , os reatores com meio suporte do tipo Kaldnes apresentaram nos primeiros 10 cm de altura uma remoção 54% e para os primeiros 20 cm, 67%. Essa característica está de acordo com o perfil hidrodinâmico com características de fluxo pistão apresentado pelos reatores, de forma que a concentração de N-NO_3^- varia ao longo da altura dos reatores.

Há diferença significativa para a remoção realizada entre pontos F2 e F3, alcançando uma média final de $87,9 \pm 5,2 \%$. Já para o reator UASB, não há diferença entre os pontos U2 e U3 ($83,3 \pm 4,5\%$), sendo a única região que o diferencia do FA quanto à remoção de N-NO_3^- .

Isso pode indicar que a presença do biofilme na região entre os pontos F2 e F3 auxilia no aprimoramento do processo de desnitrificação. Como a estrutura do reator UASB não favorece a permanência de biomassa nessa região, entende-se que esse foi o fator diferencial dos reatores, que permitiu uma maior eficiência do reator FA quanto à remoção de N-NO_3^- . Com a presença de N-NO_3^- residual acima do ponto amostral 2 (U2 e F2), desenvolveu-se o biofilme no FA acima desse ponto com potencial desnitrificante, promovendo assim o incremento da remoção de N-NO_3^- , como será evidenciado pelos resultados dos ensaios desnitrificantes apresentados no tópico 5.6.

Poucos estudos avaliaram a comparação de sistemas de crescimento aderido e suspenso para remoção de N-NO_3^- . Entretanto, considerando outros parâmetros de qualidade do efluente, alguns autores evidenciaram que sistemas com crescimento aderido apresentaram melhor desempenho, não somente devido à maior idade do lodo no sistema, mas também devido ao melhor potencial de remoção proporcionada por micro-organismos aderidos.

Khan et al (2011) avaliaram o desempenho de biorreatores de membrana (MBR) com crescimento aderido (AD) e crescimento suspenso (CS) tratando efluente sintético simulando esgoto doméstico de alta carga. Os autores avaliaram a remoção de DQO e de Nitrogênio Total (NT), obtendo valores de eficiência de 98% e 89% para o reator AD-MBR e de 98% e 74% para o CS-MBR, respectivamente. Os autores atribuíram o melhor desempenho do crescimento aderido aos menores tamanhos de flocos com maior atividade microbiana, bem como aos diversos consórcios microbianos presos ao meio suporte.

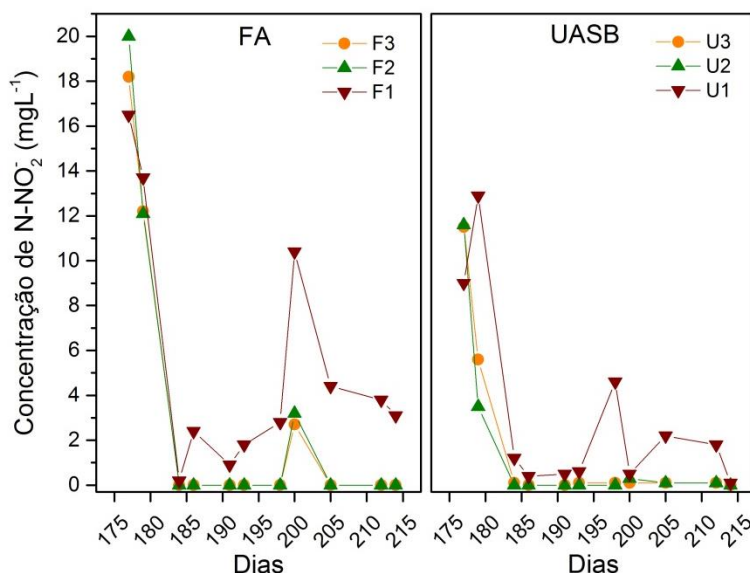
Pode-se associar também a melhor eficiência do FA com os resultados da caracterização hidrodinâmica dos reatores, que indicam que o efluente permanece mais tempo no FA comparado ao UASB. Dessa maneira, propiciou-se o desenvolvimento da microbiota desnitrificante na ultima camada do reator, aperfeiçoando assim a remoção de N-NO_3^- .

Entre as etapas 3 e 5, foram alcançados eficiências de desnitrificação superiores a 96% para ambos os reatores (considerando o limite de detecção do método para N-NO_3^-). Eficiências semelhantes foram obtidas por Chang et al (2004), Lim e Fox (2011) e Silva et al (2015) com o uso de FA, e por Isoldi et al (2005) e Dávila et al (2008) com o uso do reator UASB, para diferentes substratos, como descritos nos tópicos 3.2.2.1 e 3.2.2.2.

A detecção do N-NO_2^- seguiu um comportamento semelhante ao do N-NO_3^- . Para as etapas 2, 3 e 4, não houve detecção do composto em nenhum ponto de amostragem de nenhum dos reatores (concentração $< 0,03 \text{ mgN-NO}_2^- \text{ L}^{-1}$). A partir da etapa 5 foi detectado a presença do composto nos pontos de amostragem F1 e U1 com concentração média de $1,8 \pm 1,3$ e $1,1 \pm 1,3 \text{ mgN-NO}_2^- \text{ L}^{-1}$ respectivamente.

A Figura 32 apresenta as concentrações de N-NO_2^- obtidas durante a etapa 6.

Figura 32 - Concentração de N-NO_2^- (mgL^{-1}) no FA e UASB na etapa 6

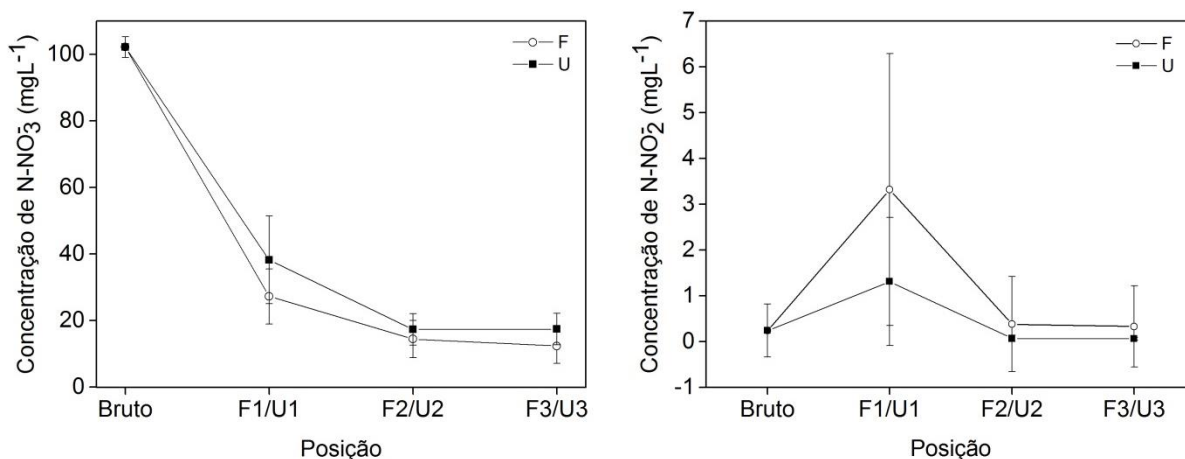


As concentrações obtidas foram bem variáveis, indicando a instabilidade desse composto caracterizado como intermediário do processo de desnitrificação. Nota-se, porém, que para os dois primeiros dias de análise, a concentração de N-NO_2^- foi mais elevada para ambos os reatores, indicando adaptação dos sistemas para a nova condição proposta.

Ressalta-se ainda a maior presença de N-NO_2^- no primeiro ponto de análise (F1 e U1), no qual o processo da desnitrificação estava ainda em andamento. Nas saídas dos reatores valores médios abaixo de 0,3 e 0,1 $\text{mgN-NO}_2^- \text{L}^{-1}$ foram obtidos para os reatores FA e UASB, após o 2º dia de análise. A presença de N-NO_2^- juntamente com N-NH_3 pode favorecer o desenvolvimento de ANAMMOX no interior do reator, diversificando a comunidade microbológica.

A Figura 33 apresenta o perfil de concentração média (mgL^{-1}) de N-NO_3^- e de N-NO_2^- ao longo da altura dos reatores durante a etapa 6.

Figura 33 – Concentração de N-NO_3^- e de N-NO_2^- (mgL^{-1}) ao longo da altura dos reatores



Os perfis obtidos se assemelham aos apresentados por Hanaki e Porlprasert (1989) e Saliling et al (2007) com relação ao rápido decaimento da concentração de N-NO_3^- já no primeiro ponto amostra. Da mesma maneira, Hanaki e Porlprasert (1989) obtiveram acúmulo de aproximadamente 2,0 e 5,0 $\text{mgN-NO}_2^- \text{L}^{-1}$ no interior do reator em operação com TDH de 2,92 e 1,49 h, devido ao processo de desnitrificação em andamento.

As concentrações de N-NO_2^- não se diferenciam entre os reatores para o mesmo ponto amostral, nem entre os pontos 2 e 3 de cada reator (U2 e U3; F2 e F3). Porém, para o primeiro ponto (U1 e F1) verifica-se concentrações mais elevadas comparadas aos demais pontos, indicando ligeiro acúmulo de nitrito nessa região do reator (Wilcoxon $p < 0,05$).

Em um sistema com processo simultâneo de metanogênese e desnitrificação, o acúmulo de N-NO_2^- ocorre quando carbono insuficiente é fornecido, promovendo inibição da atividade metanogênica. Segundo Andalib et al (2011), efeitos inibitórios foram visualizados

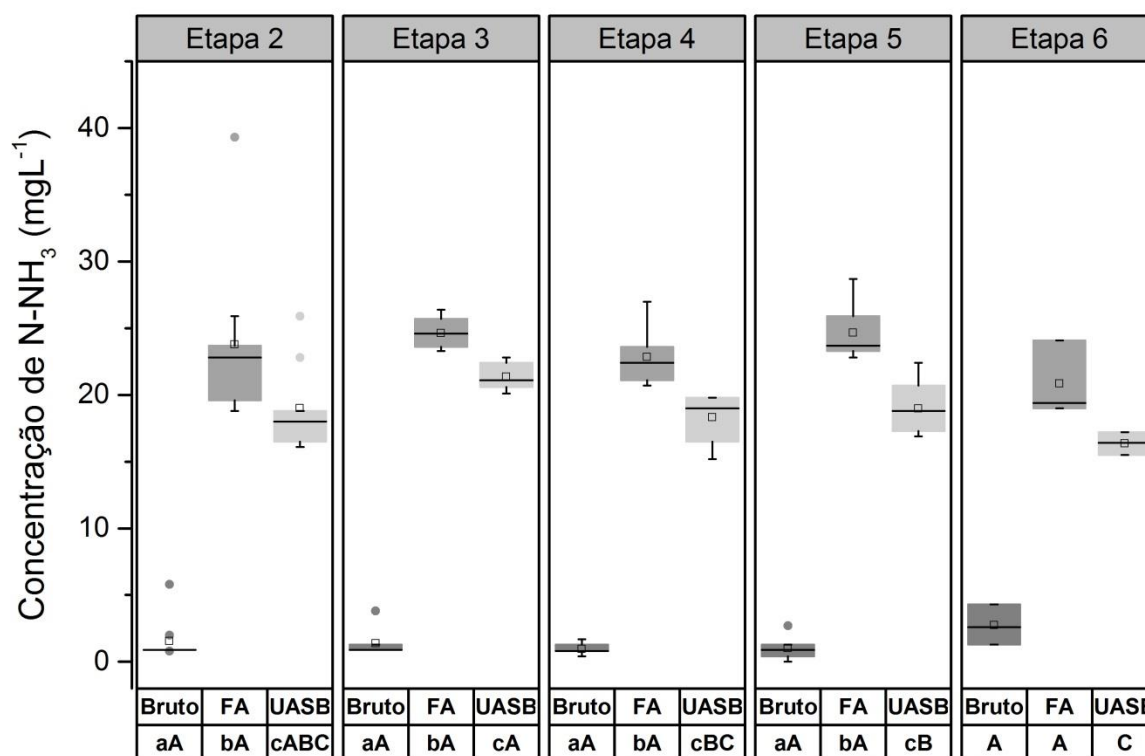
para concentrações superiores a $2,8 \text{ mgN-NO}_2\text{-L}^{-1}$ para o acetato utilizado como substrato, valor inferior a algumas concentrações obtidas nos pontos F1 e U1 durante a etapa 6.

Segundo os autores, acúmulo de nitrito no estágio inicial de desnitrificação pode ser explicado por uma competição por elétrons entre as enzimas nitrito e nitrato redutase, levando a uma discrepância nas taxas de redução.

Os perfis de concentração de N-NO_3^- e N-NO_2^- obtidos para os reatores estão de acordo com a caracterização hidrodinâmica apresentada. Considerando o comportamento entre mistura completa e fluxo pistão apresentado pelos reatores, era esperado que na região inferior a desnitrificação ocorresse de forma mais expressiva devido à maior concentração da biomassa. Por apresentar características de fluxo pistão, entretanto, à medida que o efluente seguiu pelos reatores, houve melhora da eficiência, confirmado pela diferença estatística de remoção entre F1, F2 e F3 e entre U1 e U2.

Com relação ao nitrogênio na forma amoniacal, a Figura 34 apresenta os dados da concentração de N-NH_3 para entrada e saída dos reatores ao longo de todas as etapas do período experimental.

Figura 34 – Concentração de N-NH_3 (mgL^{-1}) na entrada e saída dos reatores



Diferentes letras minúsculas indicam diferença entre os pontos de coletas na mesma etapa (Wilcoxon $p < 0,05$).

Diferentes letras maiúsculas indicam diferença entre etapas para o mesmo ponto de coleta (KW $p < 0,05$).

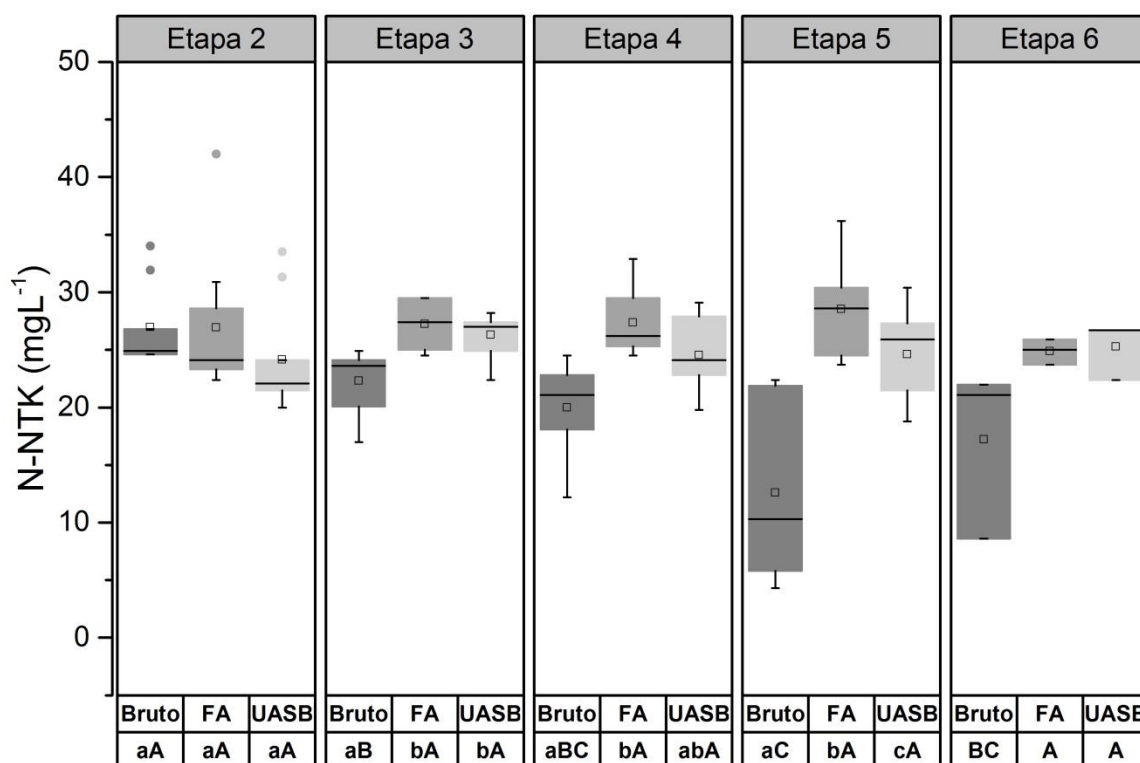
A concentração de N-NH_3 para o efluente bruto não variou significativamente durante as etapas, apresentando uma média geral de $2,0 \pm 1,6 \text{ mgL}^{-1}$. Essa concentração é inferior à concentração média de $25,0 \text{ mgL}^{-1}$ comumente encontrados em esgotos domésticos, segundo Metcalf e Eddy (2003), porém para o objetivo do estudo da desnitrificação não se mostrou como um problema.

As concentrações obtidas na saída do FA também não variaram significativamente ao longo das etapas, apresentando efluente final com $22,1 \pm 3,4 \text{ mgN-NH}_3\text{L}^{-1}$. As diferenças entre as etapas na concentração de N-NH_3 na saída do reator UASB podem ser consideradas irrelevantes em termos práticos, apresentando uma média de $18,3 \pm 2,0 \text{ mgN-NH}_3\text{L}^{-1}$.

Para todas as etapas, verifica-se que não foi detectada redução assimilatória do N-NO_3^- para N-NH_3 , uma vez que a concentração de N-NH_3 na saída dos reatores ao longo das etapas permaneceu constante. A redução do N-NO_3^- para N-NH_3 pode ocorrer em ambientes anóxicos em presença de bactérias facultativas formadoras de amônia para síntese celular, quando a única fonte de nitrogênio é o nitrato (METCALF e EDDY, 2003).

Nota-se também que para as etapas de 2 a 5, o efluente do FA apresentou sempre maior concentração de N-NH_3 comparado ao efluente do UASB. Novamente, pode-se atribuir melhor eficiência do reator FA no processo de hidrólise do nitrogênio na forma orgânica (N_{org}), cuja concentração no efluente bruto é predominante.

A Figura 35 apresenta a concentração de N-NTK na entrada e saída dos reatores ao longo de todas as etapas do período experimental.

Figura 35 – Concentração de N-NTK (mgL^{-1}) na entrada e saída dos reatores

Diferentes letras minúsculas indicam diferença entre os pontos de coletas na mesma etapa (Wilcoxon $p < 0,05$).

Diferentes letras maiúsculas indicam diferença entre etapas para o mesmo ponto de coleta (KW $p < 0,05$).

Ressalta-se que o N-NO_3^- é interferente na análise de N-NTK (APHA et al, 2012), justificando as alterações na concentração do efluente bruto, ao contrário do que era esperado. Como a composição do efluente não variou a não ser a concentração de N-NO_3^- , a concentração média de N-NTK para todas as etapas pode ser considerada próxima ao da etapa 2, com valor igual a $27,0 \pm 3,5 \text{ mgN-NTK.L}^{-1}$. Nessa condição, aproximadamente 95% do N-NTK no efluente bruto encontrava-se na forma de N_{org} .

Como o N-NO_3^- foi consumido ao longo do reator, a concentração de N-NTK na saída dos reatores não sofreu interferência, permanecendo sem diferenças significativas ao longo das etapas (Kruskal-Wallis $p < 0,05$), com valores próximos ao N-NTK do efluente bruto da etapa 2. A diferença entre a concentração de N-NTK do FA e UASB nas etapas 4 e 5 podem ser consideradas irrelevantes em termos práticos, devido à proximidade dos valores.

Os valores de N-NH_3 e N-NTK obtidos indicam que o processo anaeróbio é responsável apenas pela transformação de N_{org} em N-NH_3 , não contribuindo para a efetiva

remoção de nutrientes na forma orgânica ou amoniacal, como já discutido por Chernicharo (2007) e Metcalf e Eddy (2003).

Durante as etapas 2 e 3, foram avaliadas as concentrações de N-NH₃ e N-NTK ao longo da altura dos reatores, como apresentado pela Tabela 23 e Tabela 24.

Tabela 23 – Concentração de N-NH₃ (mgL⁻¹) ao longo da altura dos reatores

Etapa ⁽ⁿ⁾	F1	F2	F3	U1	U2	U3
Etapa 2 ⁽⁵⁾	19,5 ± 2,1	22,9 ± 6,1	23,8 ± 6,3	19,6 ± 3,7	21,2 ± 2,9	19,0 ± 3,3
Etapa 3 ⁽³⁾	20,0 ± 1,4	23,5 ± 2,0	24,6 ± 1,1	17,7 ± 0,7	19,2 ± 3,1	21,3 ± 0,9

n= número de amostras

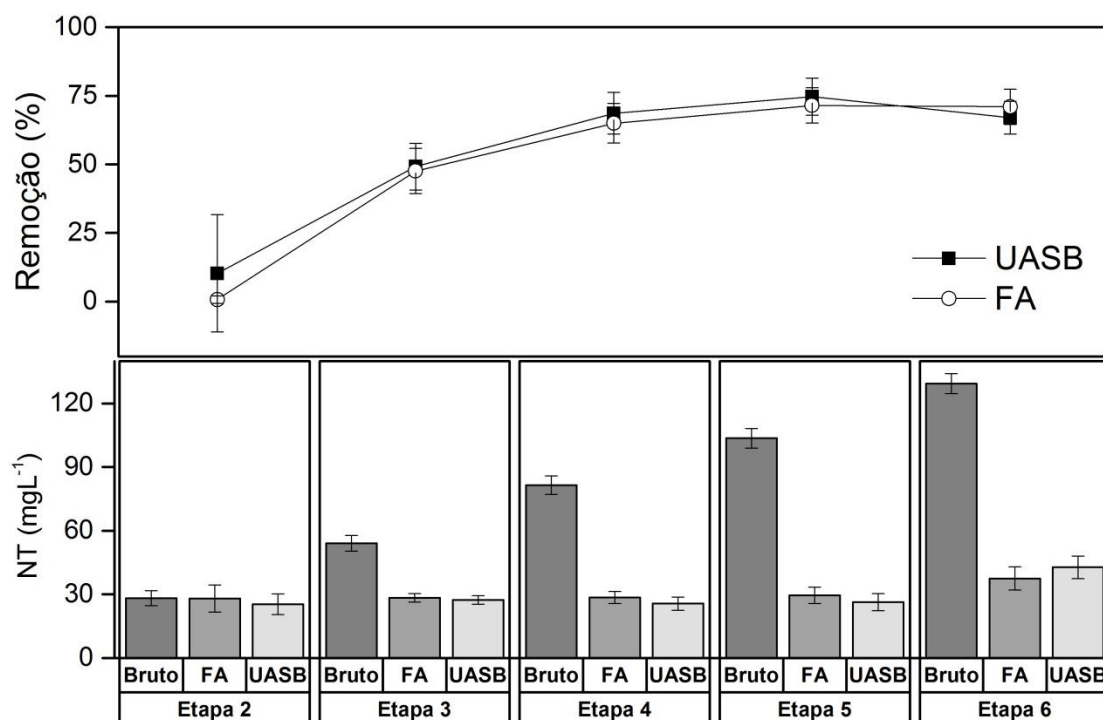
Tabela 24 – Concentração de N-NTK (mgL⁻¹) ao longo da altura dos reatores

Etapa ⁽ⁿ⁾	F1	F2	F3	U1	U2	U3
Etapa 2 ⁽⁵⁾	23,9 ± 0,9	24,8 ± 5,0	26,9 ± 6,4	27,4 ± 3,5	25,4 ± 2,9	24,2 ± 4,9
Etapa 3 ⁽³⁾	24,4 ± 1,1	28,3 ± 5,3	27,2 ± 2,0	26,8 ± 1,5	24,4 ± 4,6	26,3 ± 2,0

n= número de amostras

Para ambas as formas de nitrogênio, não foram apresentadas variações significativas da concentração ao longo da altura do reator. Dessa forma, durante as etapas seguintes, os procedimentos foram simplificados de forma a analisar os parâmetros N-NH₃ e N-NTK apenas na entrada e saída dos reatores.

A Figura 36 apresenta os valores de concentração de NT de entrada e saída dos reatores ao longo das etapas, bem como a remoção promovida pelo tratamento.

Figura 36 – Concentração (mgL^{-1}) e remoção (%) de NT ao longo das etapas

A remoção de NT ao longo das etapas deveu-se basicamente à remoção de N-NO_3^- uma vez que o N-NTK não apresentou remoção relevante entre a entrada e saída dos reatores, portanto, a diferenciação estatística entre os reatores só ocorre na etapa 6, durante a qual o processo de desnitrificação foi incompleto. As concentrações de NT na saída dos reatores permanecem praticamente iguais entre as etapas 2 e 5, com média de $28,6 \pm 8,3 \text{ mgNT.L}^{-1}$ para o FA e $26,2 \pm 7,3 \text{ mgNT.L}^{-1}$ para o UASB. Já durante a etapa 6, as concentrações sobem para $37,5 \pm 5,4 \text{ mgNT.L}^{-1}$ para o FA e $42,8 \pm 5,3 \text{ mgNT.L}^{-1}$ para o UASB, com valores de remoção nessa etapa de $71,0 \pm 6,4\%$ e $67,0 \pm 6,0\%$ respectivamente.

Silva et al (2015) avaliaram filtros anaeróbios preenchidos com cascas de coco verde empregados no tratamento de esgoto sanitário bruto mesclado com efluente nitrificado em diferentes proporções. No caso de mistura de 50% de esgoto bruto e 50% de efluente nitrificado, a concentração de NT na entrada e saída do filtro anaeróbio desnitrificante (FAD) foi de $93,7 \pm 19,8 \text{ mgL}^{-1}$ e $34,8 \pm 3,8 \text{ mgL}^{-1}$, resultando em uma remoção média de aproximadamente 63%. Nessa mesma condição, a concentração de N-NO_3^- afluyente ao FAD foi de $46,9 \pm 11,1 \text{ mgL}^{-1}$, apresentando uma eficiência de remoção de 98,1%.

Tais resultados assemelham-se aos encontrados na etapa 4 do presente estudo, cuja concentração inicial de $54,5 \pm 2,7 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ apresentou desnitrificação completa. Da

mesma maneira, a concentração inicial de $81,5 \pm 4,4 \text{ mgNT.L}^{-1}$ foi removida com eficiência de aproximadamente 70% em ambos os reatores.

Netto e Zaiat (2012) obtiveram resultados semelhantes para a remoção de NT com o uso do sistema anaeróbio-aeróbio. Considerando a concentração de NT de entrada de $40 \pm 5 \text{ mgL}^{-1}$, para a razão de recirculação de $r=0,5$ do efluente da zona aeróbia para zona anaeróbia, houve uma diminuição de 65% de NT, e quando a razão de recirculação passou para $r=1,5$ a diferença entre a concentração afluente e efluente de NT do reator aumentou para 75%. A concentração de N-NO_3^- na saída do reator híbrido foi de $5 \pm 2 \text{ mgL}^{-1}$ na razão de recirculação de 0,5 e concentração de $3 \pm 1 \text{ mgL}^{-1}$ na razão de recirculação de 1,5.

Utilizando como reator desnitrificante (RD) um filtro de brita 1, Tonetti et al (2013) apresentaram resultados de eficiência inferiores aos obtidos pela pesquisa atual. Para uma concentração afluente de $57,1 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ proveniente de efluente nitrificado de filtro de areia, os autores observaram uma eficiência de remoção de apenas 65%, apresentando uma concentração de saída de $21,4 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$.

Com relação à aclimação da biomassa, já na primeira análise das etapas 2 a 5, a concentração de N-NO_3^- não foi detectada, indicando que rápida aclimação dos micro-organismos à nova situação apresentada. Da mesma maneira, na etapa 6 não foi apresentado tendência de diminuição da concentração de N-NO_3^- , indicando que o processo de desnitrificação incompleto não estava relacionado com o período de aclimação da biomassa, mas com outros fatores como a relação C/N.

Silva et al (2015) também observaram rápida aclimatização da biomassa. Os autores obtiveram para a etapa com 87,5% de esgoto bruto e 12,5% efluente nitrificado um período de apenas 60h após a aplicação do primeiro efluente para alcançar 95% de remoção do N-NO_3^- . Os autores atribuíram essa rápida aclimação da biomassa devido ao fato dos reatores estarem operando com o mesmo tipo de efluente há mais de dois anos.

Barber e Stuckey (2000), por sua vez, avaliaram um reator anaeróbio compartimentado para desnitrificação de efluente sintético (com nitrato de sódio e sacarose como fonte de nitrato e de carbono respectivamente). O reator possuía 8 compartimentos de igual volume, sendo que os 6 primeiros compartimentos operavam para desnitrificação e os 2 últimos compartimentos foram utilizados para nitrificação do efluente, sendo o TDH do sistema completo de 20 horas. Os autores também observaram rápida aclimação da

biomassa, sendo que uma eficiência de desnitrificação de 96% foi alcançada após 5 horas de experimento.

Considerando a série de nitrogênio, as seguintes conclusões podem ser obtidas:

O processo de desnitrificação foi incompleto apenas durante a etapa 6 devido à reduzida disponibilidade de carbono externo para a realização do processo ($C/N = 4,4$). Durante essa etapa, o FA apresentou-se mais eficiente que o UASB no processo de desnitrificação, o que pode ser atribuído ao papel desnitrificante da biomassa aderida ao meio suporte;

Da mesma maneira, a formação de $N-NH_3$ devido ao processo de hidrólise de N_{org} foi mais efetiva no FA comparado ao UASB. Não houve diferença significativa de concentração de $N-NH_3$ e $N-NTK$ ao longo da altura dos reatores;

Apesar da maior remoção de $N-NO_3^-$ ocorrer até o primeiro ponto de coleta (F1 e U1), há diferença significativa entre as remoções de U1 e U2, F1 e F2 e F2 e F3. Para o reator FA, a remoção desempenhada pelo último estágio do reator foi relevante para torná-lo mais eficiente que o UASB, indicando que a presença de biofilme desnitrificante nessa região foi importante para a continuação do processo de desnitrificação.

A remoção de Nitrogênio Total (NT) do sistema dá-se basicamente pela remoção de $N-NO_3^-$, sendo que as concentrações de $N-NTK$ permanecem praticamente inalteradas entre o efluente bruto e a saída dos reatores;

Para todas as etapas houve rápida aclimação do sistema, destacando-se que não houve retirada de lodo durante a operação de uma mesma etapa. Durante as etapas 2 a 5, já nas primeiras análises não foi detectada a presença de $N-NO_3^-$ na saída dos sistemas. Para a etapa 6, não é evidente uma tendência de queda da concentração de $N-NO_3^-$ em ambos os reatores, indicando que a desnitrificação incompleta foi causada por fatores que não a aclimação da biomassa, como a fonte externa de carbono insuficiente.

5.3.3. DQO e COD

A análise dos resultados de DQO e COD será apresentada em conjunto, uma vez que relacionam a matéria orgânica total do sistema obtida pela análise de DQO com a estimativa da matéria orgânica dissolvida fornecida pelos resultados de COD.

A Figura 37 apresenta a DQO de entrada e saída ao longo das etapas e a Figura 38 mostra os dados da concentração de COD.

Figura 37 – DQO (mgL^{-1}) na entrada e saída dos reatores

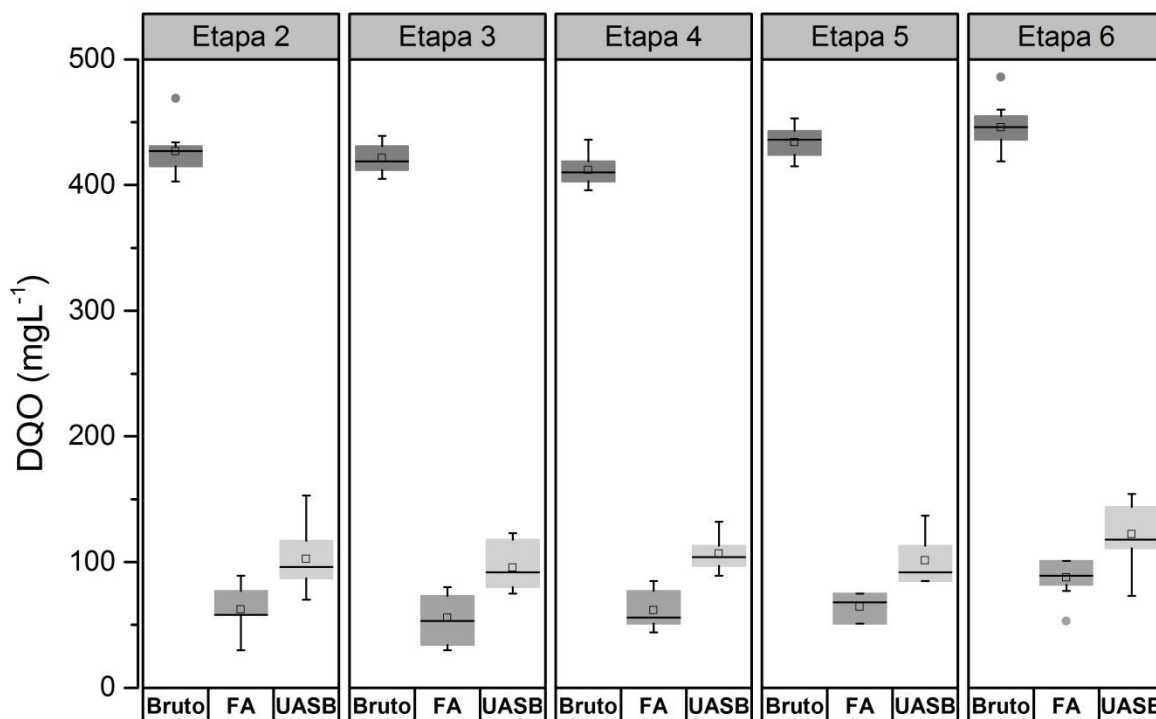
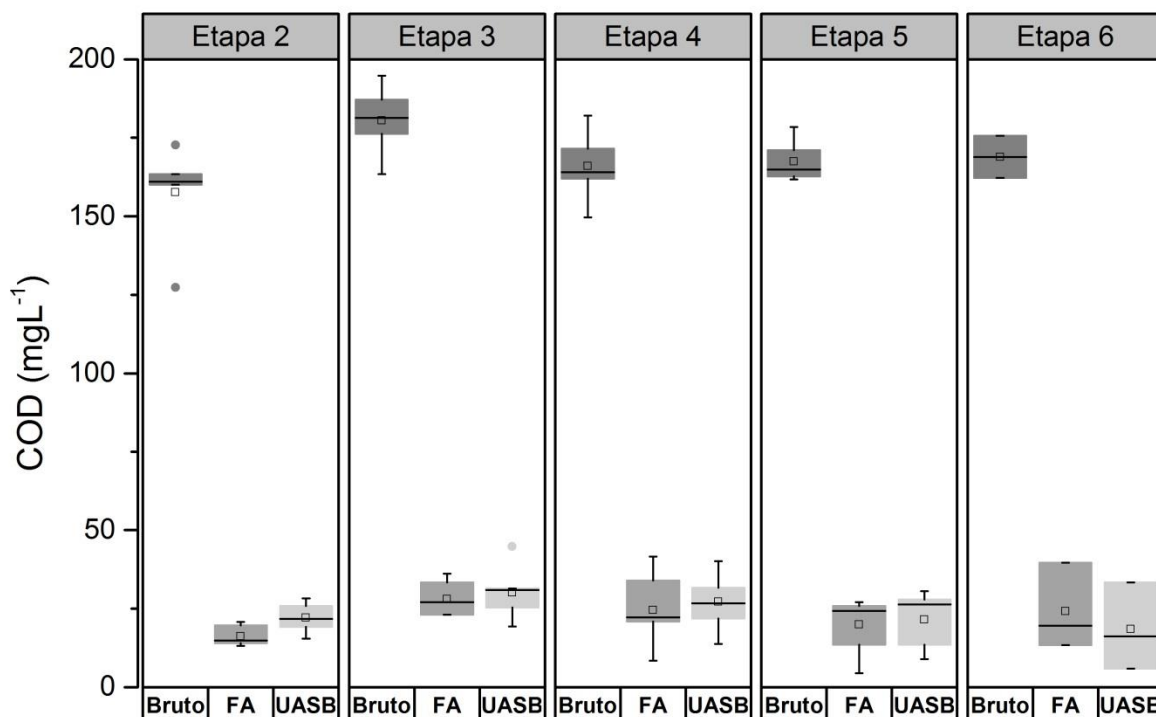


Figura 38 - Concentração de COD (mgL^{-1}) na entrada e saída dos reatores

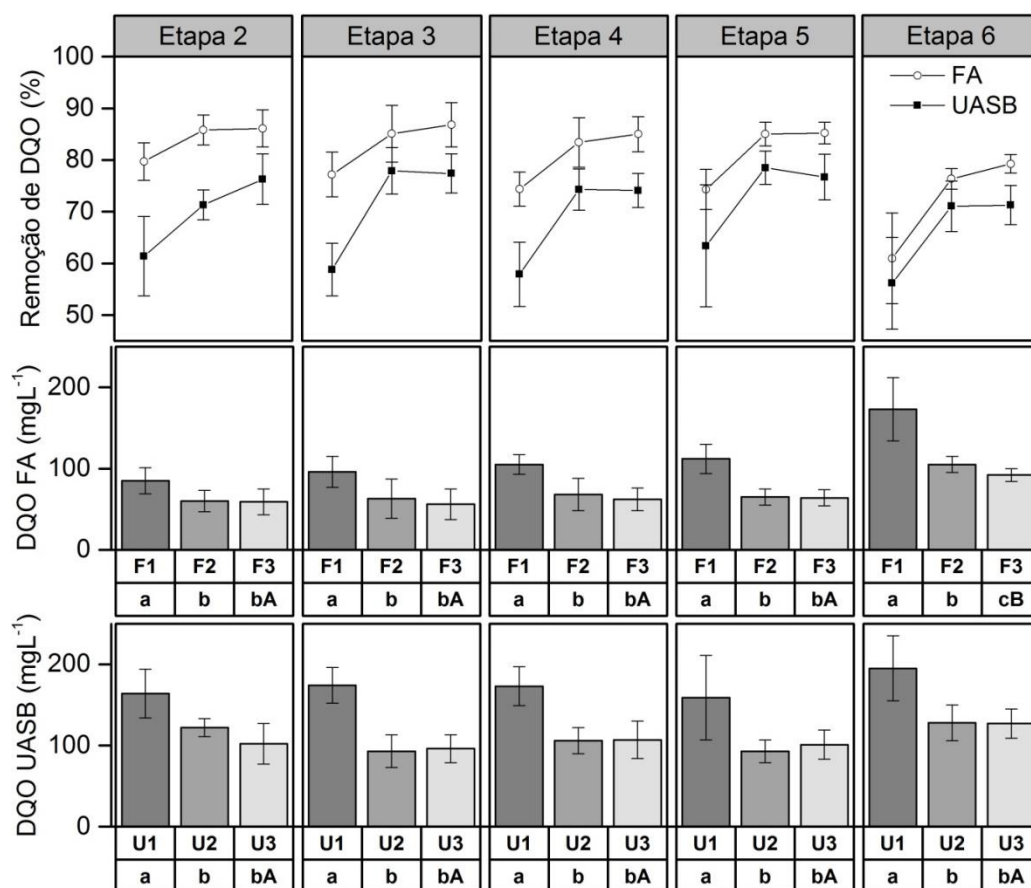


Os valores de DQO para o efluente bruto não apresentaram diferenças significativas ao longo das etapas 2 e 5 (Kruskal-Wallis $p < 0,05$). Houve ligeiro aumento da DQO do efluente bruto comparando as etapas 3 e 6 e etapas 4 e 6, porém em termos práticos não foi relevante esse aumento. A concentração média de DQO durante todo o período experimental foi de $430 \pm 19 \text{ mgL}^{-1}$.

Com relação aos valores de COD, a concentração média geral do efluente bruto foi de $168,3 \pm 12,6 \text{ mgL}^{-1}$. Para ambos os parâmetros, é possível notar uma redução considerável da concentração para todas as etapas e pelos dois reatores estudados.

Os valores de remoção e comparação entre os reatores serão melhores discutidos com base nos dados apresentados pela Figura 39 e Figura 40, que apresentam dados de concentração e remoção de DQO e COD ao longo da altura dos reatores, e pela Figura 41, que sumariza os valores de remoção de DQO e COD na saída dos reatores.

Figura 39 – Concentração (mgL^{-1}) e remoção (%) de DQO ao longo da altura dos reatores



Diferentes letras minúsculas indicam diferença entre os pontos de coletas na mesma etapa (Wilcoxon $p < 0,05$).

Diferentes letras maiúsculas indicam diferença entre etapas para o mesmo ponto de coleta (KW $p < 0,05$).

Com relação ao perfil de remoção de DQO ao longo da altura dos reatores, o FA e UASB apresentaram perfis semelhantes entre as etapas 2 e 5, com diferença significativa entre os pontos de coleta 1 e 2 e sem distinção entre os pontos 2 e 3 (Wilcoxon $p < 0,05$). Durante a etapa 6, o UASB também manteve esse mesmo perfil, sendo que o valor de concentração e remoção final do reator não apresentou diferença em nenhuma etapa.

A média de DQO na saída do UASB para todas as etapas foi de $107 \pm 23 \text{ mgL}^{-1}$ cujo valor de remoção representa $75,1 \pm 5,1 \%$. Apesar da diferença significativa entre o primeiro e ultimo ponto do reator, já no ponto U1 a eficiência de remoção de DQO alcançou níveis próximos a 60%.

Para o FA, durante as etapas 2 e 5, a concentração de saída permaneceu na faixa de $60 \pm 15 \text{ mgL}^{-1}$ com remoção de $85,8 \pm 3,6 \%$. Considerando o ponto amostral F1, a remoção obtida foi próxima a 70%.

Calli et al (2006) avaliaram reatores em escala de bancada do tipo filtro anaeróbio, UASB e reator de leito híbrido no tratamento de lixiviado de aterro com alta concentração de amônia. A avaliação da remoção de DQO ao longo da altura dos reatores indicou que tanto no FA quanto no reator híbrido, a DQO decresceu de concentração de 16.000 mgL^{-1} para 5.000 mgL^{-1} nos primeiros 20 cm do reator, ou seja, aproximadamente 70% da remoção ocorria naquela faixa dos reatores. Já no UASB avaliado, foi necessário atingir a altura de 50 cm para obter a mesma remoção.

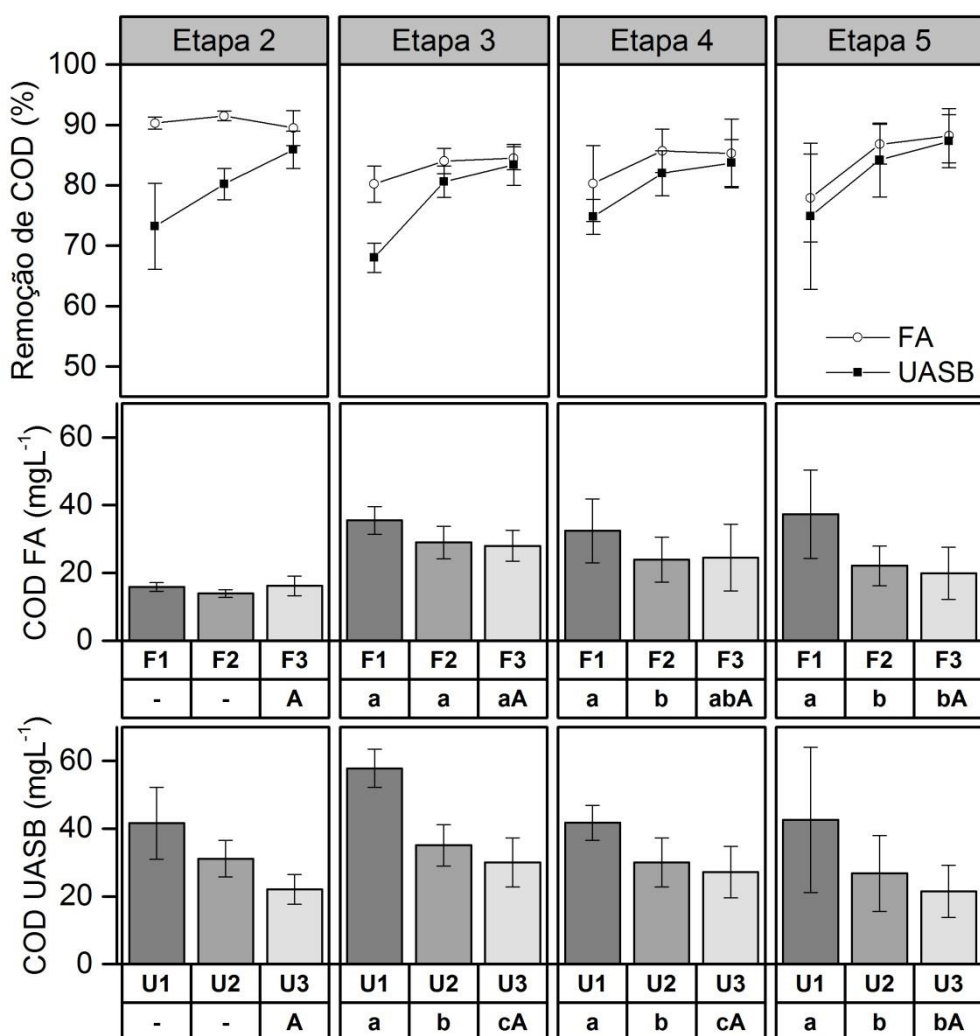
Já Gomes et al (2010) utilizaram reator UASB de 100 cm de altura total para avaliar a remoção de cor de corantes têxteis. A análise de DQO revelou a maior remoção até os 42 cm do reator, local onde estava mais distribuída a biomassa do sistema.

Da mesma forma que o perfil de remoção obtido para o N-NO_3^- , a DQO também está relacionada ao perfil hidrodinâmico apresentado pelos reatores. Por apresentar características de fluxo pistão, houve aprimoramento da remoção da DQO entre os pontos F1 e F2 no FA e U1 e U2 no UASB. Apesar das mudanças apresentadas nas características hidrodinâmicas no UASB ao longo das etapas de operação, o perfil de remoção da DQO não foi alterado com o aumento da concentração inicial de N-NO_3^- .

Com relação à DQO apresentada pelo FA durante a etapa 6, o reator apresentou ligeira perda de eficiência, apresentando concentrações de saída de $88 \pm 14 \text{ mgL}^{-1}$ e remoção de $79,2 \pm 1,8 \%$. Essa alteração no FA pode estar relacionada com o início de arraste de lodo do

sistema, caracterizado por partículas sólidas com maior concentração de matéria orgânica que interferem na caracterização da DQO do efluente. Os valores de turbidez e cor aparente para o FA durante essa etapa se tornaram mais variáveis, como será discutido mais adiante, e os valores de COD não sofreram alteração significativa (Figura 40 e Figura 41), o que corrobora com a hipótese do início de um processo de lavagem de biomassa.

Figura 40 – Concentração (mgL^{-1}) e remoção (%) de COD ao longo da altura dos reatores



Diferentes letras minúsculas indicam diferença entre os pontos de coletas na mesma etapa (Wilcoxon $p < 0,05$).

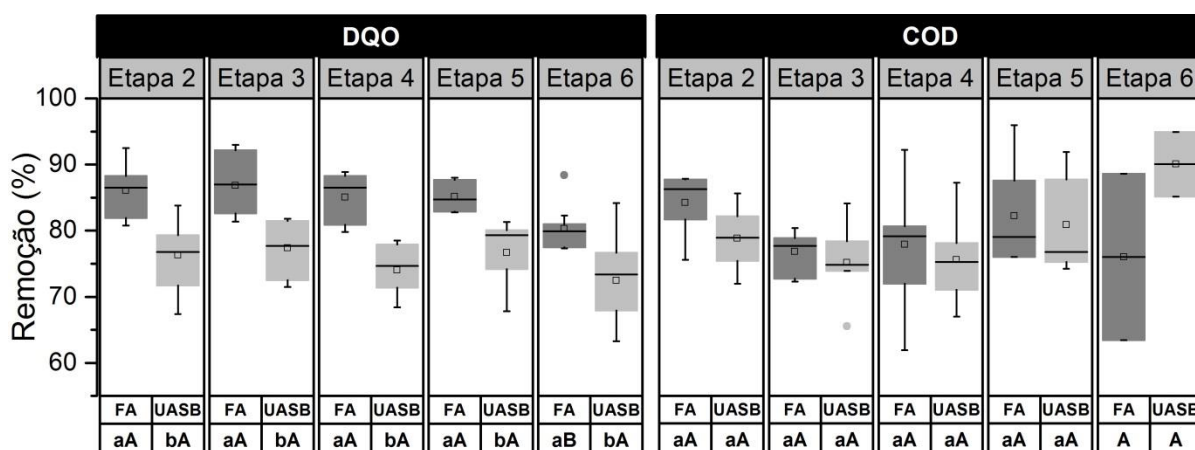
Diferentes letras maiúsculas indicam diferença entre etapas para o mesmo ponto de coleta (KW $p < 0,05$).

A análise de COD ao longo da altura dos reatores não foi realizada durante a etapa 6, apenas valores de entrada e saída como apresentado pela Figura 38.

Ao contrário da DQO, o perfil de remoção de COD não apresentou um padrão constante ao longo das etapas e alturas dos reatores. Pode-se concluir que eficiências maiores que 65% de remoção de COD foram alcançadas já no primeiro ponto de remoção para ambos os reatores entre as etapas 2 e 5. Considerando a remoção alcançada no efluente final, obtém-se um valor médio entre as etapas 2 e 5 de $86,8 \pm 4,6 \%$ para o FA e de $85 \pm 4,2 \%$ para o UASB, o que representa o valor médio de concentração final de $22,4 \pm 8,3$ e $25,3 \pm 8,0 \text{ mgL}^{-1}$ respectivamente.

A Figura 41 compila os resultados de remoção de DQO e COD entre os reatores e entre as etapas, considerando as diferenças estatísticas entre eles.

Figura 41 – Remoção de DQO e TOC (%) na saída dos reatores



Diferentes letras minúsculas indicam diferença entre os pontos de coletas na mesma etapa (Wilcoxon $p < 0,05$).

Diferentes letras maiúsculas indicam diferença entre etapas para o mesmo ponto de coleta (KW $p < 0,05$).

Considerando a remoção média entre as etapas 2 e 6, o FA apresenta melhor desempenho de tratamento com relação à DQO ($84,2 \pm 4,2 \%$) comparado ao UASB ($75,1 \pm 5,1 \%$). Entretanto, considerando a remoção do COD, eficiências médias de $86,6 \pm 5,0 \%$ e $85,6 \pm 4,6 \%$ foram alcançadas pelo FA e UASB respectivamente, médias sem diferença significativa entre os reatores.

Considerando a semelhança da remoção da porção dissolvida, pode-se considerar que parte da diferença da remoção de DQO total entre os reatores está relacionada com o arraste de lodo pelo UASB, cuja estrutura de crescimento disperso do lodo é desfavorável para a permanência da biomassa dentro do sistema quando comparado à estrutura de crescimento aderido do FA.

Gavrilescu e Macoveanu (2000) discutem as vantagens da biomassa imobilizada, dentre elas, a retenção da biomassa no reator, mesmo em operação com fluxos maiores que os utilizados em processos de lavagem. Além disso, o processo de difusão que deve ocorrer até o interior do biofilme permite que a biomassa seja menos suscetível a danos irreversíveis como cargas tóxicas.

Considerando ainda as características hidrodinâmicas apresentadas para os sistemas durante as etapas de operação, observou-se que o efluente apresentou menor tempo de permanência no UASB comparado ao FA. Sendo assim, além da própria característica de crescimento disperso do lodo, que favorece o processo de lavagem da biomassa, o menor tempo dificulta o processo de sedimentação de partículas mais finas, que saem juntamente ao efluente final compondo uma parcela da DQO.

Sanchez et al (1995) avaliaram o reator UASB e reator anaeróbio de leito empacotado (APB) tratando resíduo de criação de porcos, sob as mesmas condições operacionais e mesmas taxas de carregamento orgânico (TCO). Os autores atribuíram melhor eficiência ao APB, para o qual se obteve valores de remoção de DQO entre 85 e 65% contra 80 e 58% do UASB. Além disso, o APB se desempenhou melhor nas mudanças de carregamento orgânico providas aos sistemas.

Da mesma maneira, Parawira et al (2006) também avaliaram os reatores UASB e APB, porém tratando lixiviado de resíduo de batata em uma TCO crescente de 1,5 a 7,0 g DQO.L⁻¹.d⁻¹. O TDH variou de 13,2 a 2,8 h durante 100 dias de operação. Nessa situação, os autores obtiveram remoção de DQO comparável para ambos os reatores, acima de 90%.

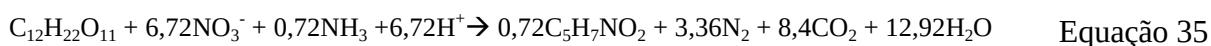
Já Ruiz et al (1997) encontraram melhores eficiências para o FA comparado ao UASB tratando efluente de abatedouro. O reator UASB foi operado a uma TCO de 1-6,5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ apresentando 90% de remoção de DQO para TCO de 5,0 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ e 60% para TCO de 6,5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Segundo os autores, para TCOs similares, o FA apresentou menores eficiências de remoção e menor porcentagem de metanização.

Portanto, a atribuição de melhor desempenho ao reator FA ou UASB depende das condições experimentais trabalhadas, tipo de efluente utilizado no tratamento, características construtivas dos reatores, dentre outros. Considerando os reatores utilizados nessa pesquisa, operados a um TDH de 12 h, temperatura de 30°C tratando efluente sintético com característica de esgoto doméstico enriquecido com concentrações de 0,0 a 100 mgN-NO₃⁻, o FA apresentou melhor desempenho com relação à remoção de DQO total. Entretanto, os

reatores apresentam eficiências comparáveis com relação à remoção de COD, que representa parte dissolvida da matéria orgânica.

Considerando o consumo teórico de DQO para o processo de desnitrificação, há variação do consumo de acordo com a fonte externa de carbono utilizada. Considerando as fontes de carbono do atual experimento como sacarose, amido e celulose, a relação estequiométrica para a desnitrificação heterotrófica para cada uma das fontes é dada pelas Equações 35, 36 e 37, segundo Klas et al (2006). Para a determinação das equações, considerou-se que 30% dos elétrons da fonte doadora foram utilizados para síntese e 70% para produção de energia.

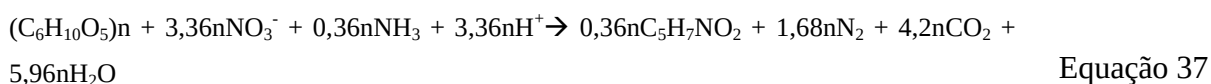
- Sacarose



- Amido (aproximado para glicose)



- Celulose



Segundo a estequiometria apresentada, são necessários 3,63 mg de sacarose, 3,83 mg de glicose e 3,44 mg de celulose para a conversão de 1,0 mgN-NO₃⁻ em N₂. Para a determinação do valor correspondente de DQO correspondente às fontes carbonáceas utilizadas, considera-se as Equações Equação 38, 39 e 40:



Pela estequiometria das equações Equação 38, Equação 39, Equação 40, os fatores de conversão de DQO para sacarose, glicose e celulose são dados por: 1,12 mgDQO/mgC₁₂H₂₂O₁₁, 1,07 mgDQO/mgC₆H₁₂O₆ 1,19 mgDQO/mg[C₆H₁₀O₅]_n. Dessa maneira, considerando a massa consumida de cada uma das fontes para a conversão de 1,0 mgN-NO₃⁻ e a conversão da DQO calculada, a estimativa de consumo de DQO fornecida por cada uma das fontes é de, respectivamente: 4,06 mg, 4,09 mg e 4,09 mg. Dessa maneira, considerando a composição do efluente sintético em termos carbonáceos como 19 % sacarose, 62 % amido e 19 % celulose, a estimativa média de consumo teórico de DQO é de 4,1 mg para a conversão de 1,0 mgN-NO₃⁻ em N₂.

Sendo assim, a Tabela 25 apresenta para cada concentração inicial de N-NO₃⁻ aplicada aos reatores, a DQO teórica necessária para a completa remoção e a DQO total removida (DQO_{rem}) para o FA e UASB.

Tabela 25 – DQO teórica para conversão de 1,0 mgN-NO₃⁻ e DQO total removida

Etapa	N-NO₃⁻ inicial mgL⁻¹	DQO teórica mgL⁻¹	DQO_{rem} FA mgL⁻¹	DQO_{rem} UASB mgL⁻¹
Etapa 2	1,2 ± 0,2	4,9 ± 1,0	364,4 ± 14,6	324,3 ± 20,6
Etapa 3	26,9 ± 1,2	110,4 ± 4,8	366,1 ± 20,6	326,1 ± 15,7
Etapa 4	54,5 ± 2,7	223,4 ± 11,1	350,3 ± 17,4	305,3 ± 19,2
Etapa 5	76,6 ± 2,9	314,1 ± 12,0	369,4 ± 10,9	332,7 ± 22,5
Etapa 6	102,2 ± 3,1	419,1 ± 12,7	349,9 ± 8,5	314,6 ± 14,8

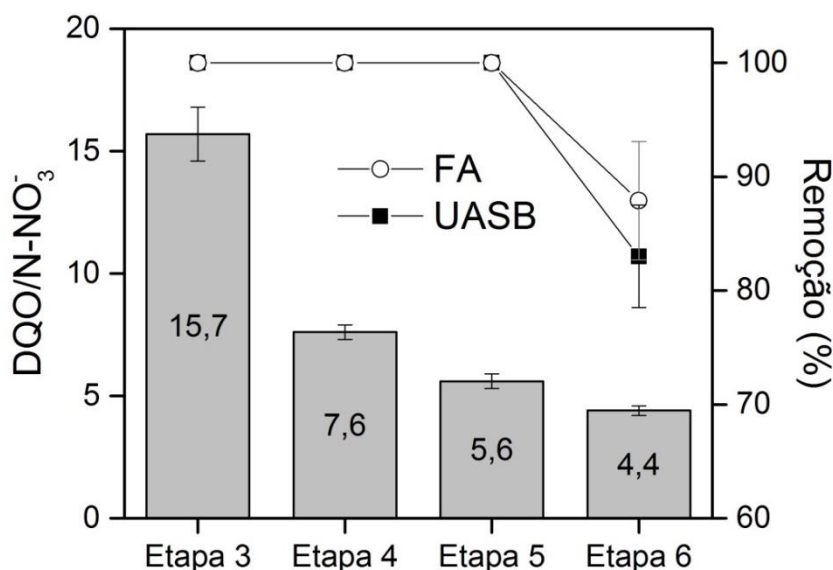
Considerando os cálculos realizados, nota-se que durante as etapas 2 a 4, a DQO requerida para o processo foi fornecida por ambos os reatores, caracterizando assim o processo completo da desnitrificação somado ainda ao processo da metanogênese processado com a DQO remanescente. Já durante a etapa 6, a DQO teórica requerida foi maior que a fornecida pelos reatores, configurando o processo incompleto de remoção de N-NO₃⁻ e consequente produção praticamente nula de CH₄, como será evidenciado no tópico 5.4.

Apesar da DQO afluente (430 ± 19 mgL⁻¹) ser suficiente para suprir a DQO requerida durante a etapa 6, não foi possível realizar a desnitrificação completa. Parte da DQO não removida pode estar relacionada à presença de celulose no meio, a qual é caracterizada como uma fonte de difícil degradação.

5.3.4. Relação DQO/N-NO₃⁻

Um dos fatores limitantes do processo de desnitrificação é a relação C/N fornecida. A Figura 42 apresenta a evolução da relação C/N na forma de DQO/N-NO₃⁻, considerando o aumento da concentração de N-NO₃⁻ e manutenção da DQO ao longo das etapas.

Figura 42 – Relação DQO/N-NO₃⁻ durante as etapas de desnitrificação



A remoção durante as etapas 3 a 5 foi considerada 100%, uma vez que não foi detectada concentração de N-NO₃⁻ em nenhuma coleta no efluente final dos reatores. Já durante a etapa 6, caracterizada por uma relação DQO/N-NO₃⁻ de 4,4, o processo de desnitrificação foi incompleto, com eficiências de 87,9 ± 5,2 % para o FA e de 83,3 ± 4,5% para o UASB, como já discutido anteriormente. Considerando as fontes de carbono utilizadas e a composição do efluente sintético, a estimativa média de consumo teórico de DQO é de 4,1 mg para a conversão de 1,0 mgN-NO₃⁻ em N₂, valor próximo à relação DQO/N-NO₃⁻ de 4,4 limitante do processo.

Andalib et al (2011) ressaltam que a natureza da fonte de carbono bem como a razão C/N são importantes parâmetros para a operação do processo de desnitrificação em ótimas condições, considerando o ponto de vista técnico e econômico. Além disso, o processo simultâneo de desnitrificação e metanogênese se torna possível quando a fonte de carbono é rapidamente assimilada e razões adequadas de C/N são disponibilizadas de forma a evitar a inibição da metanogênese. Segundo os autores, quanto maior a razão, menor é a inibição causada e mais efetivo é o processo de desnitrificação, indicando que o nitrato e seus possíveis intermediários tóxicos são rapidamente transformados para o gás não tóxico N₂.

Para razões de 106 a 6,65 de DQO/N-NO₃⁻, Akunna et al (1992) não detectaram uma quantidade expressiva de N-NO₃⁻ no efluente. Porém, na relação DQO/N-NO₃⁻ de 2,13 (2500 mg N-NO₃⁻L⁻¹) o efluente possuía altas concentrações de N-NO₃⁻ indicando atividade inibitória causada pela alta concentração do composto no afluente.

Chang et al (2004) evidenciam eficiências de desnitrificação de 90% com uma razão C/N (DBO/N-NO_x) igual a 2, abaixo da recomendada de 4,5 pela USEPA (1993). Os autores utilizaram filtro anaeróbio para tratar uma mistura de efluente municipal bruto e nitrificado em filtro aerado e atribuíram essa eficiência inesperada à capacidade de retenção da biomassa ao longo do meio suporte, que pôde suplementar carbono adicional proveniente da própria biomassa para a desnitrificação do nitrito e nitrato no reator.

Xie et al (2012) por sua vez, avaliaram relações de DQO/N-NO₃⁻ 3, 5, 8, 19 e 55 para a cultura de vinhaça de mandioca e 3, 5, 7, 18 e 50 para a cultura com glicose como fonte de carbono no estudo da desnitrificação em frascos incubados com biomassa anaeróbia. Os autores observaram que o processo simultâneo de desnitrificação e metanogênese ocorreu para razões DQO/N-NO₃⁻ acima de 7 para ambas as fontes de carbono enquanto que para razões abaixo de 7, o processo de desnitrificação foi incompleto. Os autores atribuíram o consumo incompleto de nitrato à insuficiente fonte de carbono disponível.

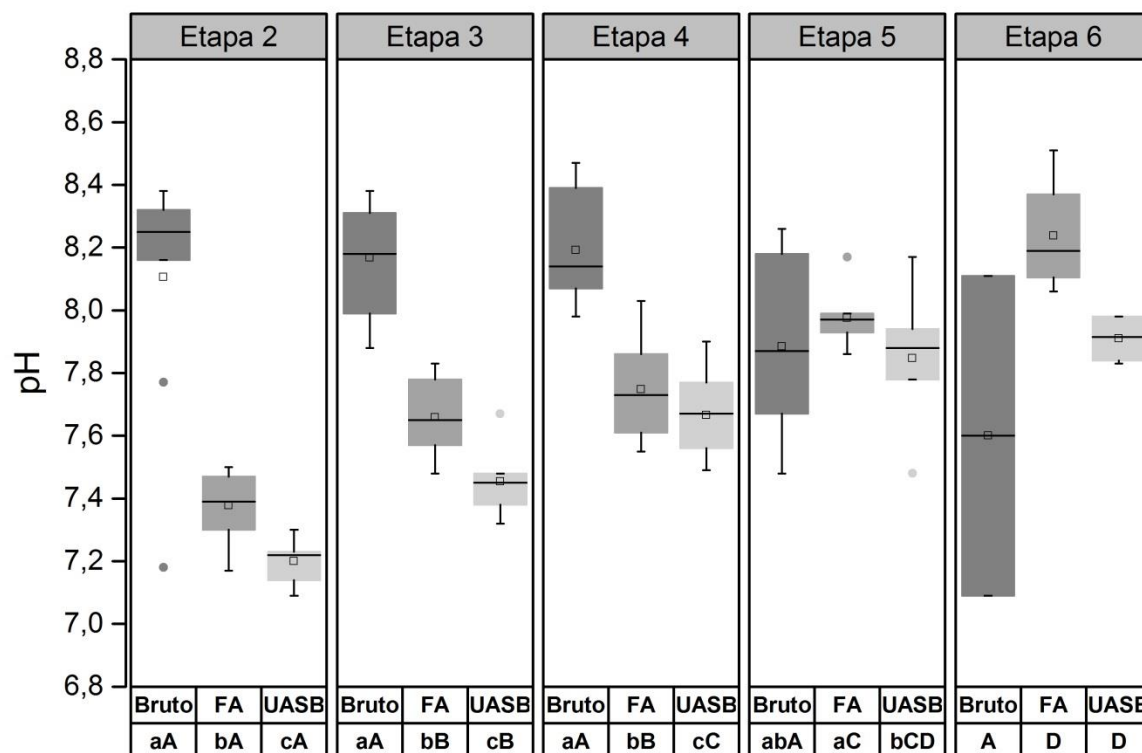
Na pesquisa realizada, o processo de desnitrificação completo até razões C/N de 5,6 pode ser atribuído à fonte de carbono utilizada no efluente sintético que alimentou os reatores, composta por sacarose, amido e celulose. As duas primeiras são mais rapidamente biodegradáveis, fornecendo assim a DQO requerida para o processo durante as etapas 2 a 5. Já a celulose é uma fonte de difícil degradação, sendo que sua DQO corresponde a aproximadamente 20% da DQO total. Dessa maneira, durante a etapa 6, a DQO fornecida pela sacarose e amido não foi suficiente para a completa desnitrificação, de forma que a DQO remanescente de difícil degradação não pôde ser utilizada pelos micro-organismos.

Considerando o processo de digestão anaeróbia representado pela remoção de DQO, não houve inibição do processo com o a diminuição da relação DQO/N-NO₃⁻ ao longo das etapas 2 e 6, uma vez que a remoção de DQO permaneceu constante ao longo das etapas, como apresentado na Tabela 25. Entretanto, houve alteração do processo de metanogênese, representado pela produção de CH₄ durante a digestão anaeróbia, como será mais discutido no item 5.4.

5.3.5. pH, AP, AT

A evolução do pH ao longo das etapas na entrada e saída dos reatores pode ser observada pela Figura 43.

Figura 43 – pH de entrada e saída dos reatores



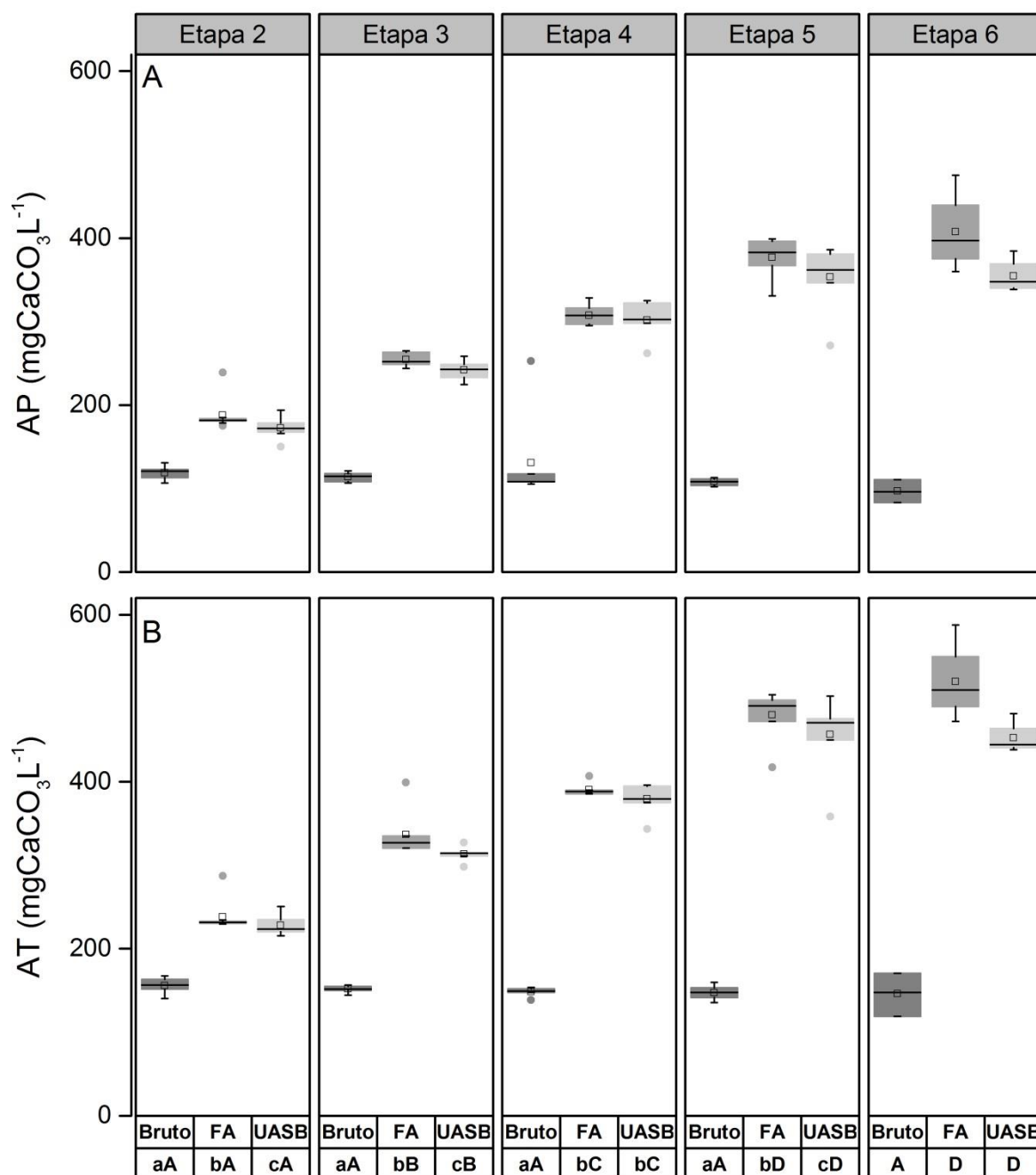
Diferentes letras minúsculas indicam diferença entre os pontos de coletas na mesma etapa (Wilcoxon $p < 0,05$).

Diferentes letras maiúsculas indicam diferença entre etapas para o mesmo ponto de coleta (KW $p < 0,05$).

O pH do efluente bruto não apresentou diferença estatística ao longo da etapa (Kruskal-Wallis $p < 0,05$), embora na etapa 6 tenha apresentado dados mais dispersos devido ao menor número de amostras. O valor médio do pH no efluente bruto para todas as etapas foi de $8,1 \pm 0,3$. Durante a etapa 2, na qual o processo de desnitrificação era ainda inexpressivo, o pH das amostras de saída do FA e do UASB foi reduzido para valores de $7,4 \pm 0,1$ e $7,2 \pm 0,1$. Apesar da proximidade dos valores, o pH do FA apresentou diferença estatística do UASB (Wilcoxon $p < 0,05$), que está relacionado com os valores de alcalinidade parcial e total (AP e AT) apresentados pelo efluente dos reatores (Figura 44).

Ao decorrer das etapas, há um aumento significativo do pH na saída dos reatores, o que era esperado, uma vez que o processo de desnitrificação produz alcalinidade. Para discutir melhor os dados de pH, observa-se na Figura 44 os valores de AP e AT ao longo das etapas.

Figura 44 – AT e AP ($\text{mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$) de entrada e saída dos reatores



Diferentes letras minúsculas indicam diferença entre os pontos de coletas na mesma etapa (Wilcoxon $p < 0,05$).

Diferentes letras maiúsculas indicam diferença entre etapas para o mesmo ponto de coleta (KW $p < 0,05$).

Considerando apenas a etapa 2, nota-se que a AP e a AT no efluente final de ambos os sistemas aumenta, apesar do valor de pH ter reduzido. O processo de digestão anaeróbia inicia-se com a hidrólise de compostos orgânicos mais complexos, e posteriormente pela fase de acidogênese, na qual ácidos voláteis são formados (CHERNICHARO, 2007).

Os ácidos voláteis formados nessa etapa podem ter sido os responsáveis pela redução do pH do efluente final. Entretanto, durante a etapa de metanogênese, há formação de CO_2 juntamente com o CH_4 . Parte do CO_2 , por sua vez, se solubiliza no líquido formando produtos ionizados como o HCO_3^- e o CO_3^{2-} , promovendo assim o aumento da alcalinidade observado, porém não suficiente para induzir aumento no pH (CHERNICHARO, 2007).

Ainda com relação à etapa 2, nota-se que a AT de $238,0 \pm 18,5 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ na saída do FA é significativamente maior que a AT de $228,0 \pm 12,2 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ no UASB (Wilcoxon $p < 0,05$), o que continua sendo observado nas etapas seguintes (2 a 5). Para a etapa 6 não foram coletadas amostras suficientes para a análise entre reatores.

Apesar de parte da maior DQO na saída do UASB ser ocasionada devido ao arraste de lodo, analisando a AT, pode-se afirmar que o FA possui melhor desempenho. Considerando maior capacidade de degradação da matéria orgânica e conseqüentemente maior produção de CO_2 na fase metanogênica, infere-se que uma parcela maior de CO_2 ficou solubilizada no FA, acarretando assim o maior aumento de alcalinidade do sistema. Essa diferença, por sua vez, foi a responsável pelo maior valor de pH do FA na etapa 2, apresentado na Figura 43.

Durante as etapas 3 a 5 houve aumento significativo da AP e AT para ambos os reatores, devido ao processo de desnitrificação. Na etapa 6, devido ao processo incompleto de remoção de N-NO_3^- , a produção de AT foi semelhante ao da etapa 5, apresentando valores médios de $520 \pm 48,5 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ para o FA e de $486,2 \pm 49,8 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ para o UASB.

Considerando que aproximadamente 3,57 g de alcalinidade como CaCO_3 são produzidos por 1 g de N-NO_3^- consumido, segundo Metcalf & Eddy (2003), a Tabela 26 apresenta os valores teóricos e os produzidos pelas etapas 3 a 6 durante o processo de desnitrificação. Os valores reais de alcalinidade produzida pelo processo de desnitrificação foram obtidos subtraindo-se o valor de AT da etapa em questão do valor de AT da etapa 2, a qual representa o valor de alcalinidade apenas do processo de digestão anaeróbia.

Tabela 26 – Valores teóricos e reais de AT ($\text{mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$) produzidos pelo FA e UASB

Etapa	N-NO₃⁻ (mgL⁻¹)	CaCO₃ (mgL⁻¹) Teórico produzido	CaCO₃ (mgL⁻¹) real FA	CaCO₃ (mgL⁻¹) real UASB
Etapa 2	1,2 ± 0,2	4,3 ± 0,9	-	-
Etapa 3	26,9 ± 1,2	96,1 ± 4,1	98,6 ± 33,6	85,3 ± 14,8
Etapa 4	54,5 ± 2,7	194,5 ± 9,7	152,3 ± 20,0	151,5 ± 21,6
Etapa 5	76,6 ± 2,9	273,5 ± 10,4	241,8 ± 35,0	228,4 ± 48,2
Etapa 6	84,8 ± 5,1	302,0 ± 18,2	282,0 ± 51,9	224,4 ± 23,3
	89,9 ± 6,6 ⁽¹⁾	320,2 ± 23,5		

⁽¹⁾ Média do N-NO₃⁻ consumido no reator FA e UASB, respectivamente.

A previsão de produção de alcalinidade indica o aumento da AT ao longo das etapas de operação, devido ao aumento da concentração inicial de N-NO₃⁻ convertido pela desnitrificação. De forma geral, a produção real de AT apresenta uma tendência de ser um pouco inferior à prevista.

Da mesma maneira, Sun et al (2015) compararam a produção real e a teórica de alcalinidade em UASB, e também observaram a geração de AT real cerca de 88% menor que a teórica. Os autores avaliaram o reator UASB seguido por um reator de batelada sequencial (SBR) no tratamento de lixiviado de aterro rico em amônia. O UASB operou como reator desnitrificante, e apresentou uma produção real de AT de 3,32 g de CaCO₃ por 1gN-NO₃⁻ reduzido.

A alcalinidade intermediária (AI) é definida como a diferença entre a alcalinidade total e parcial. Esse parâmetro representa a alcalinidade proveniente majoritariamente de ácidos orgânicos voláteis, ocorrendo entre as faixas de pH de 4,3 a 5,75. O valor absoluto de AI é de pouca relevância na digestão anaeróbia, uma vez que se refere a uma faixa de pH muito inferior à recomendada para o processo, entretanto, sua relação com a AP pode indicar distúrbios na digestão anaeróbia. Valores ideais de AI/AP para a boa manutenção do processo estão em torno de 0,3 (CHERNICHARO, 2007).

A Tabela 27 apresenta a relação AI/AP obtida para ambos os reatores ao longo das etapas operacionais.

Tabela 27 – Relação AI/AP para o FA e UASB

Etapa	AI/AP	
	FA	UASB
Etapa 2	$0,27 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,07$
Etapa 3	$0,32 \pm 0,13$	$0,30 \pm 0,03$
Etapa 4	$0,27 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,05$
Etapa 5	$0,27 \pm 0,03$	$0,29 \pm 0,05$
Etapa 6	$0,28 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,03$

Os valores encontrados para a relação AI/AP para ambos os reatores encontram-se muito próximos do descrito por Chernicharo (2007), recomendado por Ripley et al (1986). Isso indica que o processo permaneceu estável durante todas as etapas da pesquisa realizada.

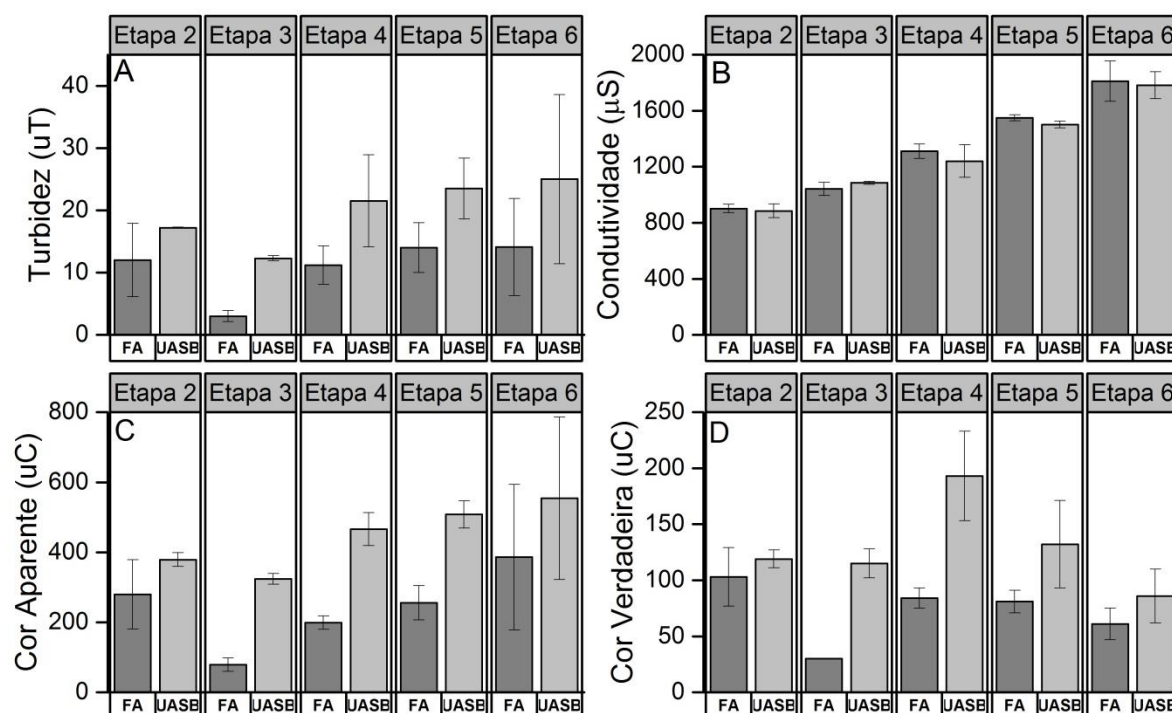
Silva et al (2015) avaliaram a alcalinidade no processo de digestão anaeróbia e de desnitrificação utilizando filtro anaeróbio. Para a etapa com concentração inicial de $3,1 \pm 0,1$ mgN-NO₃⁻L⁻¹, ou seja, etapa em que a digestão anaeróbia foi o processo predominante, a produção de AT foi de 63 ± 68 mgCaCO₃L⁻¹. Valores na mesma faixa foram obtidos na etapa 2 na pesquisa atual, na qual o FA resultou na produção de 82 ± 21 mgCaCO₃L⁻¹ e o UASB de 72 ± 15 mgCaCO₃L⁻¹.

Silva et al (2015) ainda observaram que na etapa com concentração inicial de $47,7 \pm 11,4$ mgN-NO₃⁻L⁻¹, a AT produzida pelo processo de desnitrificação foi de aproximadamente 170 mgCaCO₃L⁻¹, valores em concordância com a etapa 4 da pesquisa atual, na qual a concentração inicial de N-NO₃ foi semelhante à dos autores citados.

5.3.6. Turbidez, Condutividade, Cor Aparente e Cor Verdadeira

As análises de Turbidez, Condutividade e Cor foram realizadas apenas ao final da etapa, não havendo assim dados suficientes para a análise estatística comparativa entre reatores e entre etapas. A discussão proposta será feita considerando a tendência dos resultados apresentados. A Figura 45 apresenta os resultados para os parâmetros citados.

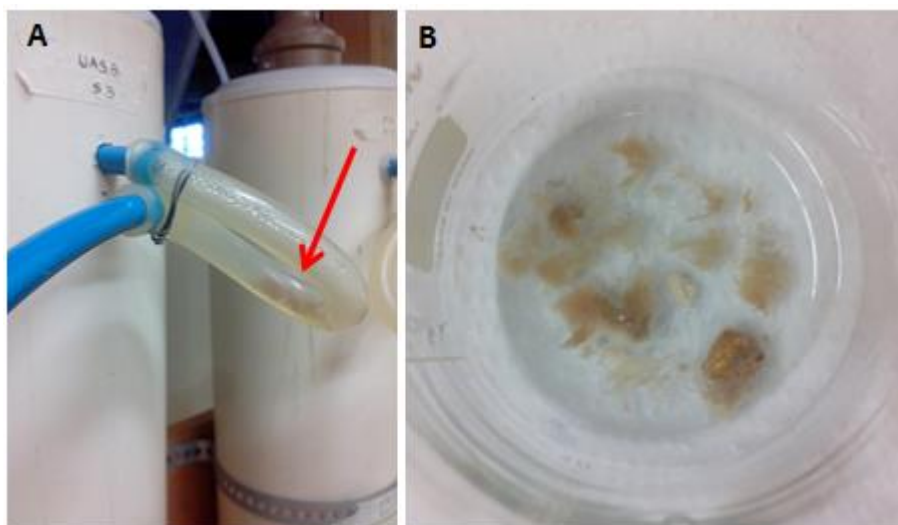
Figura 45 – Parâmetros medidos ao final das etapas de operação – A: Turbidez (uT), B: Condutividade (μS), C: Cor aparente (uC) e D: Cor verdadeira (uC)



Tais parâmetros foram escolhidos como forma de discutir a presença de sólidos no sistema, uma vez que a determinação da série de sólidos foi muito imprecisa, como será discutido na seção 5.3.7.

Os resultados de turbidez e cor aparente sugerem que para todas as etapas, o UASB apresentou maior concentração de sólidos na saída quando comparado ao FA. Não há evidências claras de aumento ao longo das etapas, porém os dados apresentaram-se mais dispersos durante a etapa 6 para ambos os reatores. No decorrer dessa etapa, observou-se saídas esporádicas de aglomerados de sólidos do reator UASB, como representado pela Figura 46.

Figura 46 - Sólidos arrastados pelo UASB - A: detalhe do sólido no selo hídrico e B: sólido recuperado



Esses resultados indicam que a maior DQO apresentada no efluente final do UASB está relacionada, pelo menos em parte, com um possível processo de arraste de sólidos por esse sistema. Considerando um reator bem construído e operado, o arraste de biomassa configura-se como uma anomalia, uma vez o separador trifásico foi concebido para evitar tal situação. Portanto, pode-se inferir que o reator UASB utilizado na pesquisa apresenta problemas de operação, que podem estar relacionados à implantação de um separador trifásico ineficiente, ou a inadequações devido à escala e relação comprimento diâmetro adotados.

Com relação à condutividade, nota-se uma tendência de aumento do parâmetro ao longo das etapas. Isso é causado devido ao aumento da concentração de KNO_3 na preparação do efluente sintético, para atingir as concentrações crescentes desejadas de N-NO_3^- nas etapas 3 a 6.

5.3.7. Série de Sólidos

A análise da série de sólidos ao longo das etapas ficou comprometida devido ao reduzido valor de sólidos suspensos presentes nas amostras em geral, gerando assim muitos erros nas análises. Foi realizada uma caracterização das etapas 2 e 6 com o objetivo de verificar um processo pronunciado de arraste de sólidos pelos reatores devido à desnitrificação. Os resultados estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 – Concentração e ST, SST e SSV (mgL^{-1}) na saída dos reatores na etapa 2 e 6

Sólidos (mgL^{-1})	Etapa 2		Etapa 6	
	FA	UASB	FA	UASB
ST	425 ± 25	443 ± 67	1033 ± 81	1010 ± 113
SST	22 ± 4	45 ± 14	46 ± 13	54 ± 17
SSV	22 ± 4	45 ± 14	43 ± 15	49 ± 19

Inicialmente, é possível perceber um expressivo aumento na concentração de ST na saída dos reatores na etapa 6, comparado com a etapa 2. Esse aumento deve-se ao mesmo motivo do aumento da condutividade ao longo das etapas, discutido anteriormente. Para garantir a quantidade de $100,0 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ durante a etapa 6, adicionou-se $1083 \text{ mg KNO}_3 \text{L}^{-1}$, dos quais $418,0 \text{ mg}$ pertencem ao íon K^+ que permaneceu no sistema e o restante referente ao N-NO_3^- não consumido, aumentando assim a quantidade de sólidos dissolvidos no sistema.

A parcela de ST correspondente a SST na etapa 2 é de apenas $10,0 \pm 1,7 \%$ para o UASB e de $5,0 \pm 1,1 \%$ no FA sendo que toda a parcela de SS para ambos os reatores era correspondente a SSV. Pode-se considerar então que havia um processo sutil de arraste de matéria orgânica dos reatores, mais pronunciado no UASB, assim como evidenciado pelos dados de turbidez.

Comparando a etapa 2 com a 6, observa-se um aumento mais pronunciado da concentração de SST na saída do FA. Como discutido anteriormente, a eficiência de remoção de DQO no FA foi reduzida nessa etapa, possivelmente devido a esse pequeno aumento do arraste de sólidos do sistema. Esse processo pode ter sido ocasionado pelo crescimento em excesso do biofilme no meio suporte, que começou a se desprender na última etapa, devido à turbulência causada pelo gás formado no processo de desnitrificação.

Da mesma maneira que na etapa 2, a grande parcela de SST na saída dos reatores durante a etapa 6 correspondia a SSV, ou seja, representa a parcela de matéria orgânica retirada do reator. Para ambos os reatores, a concentração de SSV corresponde a aproximadamente 90% do SST no efluente final.

5.4. Biogás

O biogás produzido foi avaliado em termos de N_2 , CH_4 , CO_2 e N_2O durante as etapas 2 a 6, sendo que a etapa 2 é caracterizada pelo processo de digestão anaeróbia e as demais etapas pelo processo de desnitrificação. A variação da concentração dos compostos é apresentada na Figura 47 para o reator FA e na Figura 48 para o reator UASB.

Figura 47 - Composição do biogás [% (v/v)] em termos de N_2 , CH_4 e CO_2 para o FA

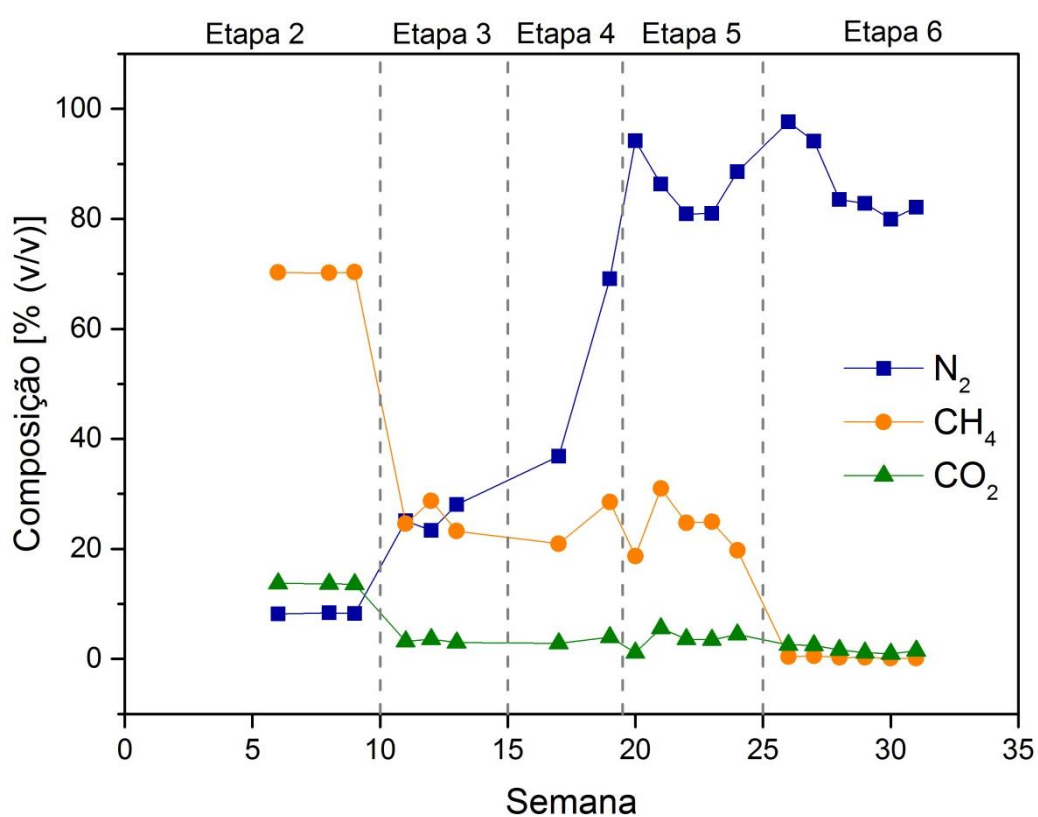
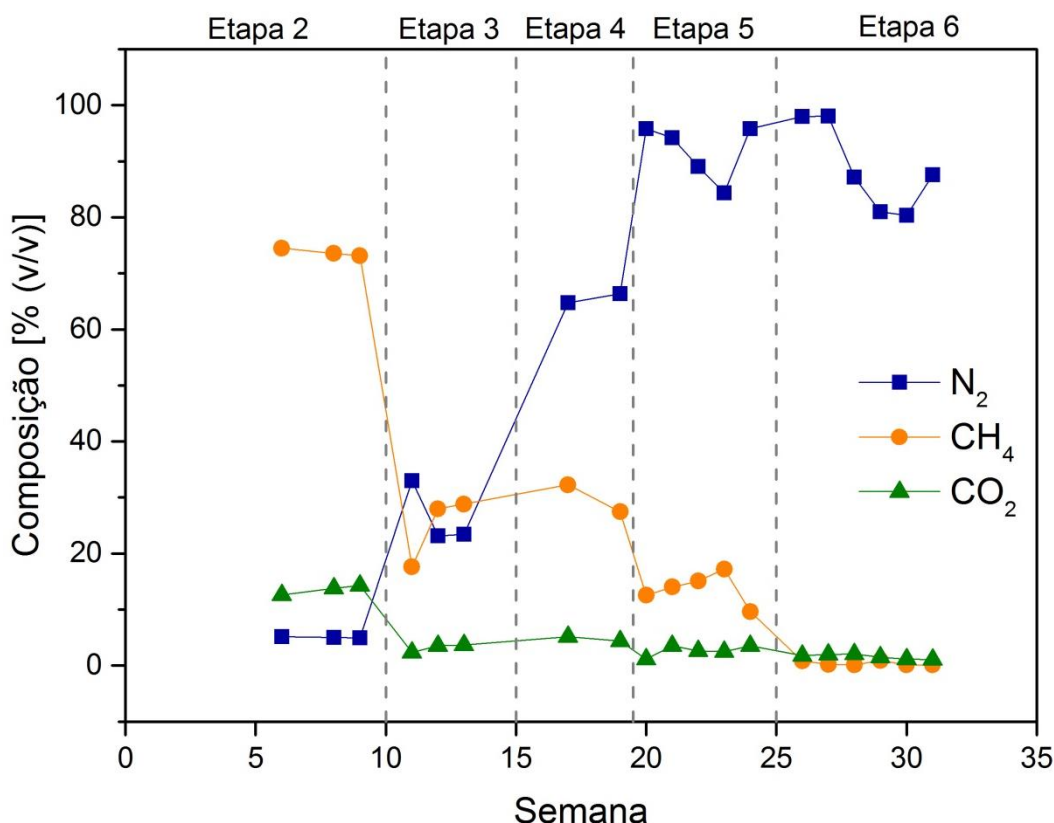


Figura 48 - Concentração do biogás [% (v/v)] em termos de N_2 , CH_4 e CO_2 para o UASB

Destaca-se que em nenhuma amostra da etapa 2 a 5 houve detecção do composto N_2O , indicando que o processo de desnitrificação foi completo, não apresentando acúmulo do gás intermediário. Segundo Kampschreur et al (2009), a produção de N_2O pode ser influenciada por fatores como: inibição de enzimas pelo oxigênio, como a N_2O redutase; acúmulo de nitrito; baixa disponibilidade de carbono orgânico biodegradável. Da mesma maneira, Wunderlin et al (2012) evidenciam uma forte correlação entre a produção de N_2O e a concentração de $N-NO_2^-$ pelo processo de desnitrificação.

Considerando os resultados apresentados de $N-NO_2^-$, destaca-se que para as etapas 2 a 5 não houve detecção de $N-NO_2^-$ em nenhum ponto amostral do reator. Dessa forma, verifica-se que as condições de oxigênio e disponibilidade de matéria orgânica foram adequadas para a realização do processo completo de desnitrificação.

Já durante a etapa 6, as amostras do FA e UASB para a primeira semana de operação apresentaram concentração de N_2O detectáveis, porém inferiores a 1,0% da composição do biogás. Justamente nessa semana, a concentração de $N-NO_2^-$ foi mais elevada na saída dos reatores, alcançando valores próximos a 18,0 e 12,0 mgL^{-1} no FA e UASB, como apresentado

pela Figura 32. Nesse período, o reator encontrava-se em fase de adaptação para a nova concentração inicial de $100,0 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$, promovendo assim o processo incompleto da desnitrificação.

A partir da semana seguinte de operação, as concentrações de N-NO_2^- no efluente final permaneceram em geral abaixo de $4,0 \text{ mgL}^{-1}$ e a presença de N_2O não foi mais detectada no biogás produzido, indicando estabilização do processo e adaptação dos reatores à nova condição. Além da baixa produção de N_2O devido às condições adequadas de operação, destaca-se que esse gás possui solubilidade em água cerca de 20 vezes maior que o oxigênio e sua remoção do meio dissolvido não é rápida ou simples. Dessa maneira, ele pode ter sido produzido em baixas concentrações, porém permaneceu junto ao efluente final na fase líquida (FOLEY et al, 2011).

No processo de desnitrificação realizado por Chiu e Chung (2003) com concentração inicial de $50,0$ e $100,0 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ e razão C/N de 8 e 4, respectivamente, N_2O foi detectado com composição de 0,001 e 0,004 %. Considerando as condições semelhantes de concentração inicial e relação C/N das etapas 4 e 6, era esperado obter baixa concentração desse composto no processo de desnitrificação.

Considerando a variação da concentração de N_2 , CH_4 e CO_2 ao longo das etapas, evidencia-se o aumento do gás nitrogênio em contraste com o decaimento da concentração de metano e gás carbônico. A Tabela 29 apresenta as médias das concentrações para cada etapa experimental, considerando também a análise estatística comparativa entre a etapa 2 e a 6.

Tabela 29 – Média da concentração do biogás [% (v/v)] em termos de N_2 , CH_4 e CO_2 para o FA e UASB ao longo das etapas.

Etapa	N_2		CH_4		CO_2	
	FA	UASB	FA	UASB	FA	UASB
Etapa 2	$8,3 \pm 0,1 \text{ A}$	$5,0 \pm 0,1 \text{ A}$	$70,3 \pm 0,1 \text{ A}$	$73,7 \pm 0,7 \text{ A}$	$13,7 \pm 0,1 \text{ A}$	$13,6 \pm 0,8 \text{ A}$
Etapa 3	$25,5 \pm 2,4$	$26,5 \pm 5,6$	$25,5 \pm 2,9$	$24,8 \pm 6,3$	$3,3 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,7$
Etapa 4	$53,0 \pm 22,8$	$65,6 \pm 1,1$	$24,7 \pm 5,4$	$29,8 \pm 3,4$	$3,4 \pm 0,8$	$4,8 \pm 0,5$
Etapa 5	$86,2 \pm 5,6$	$91,8 \pm 5,0$	$23,8 \pm 4,9$	$13,7 \pm 2,8$	$3,7 \pm 1,6$	$2,7 \pm 1,0$
Etapa 6	$86,7 \pm 7,3 \text{ B}$	$88,7 \pm 7,8 \text{ B}$	$0,3 \pm 0,2 \text{ B}$	$0,4 \pm 0,4 \text{ B}$	$1,7 \pm 0,7 \text{ B}$	$1,6 \pm 0,4 \text{ B}$

Diferentes letras indicam diferença entre etapas para determinado composto e reator (Kruskal-Wallis $p < 0,05$).

Para os três gases analisados, há diferença significativa na concentração da etapa 2 e 6. Isso indica que o processo da desnitrificação alterou consideravelmente a composição do biogás produzido. Durante a etapa 2, na qual o processo predominante foi a digestão anaeróbia, obteve-se o biogás tipicamente produzido nesse processo, com concentrações de CH_4 próximas de 70% e de CO_2 próximas de 13%. Os resultados apresentados nessa etapa estão de acordo com os resultados obtidos por pesquisas recentes sobre a produção de biogás em reatores anaeróbios tratando efluente doméstico.

Souza et al (2011) avaliaram um reator UASB de 14 m^3 de volume útil, tratando esgoto doméstico com TDH de 12h, DQO de entrada de $442 \pm 100 \text{ mgL}^{-1}$ e temperatura de $25,1 \pm 2,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Nessas condições, os autores encontraram uma concentração média de 74% para o gás CH_4 no biogás produzido.

Rosa et al (2016) avaliaram o biogás produzido por reatores UASB em escala real tratando efluente sanitário, localizados na ETE Laboreaux em Itabira-MG. Os autores encontraram médias de 78,2 e 6,7 % para a concentração de CH_4 e CO_2 respectivamente.

A avaliação da produção de biogás de reatores anaeróbios em escala real também foi realizada por Cabral (2016). Diferentes estações foram monitoradas em tempo real com o objetivo de verificar o potencial energético do gás produzido. Nesse contexto, dentre as avaliações realizadas, quatro reatores UASB apresentaram médias de 80,5; 72,5; 79,5 e 77,2% de CH_4 e 8,3; 10,1; 11,6 e 8,8% de CO_2 .

Ao longo das etapas 3 a 6, com o aumento da concentração inicial de N-NO_3^- produz-se um biogás mais rico em N_2 , diminuindo assim a concentração de CH_4 e CO_2 . Como já descrito por Andalib et al (2011), há efeitos inibitórios para o processo da desnitrificação e metanogênese ocorrendo simultaneamente, uma vez que os óxidos de nitrogênio são energeticamente mais favoráveis para atuarem como aceptores de elétrons. Os efeitos inibitórios, entretanto, dependem das espécies metanogênicas e dos substratos utilizados.

Banihani et al (2009) sugerem que na verdade, a inibição provocada pelo N-NO_2^- não é diretamente causada por ele, e sim pelo intermediário N-NO_2^- do processo. Os autores observaram que após a injeção do nitrato em um reator com lodo granular, há uma fase latente antes da iniciação do processo de desnitrificação, e durante esse período não houve inibição da produção de CH_4 . A fase latente foi seguida por acúmulo de N-NO_2^- , o que provocou a total interrupção de produção de metano.

Eiroa et al (2004) e An et al (2008) evidenciaram que o processo da metanogênese começa apenas após o término da desnitrificação. Nesse contexto, considerando as etapas em que o N-NO_3^- foi completamente consumido (etapas 3 a 5), deu-se início ao processo de metanogênese a partir da digestão anaeróbia da matéria orgânica remanescente. Já durante a etapa 6, porém, o processo da desnitrificação não foi completo devido à indisponibilidade de matéria orgânica suficiente. Dessa maneira, praticamente não houve formação do CH_4 para ambos os reatores.

No processo de desnitrificação realizado por Chiu e Chung (2003) com concentração inicial de $100,0 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$ e razão C/N de 4, N_2 foi detectado com composição de 98,2 % e CO_2 com 0,9%, composições de acordo com as encontradas durante a etapa 6, na qual houve praticamente não houve o processo simultâneo de metanogênese.

Após a adição do nitrato no sistema, Ghaniyari-Benis et al (2010) observaram um aumento de 74% do volume de biogás produzido, sendo que a produção de CO_2 praticamente dobrou enquanto a de CH_4 reduziu em aproximadamente 30%. Considerando a pesquisa atual, não foi possível medir a vazão e o volume total de biogás produzido, o que impossibilita a determinação da produção absoluta de um determinado componente. Considerando a concentração do CO_2 , obteve-se redução na composição do biogás produzido após o início da desnitrificação, como apresentado também por Eiroa et al (2004).

O biogás gerado pela digestão anaeróbia consiste em um atrativo devido sua potencial utilização como fonte de energia térmica ou elétrica, devido à presença de CH_4 , gás inflamável. Diversos estudos recentes avaliam a viabilidade de seu uso para fins energéticos, porém os demais constituintes do biogás podem afetar seu rendimento. Cabral (2016) define o potencial de geração de energia elétrica (P) segundo a Equação 41.

$$P = Q_{\text{CH}_4 \text{ disponível}} \times EA_{\text{específica}} \times \eta_{\text{elétrico}} \quad \text{Equação 41}$$

P = potencial de geração de energia elétrica (kWh.d^{-1})

$Q_{\text{CH}_4 \text{ disponível}}$ = vazão metano ($\text{m}^3 \text{d}^{-1}$)

EA = energia específica do metano

$\eta_{\text{elétrico}}$ = eficiência elétrica do motogerador

O potencial uso do biogás para fins energéticos é, portanto, diretamente relacionado com sua composição de metano. O processo de desnitrificação, quando ocorre simultaneamente com a metanogênese, é responsável pela perda de qualidade energética do biogás uma vez que a concentração de CH_4 no biogás final produzido é reduzida consideravelmente (etapas 3 a 5) ou até mesmo praticamente toda suprimida (etapa 6).

Entretanto, as vantagens do processo da desnitrificação considerando a recirculação de efluente nitrificado em reator anaeróbio devem ser salientadas, como a economia de fonte de carbono externa, bem como a necessidade de diminuição da concentração de N-NO_3^- no efluente a ser lançado nos corpos hídricos. Portanto, análises econômicas devem ser avaliadas, de forma a ponderar a perda energética com a economia da fonte de carbono.

Considerando a produção teórica do biogás, é necessário inicialmente definir a parcela da DQO utilizada no processo de desnitrificação e da metanogênese. A Tabela 31 apresenta os valores, segundo a estimativa de consumo de DQO para conversão de $1,0 \text{ mgN-NO}_3^-$ apresentada na Tabela 25. A DQO teórica para o processo da metanogênese foi considerada a diferença entre a DQO total removida e a DQO utilizada para a desnitrificação.

Tabela 30 – Estimativa da DQO utilizada para a desnitrificação (DQO_{desn}) e para a metanogênese (DQO_{met})

Etapa	N-NO_3^- inicial mgL^{-1}	DQO_{desn} mgL^{-1}	$\text{DQO}_{\text{met FA}}$ mgL^{-1}	$\text{DQO}_{\text{met UASB}}$ mgL^{-1}
Etapa 2	$1,2 \pm 0,2$	$4,9 \pm 1,0$	$359,6 \pm 14,4$	$319,3 \pm 20,6$
Etapa 3	$26,9 \pm 1,2$	$110,4 \pm 4,8$	$255,7 \pm 23,9$	$215,7 \pm 18,2$
Etapa 4	$54,5 \pm 2,7$	$223,4 \pm 11,1$	$126,9 \pm 20,0$	$81,9 \pm 22,6$
Etapa 5	$76,6 \pm 2,9$	$314,1 \pm 12,0$	$55,3 \pm 20,2$	$19,7 \pm 26,5^{(2)}$
Etapa 6	$102,2 \pm 3,1$	$368,6 \pm 27,0$ $347,9 \pm 20,9^{(1)}$	$9,5 \pm 18,8^{(2)}$	$9,4 \pm 16,6^{(2)}$

⁽¹⁾ Média do FA e UASB, respectivamente.

⁽²⁾ Resultados negativos foram considerados iguais a zero para a composição da média

Chernicharo (2007) propõe uma metodologia para estimativa da produção de CH_4 a partir dos valores de DQO consumido no processo da metanogênese, descritos pelas Equações

42, 43 e 44. O autor ainda considera que o CH₄ corresponde a aproximadamente 75% do biogás total produzido, sendo que o restante do biogás foi considerado com a composição predominantemente de CO₂.

- Massa de metano

$$DQO_{CH_4} = Q \times S - Y_{obs} \times Q \times S_0 \quad \text{Equação 42}$$

DQO_{CH₄}: Fração da DQO convertida em metano (mgDQO_{CH₄}/d);

Q: vazão de operação (L/d) – 1,84 L/d para o FA e 2,44 L/d para o UASB;

S₀: DQO disponível para metanogênese no afluente (mgDQO/L);

S: DQO teórica usada na metanogênese (mgDQO/L);

Y_{obs}: Coeficiente de produção de sólidos no sistema em termos de DQO (0,11 a 0,23 mgDQO_{lodo}/mgDQO_{afluente}). Valor adotado: 0,21 mgDQO_{lodo}/mgDQO_{afluente}

- Produção volumétrica de metano

$$Q_{CH_4} = \frac{DQO_{CH_4}}{k(t)} \quad \text{Equação 43}$$

Q_{CH₄}: Produção volumétrica de metano (L/d);

k(t) = fator de correção da temperatura operacional

- k (t)

$$k(t) = \frac{P \times K_{DQO}}{R + (237 + T)} \quad \text{Equação 44}$$

P: Pressão atmosférica (1 atm);

k_{DQO} = DQO correspondente a 1 mol de CH₄ (64 gDQO/mol);

R = Constante dos gases (0,08206 atm.L/mol.K)

T = Temperatura operacional do reator (°C) – Reator em operação a 30 °C.

Considerando as equações apresentadas e a estimativa da DQO consumida no processo da metanogênese, é possível calcular a produção de CH₄ e biogás total, cujos resultados estão descritos na Tabela 31.

Para calcular a produção teórica de N₂, considera-se a estequiometria da desnitrificação apresentada pelas Equações 35, 36 e 37. Independente da fonte de carbono utilizada, a conversão de 1,0 mgN-NO₃⁻ gera 1,0 mg de N₂. Além disso, considerando o N₂ na CNTP, tem-se que 28 mg de N₂ equivale a 22,4 mL, ou seja, cada mg de N₂ equivale a 0,8 mL. Dessa forma, considerando a quantidade de N-NO₃⁻ consumido em cada etapa, tem-se a estimativa de produção de N₂, descrita pela Equação 45, cujos resultados encontram-se na Tabela 31.

$$Vol\ N_2 = N - NO_3^-_{rem} \times Q \times F1 \times F2 \quad \text{Equação 45}$$

Vol N₂: Volume de N₂ produzido (mL);

N-NO₃⁻_{rem} = Concentração de N-NO₃⁻ removida (mgL⁻¹);

Q: vazão de operação (L/d) – 1,84 L/d para o FA e 2,44 L/d para o UASB;

F1 = Conversão de N-NO₃⁻ para N₂ – 1,0 mgN₂ /mgN-NO₃⁻;

F2 = Conversão de mg N₂ para mL - 0,8 mLN₂ /mgN₂.

Tabela 31 – Estimativa de produção de N₂ e CH₄ ao longo das etapas

Etapa	N ₂ (mLd ⁻¹)		CH ₄ (mLd ⁻¹)		Total (mLd ⁻¹)	
	FA	UASB	FA	UASB	FA	UASB
Etapa 2	1,8 ± 0,3	2,3 ± 0,5	256,9 ± 12,5	218,7 ± 19,2	344,3 ± 16,7	293,9 ± 25,6
Etapa 3	39,6 ± 1,7	52,6 ± 2,3	180,5 ± 21,1	142,5 ± 16,2	280,2 ± 27,6	242,6 ± 21,2
Etapa 4	80,2 ± 4,0	106,4 ± 5,3	82,7 ± 17,7	40,1 ± 19,6	190,5 ± 22,3	159,8 ± 24,4
Etapa 5	112,8 ± 4,3	149,6 ± 5,7	28,6 ± 16,3	6,7 ± 12,3 ⁽¹⁾	150,9 ± 18,1	158,5 ± 13,0
Etapa 6	132,3 ± 9,7	165,6 ± 10,0	3,2 ± 10,5 ⁽¹⁾	1,8 ± 4,0 ⁽¹⁾	136,5 ± 15,0	168,0 ± 10,4

⁽¹⁾ Resultados negativos foram considerados iguais a zero para a composição da média

A concentração teórica [% (v/v)] do biogás produzido ao longo das etapas é apresentada na Tabela 32.

Tabela 32 – Média teórica da concentração do biogás [% (v/v)] em termos de N₂, CH₄ e CO₂ para o FA e UASB ao longo das etapas

Etapa	N ₂		CH ₄		CO ₂	
	FA	UASB	FA	UASB	FA	UASB
Etapa 2	0,5 ± 0,1	0,8 ± 0,2	74,6 ± 0,1	74,4 ± 0,1	24,9 ± 0,0	24,8 ± 0,0
Etapa 3	14,3 ± 1,6	21,8 ± 2,1	64,3 ± 1,2	58,6 ± 1,6	21,4 ± 0,4	19,5 ± 0,5
Etapa 4	42,7 ± 6,5	68,1 ± 12,7	43,0 ± 4,9	23,9 ± 9,5	14,3 ± 1,6	8,0 ± 3,2
Etapa 5	75,8 ± 10,8	94,9 ± 9,0	18,1 ± 8,1	3,8 ± 6,8	9,4 ± 6,0	1,3 ± 2,3
Etapa 6	97,5 ± 8,2	98,7 ± 3,0	1,8 ± 6,1	1,0 ± 2,3	0,6 ± 2,0	0,3 ± 0,8

Comparando a concentração teórica apresentada na Tabela 32 com a concentração real exposta na Tabela 29, notam-se algumas discrepâncias como a composição de N₂ na etapa 2 e a concentração de CH₄ e CO₂ na etapa 3. O N₂ referente à etapa 2 pode estar relacionado com o gás que acessa o reator dissolvido no efluente sintético, sendo liberado ao longo do processo. A parcela do gás originária dessa fonte não é considerada no cálculo teórico de produção de N₂. Já durante a etapa 3, as bolsas coletoras ficaram armazenadas por mais tempo até a análise ser realizada, o que pode ter acarretado em perda de gases. De forma geral, a estimativa de produção do gás e da composição em termos de % (v/v) mostrou-se compatível com os resultados obtidos experimentalmente.

Considerando a solubilidade dos gases em água, tem-se que o N₂, CO₂ e CH₄ possuem solubilidade aproximada de 16, 1200 e 18 mg de gás por kg de água. Parte dos gases, portanto, permanece solubilizado em água, em especial o CO₂. Com relação ao CH₄, Souza et al (2011) concluíram que a perda do metano dissolvido no efluente variou entre 36 e 41% do total do metano gerado no reator anaeróbio, ocasionando diminuição do potencial energético do biogás.

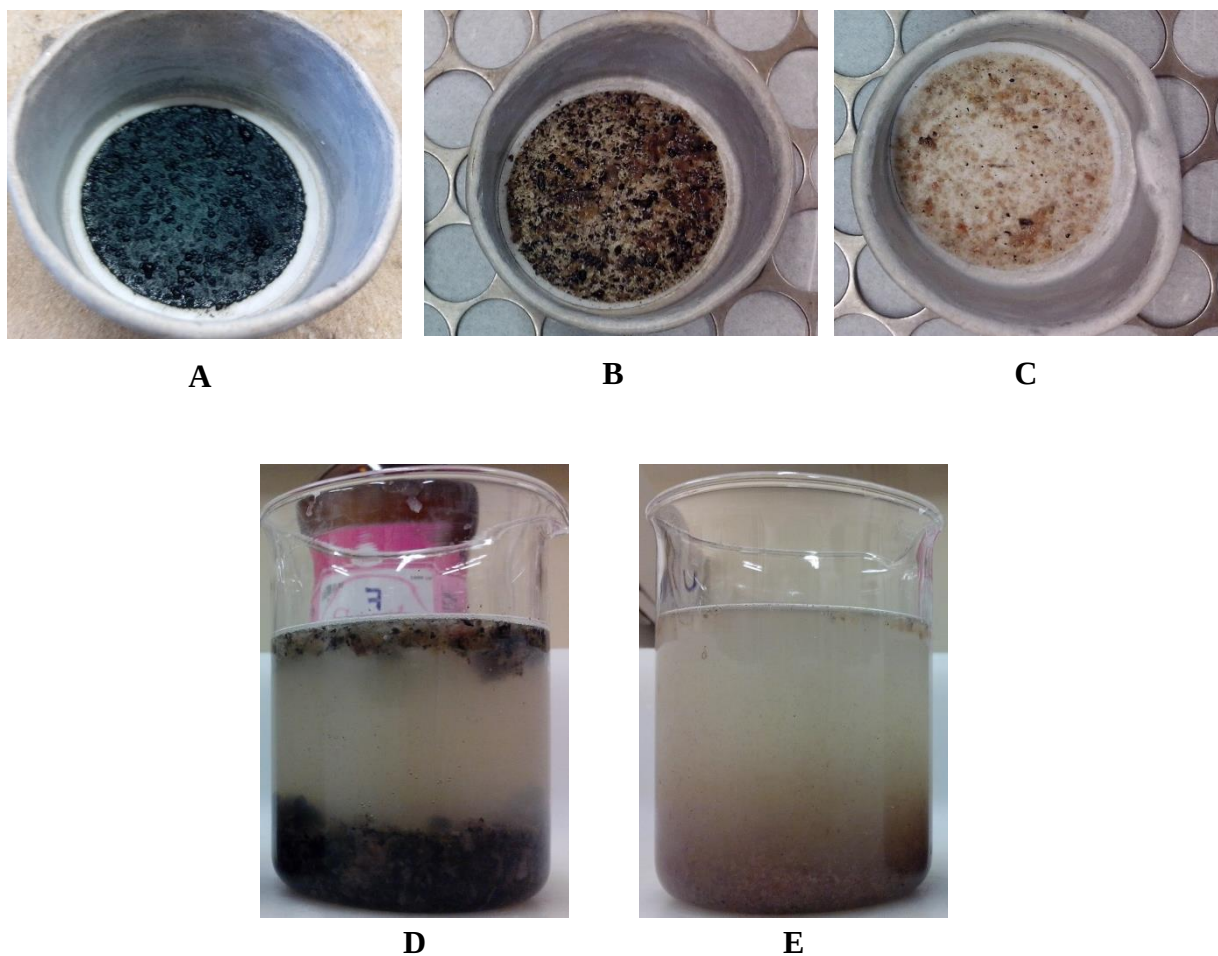
5.5. Caracterização do lodo

5.5.1. Caracterização visual

O aspecto do lodo sofreu visível alteração ao longo das etapas de tratamento, principalmente devido ao processo de desnitrificação. De um lodo tipicamente anaeróbio, concentrado e escuro, utilizado como inóculo dos reatores, foi obtido ao final da etapa 6 um lodo com tonalidade marrom amarelada, mais característico no UASB, bem como com aspecto menos concentrado.

A Figura 49 apresenta imagens do lodo utilizado como inóculo (A), bem como o lodo ao final da etapa 6 do FA e UASB na forma filtrada (B e C) e em solução (D e E).

Figura 49 – Visualização do lodo dos reatores – A: lodo inoculado; B e D: Lodo do FA ao final da etapa 6; C e E: Lodo do UASB ao final da etapa 6

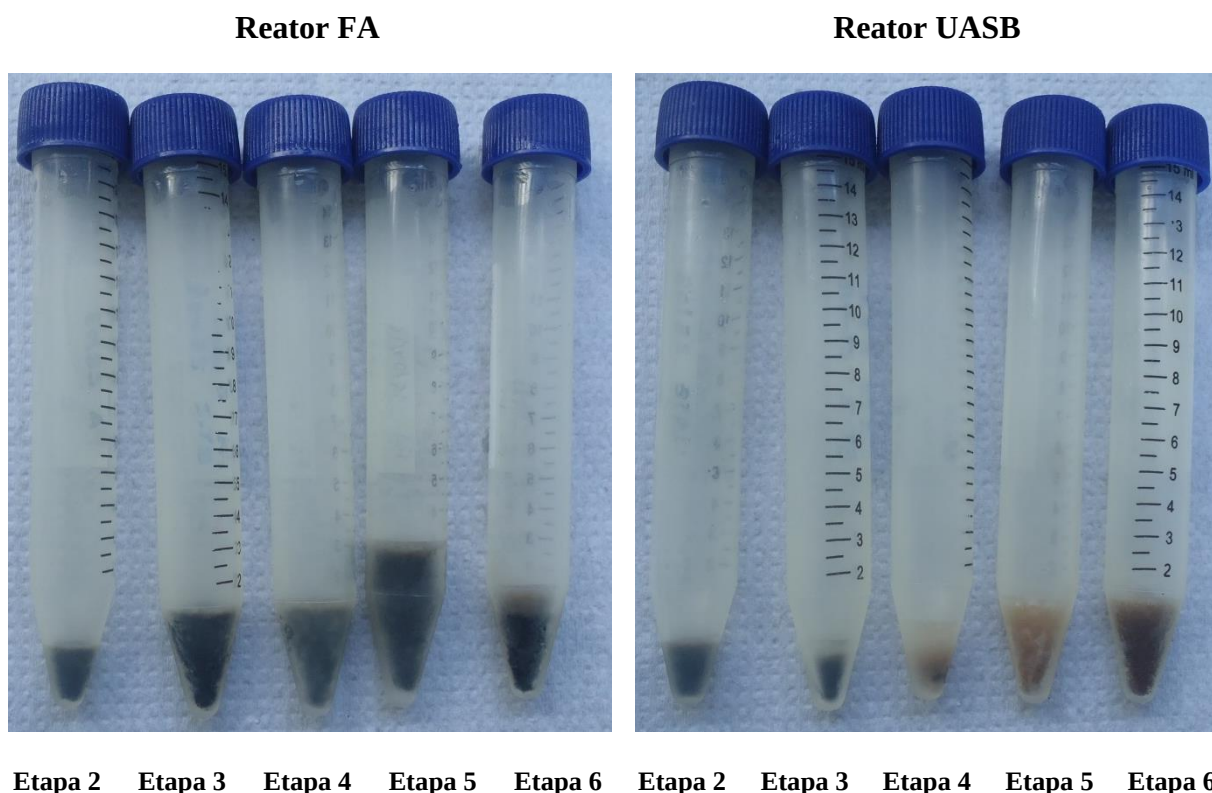


Nota-se flotação de parte do lodo do FA na Figura 50-D, o que pode estar relacionado à presença de gás no interior dos grânulos. Etchebehere et al (2002) observaram o aumento do tamanho dos grânulos com o processo de desnitrificação, mas acompanhado pelo processo de flotação, o qual associaram à retenção de gás na biomassa.

Com relação à evolução do aspecto do lodo ao longo das etapas, a Figura 50 apresenta o aspecto do lodo coletado ao final das etapas para a análise microbiológica. A partir da etapa 3, a biomassa no reator UASB aparentou diferenças do FA, uma vez que o mesmo volume coletado forneceu menor quantidade de sólidos centrifugados.

A partir da etapa 4, houve visível alteração da coloração do lodo, mais notável no UASB, o qual apresentou a biomassa na coloração marrom amarelada. No FA, essa alteração foi mais sutil, sendo que a coloração encontrava-se dispersa na biomassa ainda com características similares ao lodo da etapa 2.

Figura 50 – Lodo dos reatores FA e UASB coletados ao final das etapas de operação

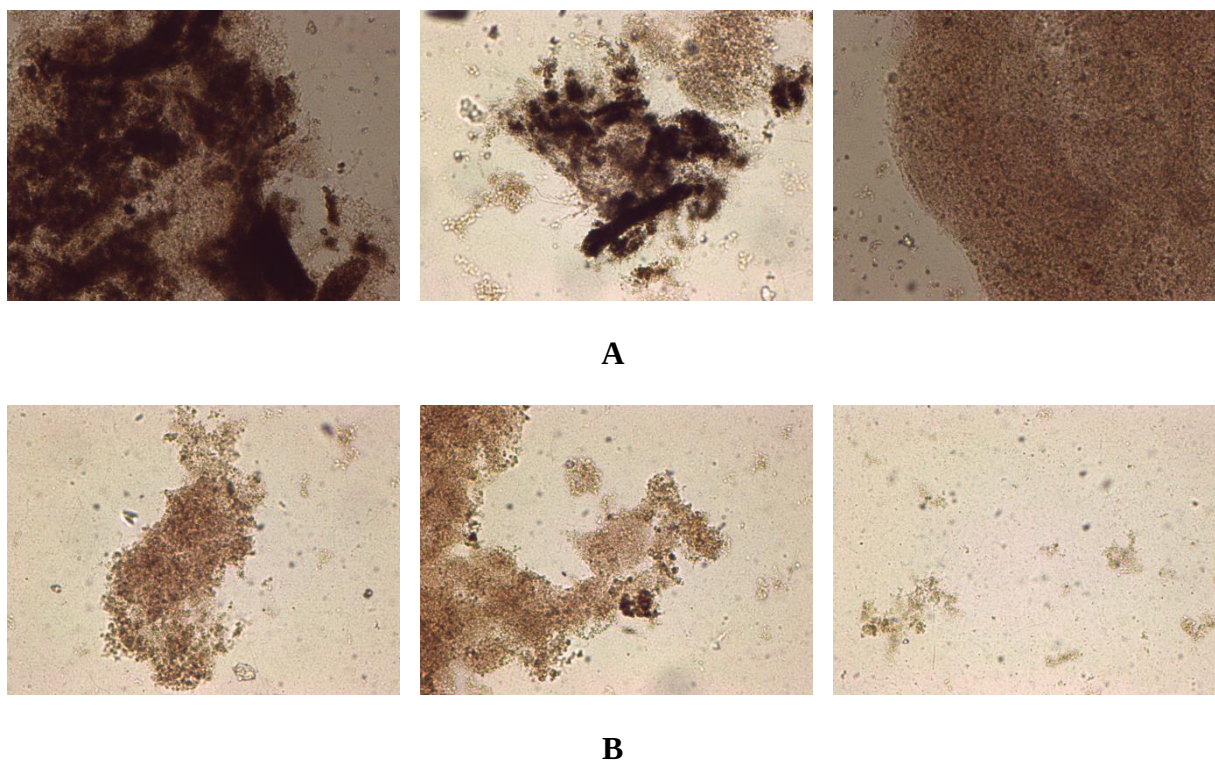


A alteração de coloração observada pela Figura 50 pode estar relacionada ao desenvolvimento de micro-organismos desnitrificantes. Hendriksen e Ahring (1996)

avaliaram a desnitrificação e metanogênese simultâneas no reator UASB e após três meses de operação do reator, os grânulos apresentaram alteração de cor para marrom/amarelo, além de crescimento mais fofo, menos denso e mais filamentoso. Os autores atribuíram essa alteração ao desenvolvimento das bactérias desnitrificantes.

A Figura 51 apresenta imagens de microscópio com aumento de 100 vezes do lodo dos reatores ao final da etapa 6.

Figura 51 – Imagens no microscópio com aumento de 100x do lodo dos reatores ao final da etapa 6 – A: Lodo do FA e B: Lodo do UASB

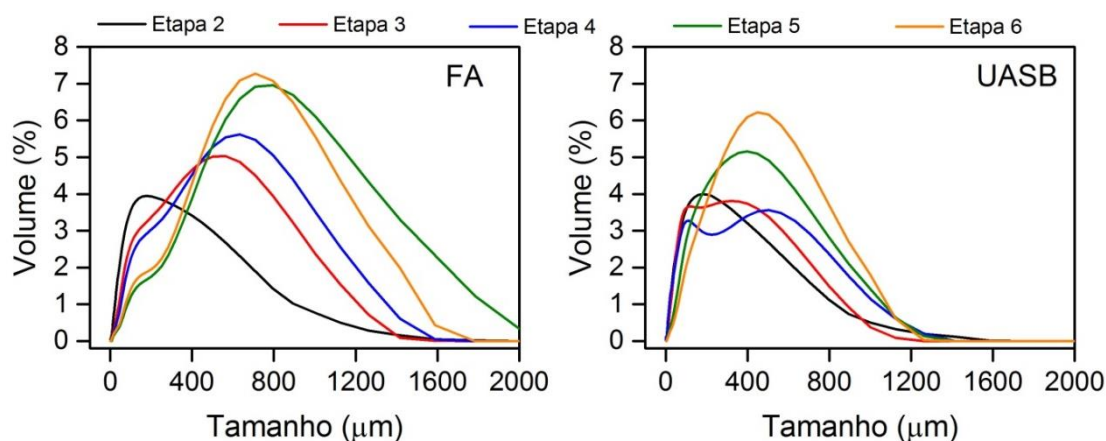


Com relação às imagens da Figura 51, observou-se a formação de aglomerados maiores de biomassa no FA, ao contrário do reator UASB no qual regiões com flocos menores eram facilmente observadas. A diferenciação de desenvolvimento dos micro-organismos entre os reatores sugerida pela Figura 50 bem como os distintos tamanhos de partícula sugeridos pela Figura 51 serão mais bem discutido no tópico 5.5.2.

5.5.2. Distribuição do tamanho de partícula

Para comprovar as alterações visuais sugeridas, pode-se analisar a distribuição do tamanho de partículas de ambos os reatores, de forma a verificar a alteração do lodo entre as etapas de operação e entre os compartimentos. A Figura 52 apresenta as distribuições médias de tamanho de partícula de ambos os reatores ao longo das etapas.

Figura 52 – Distribuição do tamanho de partícula ao longo das etapas



As distribuições apresentadas pelo lodo do reator FA apresentam expressivo aumento do tamanho das partículas ao longo das etapas, o que ocorre de forma mais sutil no reator UASB. Para comparação das curvas obtidas, aplicou-se a correlação de Pearson entre os resultados, sendo destacado a comparação entre a etapa 2 e as demais etapas na Tabela 33.

Tabela 33 – Correlação de Pearson (r) da distribuição do tamanho de partícula da etapa 2 com as demais etapas

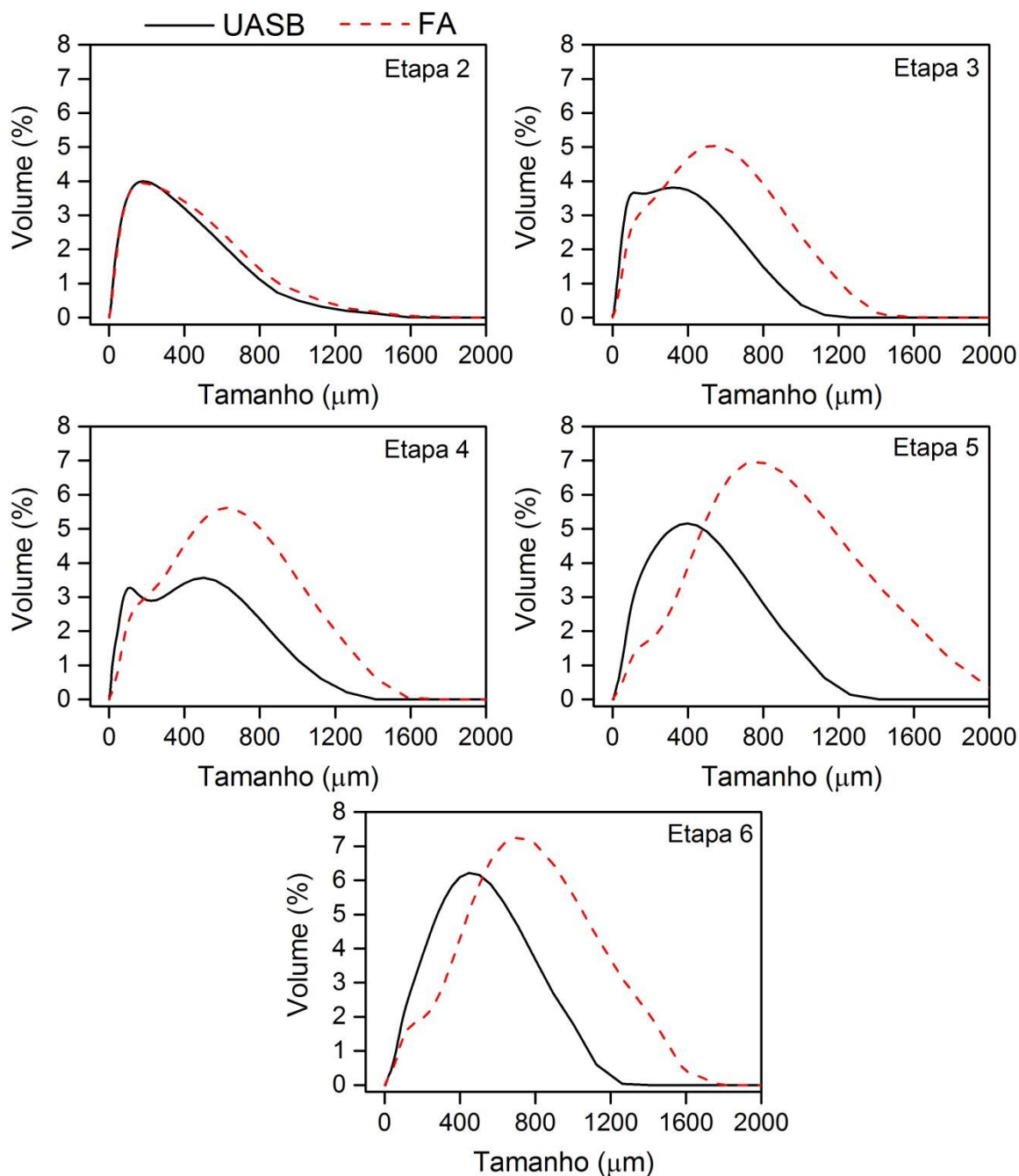
Etapa	FA	UASB
Etapa 3	0,87	0,99
Etapa 4	0,77	0,96
Etapa 5	0,46	0,88
Etapa 6	0,53	0,78

Para ambos os reatores há distanciamento da distribuição das etapas de desnitrificação com a etapa 2, sendo que esse efeito ocorre de forma mais expressiva no FA. Essa diferença pode estar relacionada ao efeito de mistura provocado pela produção do biogás apresentado

pelos ensaios hidrodinâmicos no reator UASB, o que causou maior agitação do meio e consequentemente impediu a formação de flocos maiores comparado ao FA.

A comparação da distribuição entre os reatores para as etapas experimentais é apresentada na Figura 53.

Figura 53 - Comparação da distribuição do tamanho de partícula entre FA e UASB



As curvas referentes à etapa 2, quando a digestão anaeróbia foi predominante em ambos os reatores, são muito semelhantes quando se compara o FA com o UASB. A partir do

início da desnitrificação ocorre diferenciação significativa entre as distribuições, cujos valores de correlação são apresentados na Tabela 34.

Tabela 34 – Correlação de Pearson da distribuição de tamanho de partícula entre reatores

Etapa	r
Etapa 2	1,00
Etapa 3	0,88
Etapa 4	0,85
Etapa 5	0,67
Etapa 6	0,82

Observa-se um efeito de distanciamento entre as distribuições dos reatores da etapa 2 a 5, caracterizado pela correlação de Pearson decrescente. Já durante a etapa 6, houve aumento da correlação entre as curvas, uma vez que houve aumento do diâmetro das partículas do UASB e diminuição do FA, aproximando assim ambas as curvas.

Os diâmetros $D_{4,3}$, D_{10} , D_{50} e D_{90} obtidos das distribuições de tamanho de partícula dos reatores estão apresentados na Tabela 35, bem como a análise estatística comparativa entre os reatores e as etapas.

Tabela 35 – Diâmetros $D_{4,3}$, D_{10} , D_{50} e D_{90} (μm) do FA e UASB ao longo das etapas.

	Reator	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	Etapa 6
$D_{4,3}$	FA	223 $\pm$ 74 aA	346 $\pm$ 46 aB	409 $\pm$ 33 aC	611 $\pm$ 36 aD	528 $\pm$ 20 aE
	UASB	202 $\pm$ 63 aA	217 $\pm$ 28 bA	241 $\pm$ 42 bA	307 $\pm$ 22 bB	351 $\pm$ 14 bC
D_{10}	FA	31 $\pm$ 8 aA	57 $\pm$ 6 aB	70 $\pm$ 7 aC	115 $\pm$ 13 aD	95 $\pm$ 7 aE
	UASB	26 $\pm$ 4 aAB	30 $\pm$ 2 bA	22 $\pm$ 3 bB	62 $\pm$ 3 bC	80 $\pm$ 3 bD
D_{50}	FA	158 $\pm$ 53 aA	283 $\pm$ 50 aB	349 $\pm$ 43 aB	564 $\pm$ 39 aC	502 $\pm$ 24 aD
	UASB	142 $\pm$ 39 aA	149 $\pm$ 17 bA	148 $\pm$ 30 bA	250 $\pm$ 19 bB	311 $\pm$ 14 bC
D_{90}	FA	518 $\pm$ 172 aA	741 $\pm$ 85 aB	850 $\pm$ 48 aC	1167 $\pm$ 45 aD	1000 $\pm$ 25 aE
	UASB	475 $\pm$ 158 aAB	511 $\pm$ 71 bA	605 $\pm$ 95 bAB	644 $\pm$ 48 bB	688 $\pm$ 25 bB

Diferentes letras minúsculas indicam diferença entre os reatores na mesma etapa (Wilcoxon $p < 0,05$).

Diferentes letras maiúsculas indicam diferença entre etapas para o mesmo parâmetro e reator (KW $p < 0,05$).

Todos os parâmetros descritos para o FA apresentam o comportamento semelhante de aumento significativo entre a etapa 2 e 5. Destaca-se o aumento do diâmetro médio $D_{4,3}$ na etapa 5 em 2,7 vezes comparado à etapa 2, bem como a presença de partículas maiores que 1,0 mm na mesma etapa. Entretanto para a etapa 6 houve diminuição dos diâmetros considerados.

Como já apresentado anteriormente, houve perda de eficiência de remoção de DQO durante a etapa 6 pelo FA, o que foi atribuído ao início do processo de arraste da biomassa do sistema. Como apresentado na Figura 49D, parte do lodo coletado nessa etapa apresentou tendência de flotação, com as características de crescimento menos denso e mais filamentosos relatados por Hendriksen e Ahring (1996). Isso pode ter influenciado no processo de arraste da biomassa de maior diâmetro, diminuindo assim o tamanho médio das partículas do sistema.

Já o reator UASB não apresentou diferença significativa para o diâmetro médio das partículas entre as etapas 2 e 4, apesar da curva de distribuição apresentar indícios de mudanças no perfil dos diâmetros dentro do sistema. O aumento significativo se dá a partir da etapa 5, sendo que o diâmetro médio na etapa 6 é aproximadamente 1,7 vezes maior que na etapa 2.

A comparação entre os reatores indica que apenas na etapa 2 não há diferença significativa entre os diâmetros analisados. Quando se inicia o processo de desnitrificação, porém, o FA sempre apresentou diâmetros significativamente maiores que o UASB. Considerando as diferenças hidrodinâmicas apresentadas pelos reatores, nos quais o padrão de mistura é mais evidenciado no UASB, atribui-se os menores diâmetros de partículas encontradas nesse reator ao processo de ruptura favorecido pela maior turbulência do sistema.

Jin e Lant (2004) explicam que o comportamento dinâmico do fluido varia nos reatores, de forma que a distribuição do tamanho dos flocos bem como sua estrutura são afetadas pelos processos de ruptura e coalescência. Em geral, os mecanismos e taxas de ruptura e coalescência estão relacionados com as taxas de dissipação de energia turbulenta. Uma suposição típica na literatura é que a ruptura predomina numa turbulência elevada e a coalescência ocorre numa região de recirculação mais estática.

Entretanto, há fatores que contribuem para o aumento do tamanho das partículas no lodo dos reatores. Grotenhuis et al (1991) avaliaram a relação da concentração de substrato na distribuição do tamanho de partícula de lodo granular metanogênico em reator UASB. Os autores notaram uma relação direta entre a concentração e o tamanho do grânulo, ou seja, com

o aumento da concentração do substrato no afluente, observaram-se diâmetros médios das partículas crescentes.

Analogamente, pode-se relacionar o aumento do diâmetro médio das partículas do lodo do FA e UASB com a crescente concentração de N-NO_3^- no afluente. Concentrações maiores podem ter potencializado a presença de micro-organismos desnitrificantes, que se aglomeraram e formaram flocos de maior tamanho.

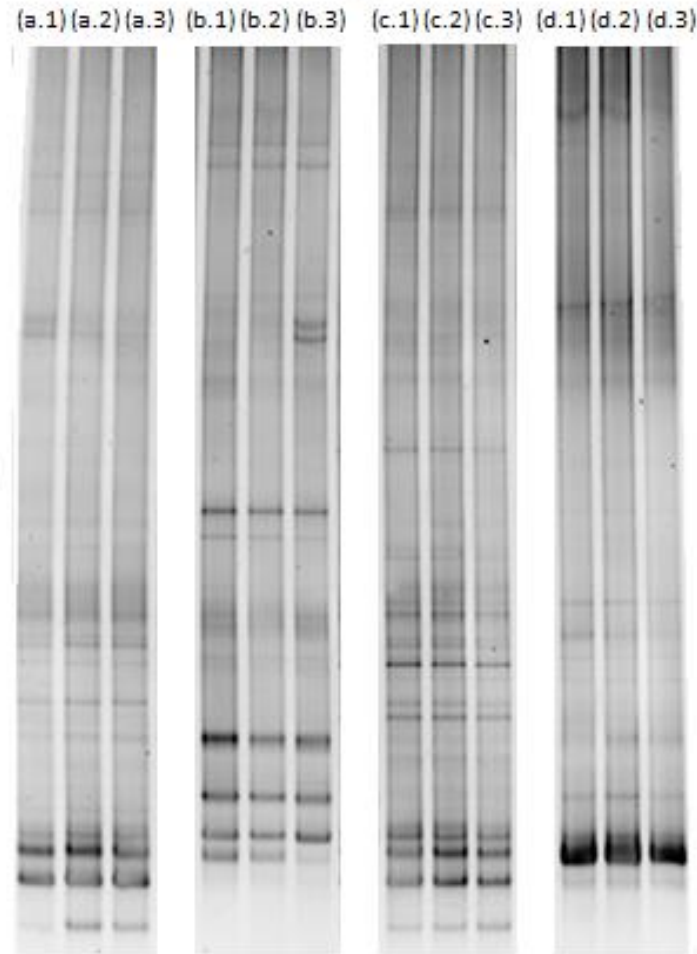
Han et al (2012) estudaram a influência do tamanho de partícula na composição microbiológica e distribuição de OD, NH_4^+ e NO_3^- no interior de flocos de lodo ativado. Os autores evidenciaram que o aumento do tamanho de partícula resulta em menores concentrações de OD, NH_4^+ e NO_3^- no centro do floco comparado com sua superfície. Para partículas de 50 e 75 μm , não foram detectadas alterações significativas na concentração de NO_3^- da superfície ao interior do floco. Porém, para tamanhos de 100 e 150 μm , a concentração no centro foi reduzida em 76,0 e 90,8 %. Essa diferença foi atribuída ao aumento da resistência de transferência de massa com o crescimento do tamanho do floco. Considerando os diâmetros médios das partículas superiores a 150 μm no FA e no UASB, infere-se que houve o processo de gradiente de distribuição da concentração de NO_3^- .

Considerando o maior tamanho das partículas do lodo do FA, espera-se que haja um gradiente de concentração de NO_3^- mais significativo no interior dos flocos. Considerando o aspecto visual diferente do lodo de ambos os reatores, pode-se considerar que a tonalidade marrom amarelada adquirida pelas partículas do UASB seja atribuída ao desenvolvimento de micro-organismos anóxicos no lodo como um todo. No FA, por outro lado, devido ao gradiente mais significativo, o desenvolvimento de tais micro-organismos se deu de forma mais superficial, impedindo assim que a caracterização visual identificasse a alteração de coloração.

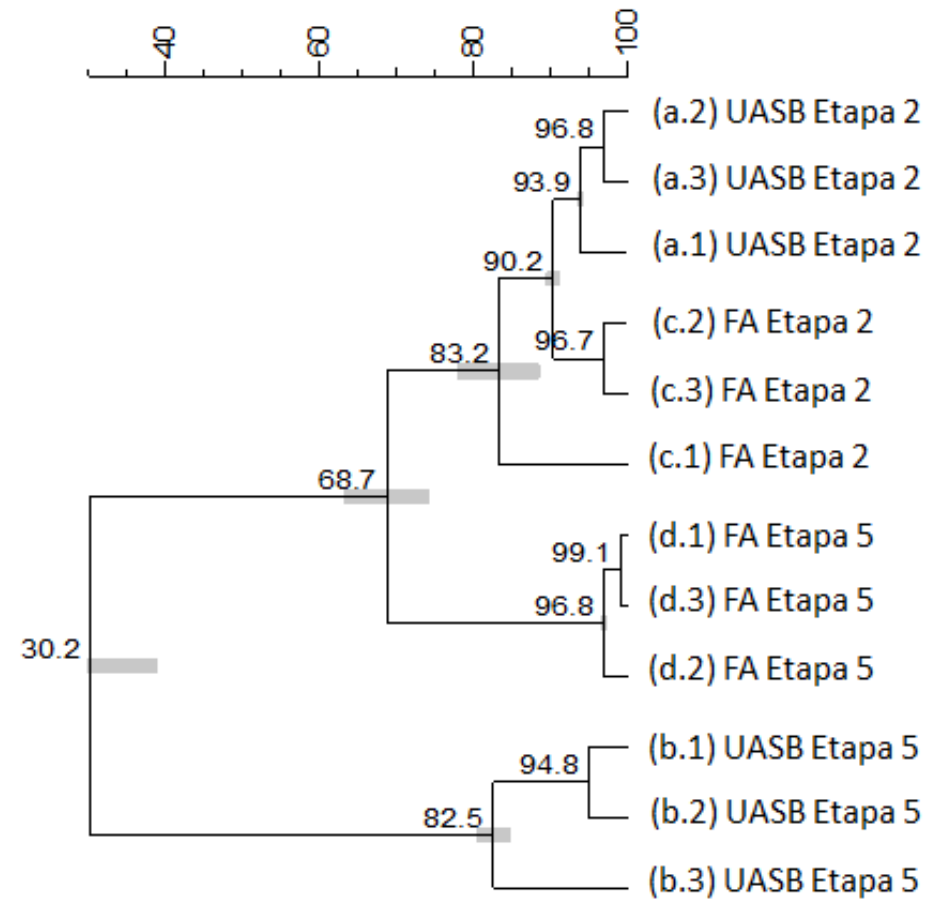
5.5.3. Análise microbiológica

Considerando os resultados obtidos pela análise DGGE da biomassa, a comparação da população microbiana entre as etapas 2 e 5 apresentou diferenças, principalmente a população do reator UASB na etapa 5. A Figura 54 apresenta a foto do gel de DGGE e a análise de cluster e similaridade das amostras de lodo de ambos os reatores para a etapa 2 e 5, em triplicata.

Figura 54 - Análise de similaridade baseada nos perfis de DGGE para o domínio Bacteria. A: Foto do DGGE com todas as amostras e B: Análise de cluster das amostras de lodo da etapa 2 e 5 de ambos os reatores, em triplicata



A



B

O coeficiente de Person indica que a similaridade da comunidade microbiológica entre o FA e UASB na etapa 2 foi de 83,2%, a qual é considerada alta. A análise visual e de tamanho de partícula já indicavam a semelhança entre o lodo dos reatores na etapa 2. O processo de digestão anaeróbia, portanto, não foi responsável por alterar o consórcio de bactérias entre os reatores.

Já durante a etapa 5, na qual houve desnitrificação completa de $75,0 \text{ mgN-NO}_3^- \text{L}^{-1}$, houve redução da similaridade do lodo do FA comparado à etapa 2 para 68,7% enquanto a biomassa do UASB na etapa 5 apresentou similaridade apenas de 30,7% comparado à etapa 2.

A hipótese da alteração da comunidade microbiana elaborada devido a alteração da coloração do lodo do UASB durante a etapa 5 para marrom amarelada pode ser comprovada pela análise DGGE. Essa modificação pode estar associada à característica hidrodinâmica do reator UASB de permitir maior mistura no interior do reator, a qual impede a formação de grânulos maiores, e dessa forma, evita o gradiente de nutrientes no interior do grânulo, como já discutido anteriormente.

A técnica do DGGE realizada não permitiu a identificação específica das bactérias presentes no meio, porém, pela análise realizada por Shen et al (2013) da biomassa responsável pela remoção do nitrogênio, 99,71% das espécies do biofilme pertenciam aos filos Proteobacteria, Bacteroidetes, Chloroflexi, Firmicutes, Spirochaetes e Actinobacteria. Lu et al (2014) também apresenta que o filo Proteobacteria representa 59% e as *Bacteroidetes* 16% das bactérias desnitrificantes em tratamento de efluentes.

Dessa maneira, infere-se que a comunidade bacteriana desenvolvida nos reatores seja pertencente aos filos citados, especialmente a biomassa do UASB, a qual apresentou mais modificações com relação ao lodo característico da digestão anaeróbia da etapa 2.

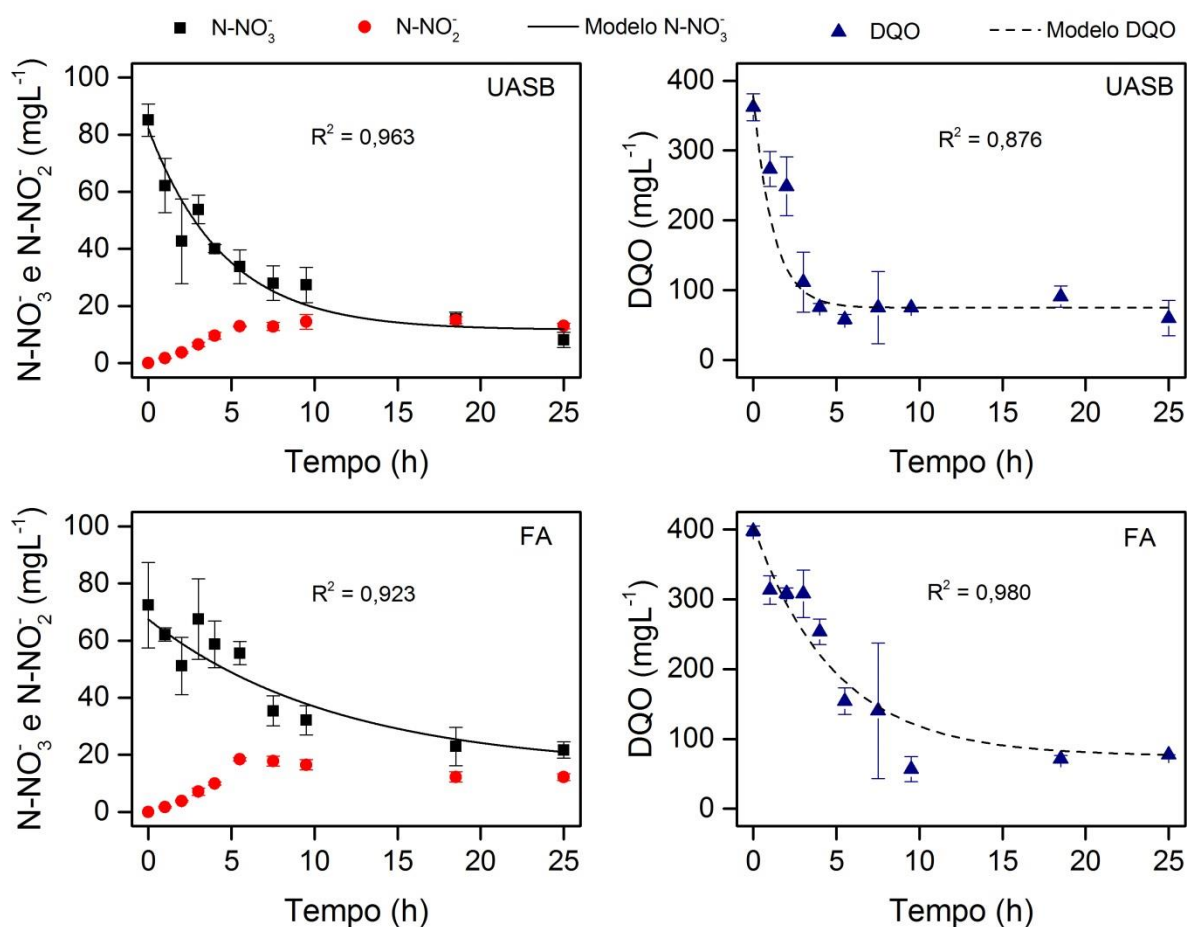
5.6. Ensaio desnitrificante

O método mais tradicionalmente utilizado para a realização de ensaios de atividade desnitrificante é o de bloqueio por acetileno (C_2H_2) à redução enzimática do N_2O ao N_2 , proposto por Yoshinari et al (1977). Nesse método, avalia-se o perfil temporal de formação de N_2O , estabelecendo-se assim as velocidades e constantes referentes exclusivamente ao processo de desnitrificação.

Entretanto, devido à impossibilidade de desenvolver o método de bloqueio por acetileno, o potencial desnitrificante foi avaliado com o objetivo de comparar o potencial de remoção de N-NO_3^- pela biomassa desenvolvida no FA e no UASB e pelo biofilme desenvolvido ao longo da altura do FA. Além disso, foi analisado também o potencial de remoção de DQO por cada tipo de biomassa.

Os dados de variação de concentração de N-NO_3^- e DQO de todos os ensaios realizados foram ajustados ao modelo cinético de primeira ordem, como descrito no item 4.9.3. As curvas médias referentes ao perfil de desnitrificação obtido com o lodo suspenso do FA e UASB, bem como a curva obtida pela regressão com o modelo de primeira ordem com residual são apresentadas na Figura 55.

Figura 55 – Perfis de desnitrificação obtidos no ensaio desnitrificante com lodo do FA e UASB, ajustado ao modelo cinético de primeira ordem



Com relação à concentração de N-NO_2^- , nota-se que em ambos os reatores houve acúmulo do intermediário, bem como o processo de desnitrificação não foi completo. Isso ocorreu devido à menor concentração de fonte de carbono inicial apresentada nos ensaios, promovendo relações C/N iguais a $5,7 \pm 1,2$ nos ensaios com lodo do FA e iguais a $4,3 \pm 0,3$ nos ensaios com lodo do UASB. Dessa forma, considerando que durante as etapas de operação dos reatores o processo de desnitrificação incompleto ocorreu na etapa com relação C/N igual a 4,4, considera-se que os ensaios desnitrificantes apresentaram menor disponibilidade de carbono, afetando assim na eficiência do processo de desnitrificação.

Para efeitos comparativos entre o potencial de remoção de cada lodo utilizado, porém, os ensaios são confrontáveis uma vez que a concentração inicial de DQO e de N-NO_3^- entre eles não apresentou diferença estatística (Teste t Student, $p < 0,05$). Dessa forma, observa-se que, tanto para a concentração de N-NO_3^- quanto de DQO, o FA apresentou um decaimento mais suave comparado ao UASB, comportamento relacionado aos valores de k e k^* apresentados na Tabela 36.

Tabela 36 – Constante de primeira ordem (k) e constante específica (k^*) de utilização do N-NO_3^- e DQO para os ensaios do FA e UASB

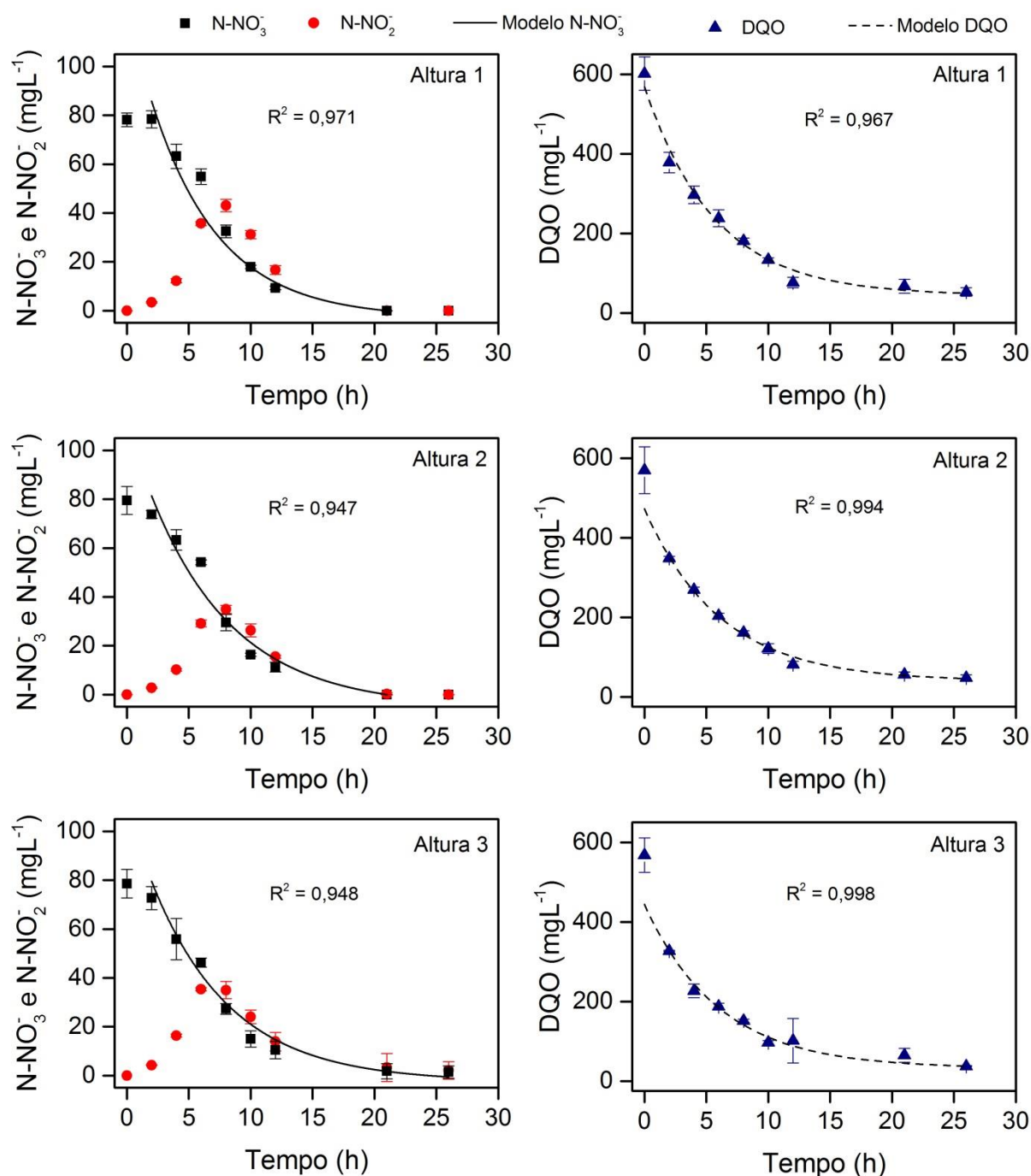
Tipo	Reator	Constante de primeira ordem k (h^{-1})		Constante específica k^* (10^{-4}) ($\text{L.mgSSV}^{-1} \text{h}^{-1}$)	
		N-NO_3^-	DQO	N-NO_3^-	DQO
I	FA	$0,10 \pm 0,06$ a	$0,18 \pm 0,06$ a	$3,4 \pm 2,0$ a	$6,1 \pm 0,8$ a
	UASB	$0,22 \pm 0,03$ b	$0,44 \pm 0,01$ b	$7,4 \pm 1,0$ b	$15,0 \pm 0,5$ b
II	FA	$0,09 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,03$	$3,0 \pm 1,2$	$6,1 \pm 1,2$
	UASB	$0,22 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,21$	$7,4 \pm 0,9$	$28,6 \pm 7,0$

Diferentes letras minúsculas indicam diferença entre as constantes do FA e UASB (Teste t Student $p < 0,05$).

Os resultados obtidos indicam que a utilização de N-NO_3^- e da fonte de carbono em termos de DQO é realizado mais rapidamente pelo lodo desenvolvido no reator UASB. Isso pode estar relacionado ao desenvolvimento mais expressivo de micro-organismos desnitrificantes nesse reator, como já discutido no item 5.5.

Apesar do maior potencial apresentado pelo lodo suspenso desenvolvido no UASB, é necessário considerar a atuação dos micro-organismos desenvolvidos no biofilme do meio suporte do FA, cujos resultados dos ensaios desnitrificantes estão apresentados na Figura 56.

Figura 56 - Perfis de desnitrificação obtidos no ensaio desnitrificante com biofilme aderido em diferentes alturas do FA, ajustado ao modelo cinético de primeira ordem



As curvas obtidas pelos ensaios com meio suporte ao longo da altura apresentam o processo de desnitrificação completo, ou seja, consumo total de N-NO_3^- e do N-NO_2^- que foi produzido durante o processo. Essa diferença deve-se à maior DQO inicial, e consequentemente maior relação C/N de $7,4 \pm 0,7$ nos ensaios com meio suporte.

Observa-se também que durante as primeiras duas horas de ensaio, não houve variação expressiva da concentração de N-NO_3^- em nenhuma altura avaliada, o que pode estar relacionado com a presença de OD no meio. Ao início dos testes foi fluxionado gás argônio com o objetivo de retirar todo o OD, porém, o ensaio indica que permaneceu certa concentração de oxigênio residual, impedindo assim que o processo da desnitrificação iniciasse de imediato. Dessa maneira, o ajuste ao modelo cinético foi realizado apenas a partir da segunda hora de realização do ensaio.

Os valores das constantes obtidas para cada altura estão apresentados na Tabela 37.

Tabela 37 – Constante de primeira ordem (k) e constante específica (k^*) de utilização do N-NO_3^- e DQO para os ensaios ao longo da altura do FA

Tipo	Reator	Constante de primeira ordem k (h^{-1})		Constante específica k^* (10^{-4}) ($\text{L.mgSSV}^{-1} \text{h}^{-1}$)	
		N-NO_3^-	DQO	N-NO_3^-	DQO
I	A1	$0,14 \pm 0,01$ a	$0,20 \pm 0,01$ a	$8,5 \pm 1,2$ a	$12,1 \pm 1,2$ a
	A2	$0,13 \pm 0,01$ a	$0,21 \pm 0,03$ ab	$7,0 \pm 0,8$ a	$11,1 \pm 2,5$ a
	A3	$0,16 \pm 0,01$ a	$0,26 \pm 0,00$ b	$11,2 \pm 0,9$ b	$18,3 \pm 0,3$ b
II	A1	$0,18 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,02$	$11,1 \pm 1,3$	$10,7 \pm 1,1$
	A2	$0,15 \pm 0,04$	$0,16 \pm 0,01$	$7,6 \pm 2,0$	$8,4 \pm 0,6$
	A3	$0,14 \pm 0,04$	$0,17 \pm 0,01$	$10,1 \pm 2,6$	$11,9 \pm 0,8$

Com relação à constante de utilização do N-NO_3^- , não há diferença estatística entre as alturas do meio suporte, ou seja, não há potencial distinto entre os micro-organismos desenvolvidos ao longo da altura do FA. Avaliando o valor de k_{DQO} , entretanto, nota-se que há diferença estatística entre a A1 e a A3, apesar do valor da constante ser próximo.

A semelhança dos valores fica mais evidenciada quando se observa as constantes obtidas pelo método II. Dessa maneira, devido ao reduzido número de experimentos, não se pode garantir que o potencial de remoção de DQO ocorre de maneira distinta ao longo da altura do FA.

Portanto, durante a etapa 6, o incremento da remoção de N-NO_3^- na região da A3 apresentada na Figura 31 deve-se ao desenvolvimento de micro-organismos com potencial desnitrificantes semelhante aos micro-organismos da base. Entretanto, o processo de desnitrificação não é completo nessa etapa devido à indisponibilidade de fonte de carbono adequada para a continuidade do processo.

Considerando os valores das constantes $k_{\text{NO}_3^-}^*$ e k_{DQO}^* do ensaio com o lodo do UASB iguais a $7,4 \pm 1,0$ e $15,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{L.mgSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$, não há diferença estatística com os valores médios respectivos dos nove ensaios realizados com meio suporte do FA iguais a $8,9 \pm 2,0$ e $13,8 \pm 3,6 \cdot 10^{-4} \text{L.mgSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (teste t student, $p < 0,05$). Isso significa que os micro-organismos desenvolvidos no biofilme do FA possuem o mesmo potencial de consumo de N-NO_3^- e DQO dos micro-organismos do lodo do UASB.

Apesar da análise microbiológica do biofilme não ter sido realizada, pode-se inferir que se trata de organismos semelhantes aos do UASB, os quais foram de fundamental importância para o processo de desnitrificação no FA, complementando assim a remoção promovida pelo lodo suspenso desse reator.

Callado e Foresti (2002) realizaram ensaio desnitrificante com lodo de reator sequencial em batelada desnitrificante, utilizando diversas fontes de carbono externa, dentre elas, o efluente sintético de composição semelhante ao utilizado no presente trabalho. Os autores ajustaram o perfil de utilização de N-NO_3^- ao modelo cinético de primeira ordem, obtendo valor de $k_{\text{NO}_3^-}^*$ igual a $3,1 \times 10^{-4} \text{L.mgSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$, valor comparável aos resultados obtidos com o lodo do FA e UASB.

6. CONCLUSÕES

- O FA mostrou-se mais eficiente no processo de desnitrificação comparado ao UASB, na operação com concentração inicial de N-NO_3^- de $100,0 \text{ mgL}^{-1}$. A remoção promovida pelo FA foi de $87,9 \pm 5,2 \%$ enquanto o UASB apresentou eficiência de $83,3 \pm 4,5\%$. Para concentrações iniciais de N-NO_3^- inferiores, ambos os reatores apresentaram desnitrificação completa.

- Além da desnitrificação, a remoção de DQO também foi mais eficiente no FA. Os fatores que contribuíram para seu melhor desempenho foram: comportamento hidrodinâmico que permitiu maior permanência do efluente no FA, retenção da biomassa devido ao meio suporte e desenvolvimento de biofilme com capacidade complementar de remoção, em especial no ultimo 1/3 de altura do reator;

- Com relação ao biogás produzido, o processo da desnitrificação alterou consideravelmente sua composição. Durante a etapa 2, na qual o processo predominante foi a digestão anaeróbia, obteve-se o biogás tipicamente produzido nesse processo, com concentrações de CH_4 próximas de 70% e de CO_2 próximas de 13% em ambos os reatores. Já durante a etapa 6, a composição predominante foi de N_2 , correspondendo a mais de 85% da composição do biogás no FA e UASB, reduzindo assim seu potencial energético;

- O perfil hidrodinâmico do FA não é significativamente modificado durante as etapas de desnitrificação. Já para o UASB, observou-se aumento do comportamento de mistura no decorrer das etapas de operação, devido à produção do biogás e ao crescimento disperso da biomassa, causando antecipação da formação do pico de concentração;

- As alterações do comportamento hidrodinâmico no UASB impactaram na distribuição de tamanho de partícula e diversidade biológica no reator. O diâmetro médio das partículas no UASB foi sempre inferior ao do FA, o que pode ser atribuído a processos de ruptura causada pelo aumento do efeito de mistura.

- A análise DGGE revelou alta similaridade entre o lodo do FA e UASB durante a etapa 2, assim como a análise visual e de tamanho de partícula. Já para a etapa 5, última etapa com desnitrificação completa, o lodo do UASB apresentou baixa similaridade de 30,7% com a biomassa do FA na mesma etapa e do UASB na etapa 2, comprovando as alterações visuais observadas.

- Os ensaios desnitrificantes indicaram que o lodo do UASB apresentou $k_{NO_3^-}^*$ médio igual a $7,4 \pm 1,0 \times 10^{-4} \text{L.mgSSV}^{-1} \text{h}^{-1}$, sugerindo que o mesmo estava mais adaptado para o consumo de N-NO_3^- comparado ao lodo do FA, o qual apresentou $k_{NO_3^-}^*$ médio igual a $3,4 \pm 2,0 \times 10^{-4} \text{L.mgSSV}^{-1} \text{h}^{-1}$.

- Os ensaios desnitrificantes realizados com biofilme aderido ao meio suporte do FA indicaram que não há diferença significativa de potencial de consumo de N-NO_3^- ao longo da altura do reator. O valor médio das constantes $k_{NO_3^-}^*$ e k_{DQO}^* dos nove ensaios realizados com meio suporte foi igual a $8,9 \pm 2,0$ e $13,8 \pm 3,6 \times 10^{-4} \text{L.mgSSV}^{-1} \text{h}^{-1}$, respectivamente, próximos aos valores das constantes encontradas para o lodo do UASB. Isso significa que os micro-organismos desenvolvidos no biofilme do FA possuem o mesmo potencial de consumo de N-NO_3^- e DQO dos micro-organismos do lodo do UASB.

- Os micro-organismos desenvolvidos no biofilme foram fundamentais para promover a desnitrificação do reator FA, sendo um dos responsáveis pela melhor eficiência apresentada por esse reator no processo de desnitrificação.

- Em termos de eficiência, o FA foi considerado o melhor reator para o processo de remoção de DQO e de desnitrificação. Porém, deve-se avaliar em termos econômicos as questões construtivas do reator, uma vez que há custos adicionais com o meio suporte que devem ser considerados no aumento de escala dos reatores.

7. RECOMENDAÇÕES

- Realizar coleta em sistema fechado de forma que seja possível a realização das análises de OD e potencial Redox. Inicialmente tentou-se realizar tais análises, mas devido ao longo tempo de coleta realizada em sistema aberto, oxigênio era reincorporado ao meio, alterando assim os resultados obtidos.

- Medir a vazão e/ou volume do biogás produzido, além da concentração. Essa medida permite obter a concentração de cada gás, além de permitir comparar variações do volume produzido em cada etapa submetida em diferentes condições.

- Realizar os ensaios hidrodinâmicos por meio da técnica degrau, que minimiza os efeitos de difusão e contra difusão do traçado escolhido, permitindo uma melhor previsão do TDH_{obs} de cada etapa.

- Realizar a análise microbiológica por meio de sequenciamento rRNA16S, o qual permite identificar os organismos específicos presentes em cada lodo. Dessa forma, é possível identificar exatamente quais organismos se diferenciaram ao longo das etapas e entre os reatores trabalhados.

- Realizar os ensaios desnitrificantes por meio da técnica de inibição por acetileno, a qual permite avaliar o verdadeiro potencial desnitrificante do lodo, não apenas o potencial de consumo de $N-NO_3^-$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAMIR S., SUTAR S., SINGH S.K., BAGHELA A. A rapid and efficient method of fungal genomic DNA extraction, suitable for PCR based molecular methods. *Plant Pathology & Quarantine*, v.5, n.2: p.74–81, 2015.

ADOUANI, N., LENDORMI, T., LIMOUSY, L., & SIRE, O. Effect of the carbon source on N₂O emissions during biological denitrification. *Resources, conservation and recycling*, v.54, n.5, p.299-302, 2010.

AHN, Y. H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a review. *Process Biochemistry*, v.41, n.8, p.1709-1721, 2006.

AHN, Y. T., KANG, S. T., CHAE, S. R., LEE, C. Y., BAE, B. U., & SHIN, H. S. Simultaneous high-strength organic and nitrogen removal with combined anaerobic upflow bed filter and aerobic membrane bioreactor. *Desalination*, v.202, n.1, p.114-121, 2007.

AKUNNA, J. C., BIZEAU, C., & MOLETTA, R. Denitrification in anaerobic digesters: Possibilities and influence of wastewater COD/N-NO_x ratio. *Environmental Technology*, v.13, n.9, p.825-836, 1992.

AN, Y., YANG, F., CHUA, H. C., WONG, F. S., & Wu, B. The integration of methanogenesis with shortcut nitrification and denitrification in a combined UASB with MBR. *Bioresource technology*, v.99, n.9, 3714-3720, 2008.

ANDALIB, M., NAKHLA, G., MCINTEE, E., & ZHU, J. Simultaneous denitrification and methanogenesis (SDM): review of two decades of research. *Desalination*, v.279, n.1, p.1-14, 2011.

ANDERSON, G. K., CAMPOS, C. M. M., CHERNICHARO, C. A. L., & SMITH, L. C. Evaluation of the inhibitory effects of lithium when used as a tracer for anaerobic digesters. *Water research*, v.25, n.7, p.755-760, 1991.

APHA/AWWA/WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22a edição. Nova Iorque: American Public Health Association. 2012.

BANIHANI, Q., SIERRA-ALVAREZ, R., & FIELD, J. A. (2009). Nitrate and nitrite inhibition of methanogenesis during denitrification in granular biofilms and digested domestic sludges. *Biodegradation*, v.20, n.6, p.801-812, 2009.

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

BERNHARD, A. The nitrogen cycle: Processes, players, and human impact. *Nature Education Knowledge*, v.2, n.2, p.12, 2010.

BORGES, A. C. Influência da estratégia de alimentação no desempenho do reator anaeróbio em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada. 2003. 138 f. Tese de Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento – EESC/USP, 2003.

CABRAL, C. Avaliação da produção de biogás para fins energéticos em reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário. 2016. 139 p. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2016.

CAKIR, F. Y., & STENSTROM, M. K. Greenhouse gas production: a comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology. *Water Research*, v.39, n.17, p.4197-4203, 2005.

CALLADO, N. H., & FORESTI, E. Ensaio de atividade desnitrificante utilizando diferentes fontes exógenas de carbono. In *VI Simpósio Italo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, pp. 1-5. ABES, 2002.

CALLI, B., MERTOGLU, B., ROEST, K., & INANC, B. (2006). Comparison of long-term performances and final microbial compositions of anaerobic reactors treating landfill leachate. *Bioresource technology*, v.97, n.4, p.641-647, 2006.

CARRERA, J., VICENT, T., & LAFUENTE, F. J. Influence of temperature on denitrification of an industrial high-strength nitrogen wastewater in a two-sludge system. *Water Sa*, v.29, n.1, p.11-16, 2004.

CARVALHO, K. Q., SALGADO, M. T., PASSIG, F. H. e PIRES, E. C. Avaliação hidrodinâmica de reator UASB submetido à variação cíclica de vazão. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 13, n. 2, p.226-235, 2008 .

CHAN, Y. J., CHONG, M. F., LAW, C. L., & HASSELL, D. G. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v.155, n.1, p.1-18, 2009.

CHANG, D., SEE, S. C., & HONG, K. H. Pre-denitrification and Post-nitrification in an Integrated Anaerobic/Aerobic Filter System for Advanced Treatment of Municipal Wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.10, p.354-360, 2004.

CHEREMISINOFF, N. P. *Biotechnology for waste and wastewater treatment*. New Jersey: Noyes Publications, 1996. 231 p.

CHERNICHARO, C. A., *Princípios Do Tratamento Biológico de Águas Residuárias., Reatores Anaeróbios, Vol. 5, UFMG (ed.), Brasil, 2007, pp. 379*

CHIU, Y. C., & CHUNG, M. S. Determination of optimal COD/nitrate ratio for biological denitrification. *International biodeterioration & biodegradation*, v.51, n.1, 43-49, 2003.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução número 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução número 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357 de março de 2005 do CONAMA. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. 2011.

COPASA. Companhia de Saneamento de Minas Gerais. Disponível em: <http://www.copasa.com.br/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?tpl=w_ETAs_links&col=2>. Acesso em 20 fev. 2015.

CRUZ, L. M. O, STEFANUTTI, R., FILHO, B. C., & TONETTI, A. L. Coconut shells as filling material for anaerobic filters. *SpringerPlus*, v.2, n.1, p.1-6, 2013.

DÁVILA, J. M. S., KHASSAB, G., KLAPWIJK, A., & VAN LIER, J. B. Combination of methanogenesis and denitrification in a UASB reactor for water reclamation applied to small agglomerations. *Desalination and Water Treatment*, v.4, n.1-3, p.177-182, 2009.

DAWSON, R. N., & MURPHY, K. L. The temperature dependency of biological denitrification. *Water Research*, v.6, n.1, p.71-83, 1972.

DE NARDI, I.R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Influence of the tracer characteristics on hydrodynamic models of packed-bed bioreactors. *Bioprocess Engineering*, v. 21, n.5, p. 469-476, 1999.

DILALLO, R., & ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, p.356-365, 1961.

EPA. Inventory of U.S. greenhouse gas emissions and sinks: 1990–2010. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency; 2012.

EIROA, M., KENNES, C., & VEIGA, M. C. Formaldehyde and urea removal in a denitrifying granular sludge blanket reactor. *Water research*, v.38, n.16, p.3495-3502, 2004.

ERSAHIN, M. E., OZGUN, H., OZTURK, I., & DERELI, R. K. *Anaerobic treatment of industrial effluents: an overview of applications*. INTECH Open Access Publisher, 2011, 434p.

ETCHEBEHERE, C., ERRAZQUIN, M. I., CABEZAS, A., PIANZZOLA, M. J., MALLO, M., LOMBARDI, P. OTTONELLO G., BORZACCONI L. and MUX L. Sludge bed development in denitrifying reactors using different inocula-performance and microbiological aspects. *Water science and technology*, v.45, n.10, p.365-370, 2002.

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

FANG, H.H.P. *Environmental Anaerobic Technology: Applications and New Developments*; Imperial College Press: London, UK, 2010, 420p.

FARIA, O. L. V. Remoção de fósforo de efluentes da parboilização de arroz por absorção biológica estimulada em reator em batelada sequencial (RBS) associada à precipitação química. 2006a. 93 f. Tese de Doutorado em Ciências e Tecnologias Agroindustriais – Universidade Federal de Pelotas, RS, 2006.

FARIS, B., & VLASSOPOULOS, D. A systematic approach to in situ bioremediation in groundwater. *Remediation Journal*, v.13, n.2, p.27-52, 2003.

FAZOLO, A., PASOTTO, M. B., FORESTI, E., & ZAIAT, M. Kinetics, mass transfer and hydrodynamics in a packed bed aerobic reactor fed with anaerobically treated domestic sewage. *Environmental technology*, v.27, n.10, p.1125-1135, 2006.

FERNÁNDEZ, N., SIERRA-ALVAREZ, R., FIELD, J. A., AMILS, R., & SANZ, J. L. Microbial community dynamics in a chemolithotrophic denitrification reactor inoculated with methanogenic granular sludge. *Chemosphere*, v.70, n.3, p.462-474, 2008.

FOLEY, J., YUAN, Z., KELLER, J., SENANTE, E., CHANDRAN, K., WILLIS, J., SHAH, A., VAN LOOSDRECHT, M. and VAN VOORTHUIZEN, E. N₂O and CH₄ emission from wastewater collection and treatment systems: technical report, 2011.

GE, S., PENG, Y., WANG, S., LU, C., CAO, X., & ZHU, Y. Nitrite accumulation under constant temperature in anoxic denitrification process: The effects of carbon sources and COD/NO₃-N. *Bioresource technology*, v.114, p.137-143, 2012.

GHANIYARI-BENIS, S., BORJA, R., BAGHERI, M., MONEMIAN, S. A., Goodarzi, V., & Tooyserkani, Z. Effect of adding nitrate on the performance of a multistage biofilter used for anaerobic treatment of high-strength wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v.156, n.2, p.250-256, 2010.

GAVRILESCU, M., & MACOVEANU, M. Attached-growth process engineering in wastewater treatment. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v.23, n.1, p.95-106, 2000.

GODINHO, J. P., ZUNTINI, A. S., de CARVALHO, K. Q., KREUTZ, C., & ARANTES, E. J. Avaliação das características hidrodinâmicas de um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) tratando efluente sanitário In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 28, 2015, Rio de Janeiro. ABES, 2015.

GOMES, A. C., AMORIM, M. T. P., PORTER, R. S., GONÇALVES, I. C., & FERRA, M. I. A. Biological treatment of effluent containing textile dyes. *Journal of Society of Dyers and Colourists*, v.116, 2010.

GROTENHUIS, J. T. C., KISSEL, J. C., PLUGGE, C. M., STAMS, A. J. M., & ZEHNDER, A. J. B. Role of substrate concentration in particle size distribution of methanogenic granular sludge in UASB reactors. *Water Research*, v.25, n.1, p.21-27, 1991.

HAN, Y., LIU, J., GUO, X., & LI, L. Micro-environment characteristics and microbial communities in activated sludge flocs of different particle size. *Bioresource technology*, v.124, p.252-258, 2012.

HANAKI, K., & POLPRASERT, C. Contribution of methanogenesis to denitrification with an upflow filter. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, p.1604-1611, 1989.

HELLINGA, C., SCHELLEN, A. A. J. C., MULDER, J. W., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., & HEIJNEN, J. J. The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water science and technology*, v.37, n.9, p.135-142, 1998.

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

HODKINSON, B. P., & GRICE, E. A. Next-generation sequencing: a review of technologies and tools for wound microbiome research. *Advances in wound care*, v.4, n.1, p.50-58, 2015.

HOCAOGLU, S. M., INSEL, G., COKGOR, E. U., & ORHON, D. Effect of low dissolved oxygen on simultaneous nitrification and denitrification in a membrane bioreactor treating black water. *Bioresource technology*, v.102, n.6, p.4333-4340, 2011

HORAN, N. J. *Biological wastewater treatment systems: theory and operation*. John Wiley & Sons Ltd., 1989.

HOU, J., Li, L., ZHANG, S., WANG, P., & WANG, C. Diversity of *NosZ* gene in three municipal wastewater treatment plants located in different geographic regions. *African journal of Microbiology Research*, v.6, n.15, p.3574-3581, 2012.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico: 2008. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão, Diretoria de Pesquisa e Coordenação de População e Indicadores Sociais. 219p. Rio de Janeiro, 2010.

IPCC, 2007. In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (Eds.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 996.

ISOLDI, L.A.; KOETZ, P.R.; ISOLDI, L.A. Pós-tratamento de efluente nitrificado da parboilização de arroz utilizando desnitrificação em reator UASB. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.10, n.4, p.271–277, 2005.

JIMENEZ, B., NOYOLA, A., CAPDEVILLE, B., ROUSTAN, M., & FAUP, G. Dextran blue colorant as a reliable tracer in submerged filters. *Water Research*, v.22, n.10, p.1253-1257, 1988.

JIN, B. and LANT, P. Flow regime, hydrodynamics, floc size distribution and sludge properties in activated sludge bubble column, air-lift and aerated stirred reactors. *Chemical Engineering Science*, v.59, n.12, p.2379-2388, 2004.

KADLEC, R. H., & WALLACE, S. *Treatment wetlands*. CRC press. 2009, 965p.

KAMPSCHREUR, M. J., TEMMINK, H., KLEEREBEZEM, R., JETTEN, M. S., & VAN LOOSDRECHT, M. C. Nitrous oxide emission during wastewater treatment. *Water research*, v.43, n.17, p.4093-4103, 2009.

KHAN, S. J., ILYAS, S., JAVID, S., VISVANATHAN, C., & JEGATHEESAN, V. Performance of suspended and attached growth MBR systems in treating high strength synthetic wastewater. *Bioresource technology*, v.102, n.9, p.5331-5336, 2011

KLAS, S., MOZES, N., & LAHAV, O. A conceptual, stoichiometry-based model for single-sludge denitrification in recirculating aquaculture systems. *Aquaculture*, v.259, n.1, p.328-341, 2006.

KNOWLES, R. Denitrification. *Microbiological reviews*, v.46, n.1, p.43, 1982.

KOBAYASHI, H. A., STENSTROM, M. K., & MAH, R. A. Treatment of low strength domestic wastewater using the anaerobic filter. *Water Research*, v.17, n.8, p.903-909, 1983.

KREFT, P., SCHEIBLE, O. K., & VENOSA, A. Hydraulic studies and cleaning evaluations of ultraviolet disinfection units. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, p.1129-1137, 1986

LEE, C., SHIN, H., & HWANG, S. Characteristics of granular sludge in a single upflow sludge blanket reactor treating high levels of nitrate and simple organic compounds. *Water Science & Technology*, v.50, n.8, p.217-224, 2004.

LEMA, J. M. Nitrous oxide production under toxic conditions in a denitrifying anoxic filter. *Water research*, v.32, n.8, p.2550-2552, 1998.

LEVENSPIEL, O. *Chemical reaction engineering*. New York: John Wiley & Sons, 1999, 668 p.

LIM, S. J.; FOX, P. A kinetic analysis and experimental validation of an integrated system of anaerobic filter and biological aerated filter. *Bioresource technology*, v.102, n.22, p.10371-10376, 2011.

LIMA, C. A. A., RIBEIRO, R., FORESTI, E., & ZAIAT, M. Morphological study of biomass during the start-up period of a fixed-bed anaerobic reactor treating domestic sewage. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v.48, n.5, p.841-849, 2005.

LOURENÇO, A. M. P., & CAMPOS, C. M. M. Hydrodynamic behavior of a lab-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) operated with an adopted hydraulic retention time (HRT) of 12 hours. *Ciência e Agrotecnologia*, v.33, n.4, p.1139-1144, 2009.

LU, H., CHANDRAN, K., & STENSEL, D. Microbial ecology of denitrification in biological wastewater treatment. *Water research*, v.64, p.237-254, 2014.

LUCENA, R. M. de, GAVAZZA, S., FLORENCIO, L., KATO, M. T., & de MORAIS Jr, M. A. Study of the microbial diversity in a full-scale UASB reactor treating domestic wastewater. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v.27, n.12, p.2893-2902, 2011.

LUO, G., LI, L., LIU, Q., XU, G., & TAN, H. Effect of dissolved oxygen on heterotrophic denitrification using poly (butylene succinate) as the carbon source and biofilm carrier. *Bioresource technology*, v.171, p.152-158, 2014.

MAC CONELL, E. F. A., P. G. S. ALMEIDA, K. E. L. MARTINS, J. C. ARAÚJO, and C. A. L. CHERNICHARO. Bacterial community involved in the nitrogen cycle in a down-flow sponge-based trickling filter treating UASB effluent. *Water Science & Technology*, v. 72 n.1, p.116-122, 2015.

MATSUBARA, T., & MORI, T. Studies on denitrification IX. Nitrous oxide, its production and reduction to nitrogen. *Journal of biochemistry*, v.64, n.6, p.863-871, 1968.

MÉNDEZ-ROMERO, D. C., LÓPEZ-LÓPEZ, A., VALLEJO-RODRÍGUEZ, R., & LEÓN-BECERRIL, E. Hydrodynamic and kinetic assessment of an anaerobic fixed-bed

reactor for slaughterhouse wastewater treatment. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v.50, n.3, p.273-280, 2011.

METCALF e EDDY. *Wastewater engineering, treatment, disposal and reuse*. 4ª ed. Nova Iorque: McGraw - Hill, International Editions, 2003.

MOHARRAM, M. A., ABDELHALIM, H. S., & ROZAIK, E. H. Anaerobic up flow fluidized bed reactor performance as a primary treatment unit in domestic wastewater treatment. *HBRC Journal*, 2015.

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

MUYZER, G., BRINKHOFF, T., NÜBEL, U., SANTEGOEDS, C., SCHÄFER, H., WAVER, C. Denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) in microbial ecology. In: Akkermans ADL, van Elsas JD, de Bruijn FJ (eds). *Molecular Microbial Ecology Manual*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands. pp 1–27, 1998.

MUYZER, G., De WAAL, E. C., UITTERLINDEN, A. G. Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient gel electrophoresis analysis of polymerase chain reaction-amplified genes coding for 16S rRNA. *Appl Environ Microbiol* v.59, p.695–700, 1993.

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

NOYOLA, A., PADILLA-RIVERA, A., MORGAN-SAGASTUME, J. M., GÜERECA, L. P., & HERNÁNDEZ-PADILLA, F. Typology of municipal wastewater treatment technologies in Latin America. *CLEAN–Soil, Air, Water*, v.40, n.9, p.926-932, 2012.

PARAWIRA, W., MURTO, M., ZVAUYA, R., & MATTIASSON, B. Comparative performance of a UASB reactor and an anaerobic packed-bed reactor when treating potato waste leachate. *Renewable energy*, v.31, n.6, p.893-903, 2006.

PEÑA, M. R., MARA, D. D., & AVELLA, G. P. Dispersion and treatment performance analysis of an UASB reactor under different hydraulic loading rates. *Water research*, v. 40, n. 3, p.445-452, 2006.

PÉREZ-PÉREZ, T., CORREIA, G. T., KWONG, W. H., PEREDA-REYES, I., OLIVA-MERENCIO, D., & ZAIAT, M. Effects of the support material addition on the hydrodynamic behavior of an anaerobic expanded granular sludge bed reactor. *Journal of Environmental Sciences*, 2016

POLPRASERT, C.; PARK, H. S. Effluent denitrification with anaerobic filters. *Water Research*, v.20, n.8, p.1015-1021, 1986.

POH, L. S., JIANG, X., ZHANG, Z., LIU, Y., NG, W. J., & ZHOU, Y. N₂O accumulation from denitrification under different temperatures. *Applied microbiology and biotechnology*, p.1-12, 2015.

PRADO, B.P. e NOVO, E. M. L. M.. "Análise espaço-temporal da relação do estado trófico do reservatório de Barra Bonita (SP) com o potencial poluidor da Bacia hidrográfica." São José dos Campos: *INPE*, 2006.

QUAFF, A. and GUHA, S. Evaluation of Mixing and Performance of Lab-Scale Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors Treating Domestic Wastewater. *J. Environ. Eng.*, v.137, n.5, p.322–331, 2011.

RAY, S., MOHANTY, A., MOHANTY, S. S., MISHRA, S., & CHAUDHURY, G. R. Removal of nitrate and COD from wastewater using denitrification process: kinetic, optimization, and statistical studies. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v.16, n.2, p.291-301, 2014.

REBOLEIRO-RIVAS, P., MARTÍN-PASCUAL, J., JUÁREZ-JIMÉNEZ, B., POYATOS, J. M., VÍLCHEZ-VARGAS, R., VLAEMINCK, S. E., RODELAS, B., & GONZÁLEZ-LÓPEZ, J. Nitrogen removal in a moving bed membrane bioreactor for municipal sewage treatment: Community differentiation in attached biofilm and suspended biomass. *Chemical Engineering Journal*, v.277, p. 209-218, 2015.

REN, T. T., MU, Y., NI, B. J., & YU, H. Q. Hydrodynamics of upflow anaerobic sludge blanket reactors. *AIChE Journal*, v.55, n.2, p.516-528, 2009.

RENUKA, R., MOHAN, S. M., & RAJ, S. A. Hydrodynamic behaviour and its effects on the treatment performance of panelled anaerobic baffle-cum filter reactor. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v.13, n.1, p.307-318, 2016.

RIPLEY, L. E., BOYLE, W. C., & CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, p.406-411, 1986.

ROBARGE, W. P., EDWARDS, A., & JOHNSON, B. Water and waste water analysis for nitrate via nitration of salicylic acid 1. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, v.14, n.12, p.1207-1215, 1983.

ROSA, A. P., CONESA, J. A., FULLANA, A., MELO, G. C. B., BORGES, J. M., & CHERNICHARO, C. A. L. Energy potential and alternative usages of biogas and sludge from UASB reactors: case study of the Laboreaux wastewater treatment plant. *Water Science and Technology*, v.73, n.7, p.1680-1690, 2016.

RUIZ, I., VEIGA, M. C., De SANTIAGO, P., & BLAZQUEZ, R. Treatment of slaughterhouse wastewater in a UASB reactor and an anaerobic filter. *Bioresource Technology*, v.60, n.3, p.251-258, 1997.

SALILING, W. J. B., WESTERMAN, P. W., & LOSORDO, T. M. Wood chips and wheat straw as alternative biofilter media for denitrification reactors treating aquaculture and other wastewaters with high nitrate concentrations. *Aquacultural Engineering*, v.37, n.3, p.222-233, 2007.

SANASA Campinas. Disponível em <<http://www.sanasa.com.br>>. Acesso em 16 mar. 2015.

SÁNCHEZ, E., MILÁN, Z., BORJA, R., WEILAND, P., & RODRIGUEZ, X. Piggery waste treatment by anaerobic digestion and nutrient removal by ionic exchange. *Resources, conservation and recycling*, v.15, n.3, p.235-244, 1995.

SANEPAR. Companhia de Saneamento do Paraná. Disponível em: http://educando.sanepar.com.br/ensino_fundamental/processo-de-tratamento-de-esgoto. Acesso em 16 mar. 2015.

SANTAELLA, S. T.; SILVA JR, F. C. G.; GADELHA, D. A. C.; COSTA, K. O.; AGUIAR, R.; ARTHAUD, I. D. B. Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus niger*. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.14, n.1, p.139-148, 2009.

SCHEEREN, M. B., KUNZ, A., STEINMETZ, R. L., & DRESSLER, V. L. O processo ANAMMOX como alternativa para tratamento de águas residuárias, contendo alta

concentração de nitrogênio. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.15, n.12, p.1289-1297, 2011.

SCHNEIDER, A. G., TOWNSEND-SMALL, A., & ROSSO, D. Impact of direct greenhouse gas emissions on the carbon footprint of water reclamation processes employing nitrification–denitrification. *Science of The Total Environment*, v.505, p.1166-1173, 2015

SHEN, Z., ZHOU, Y., HU, J., & WANG, J. Denitrification performance and microbial diversity in a packed-bed bioreactor using biodegradable polymer as carbon source and biofilm support. *Journal of hazardous materials*, v.250, p.431-438, 2013.

SHOW, K. Y., & TAY, J. H. Influence of support media on biomass growth and retention in anaerobic filters. *Water Research*, v.33, n.6, p.1471-1481, 1999

SILVA, J. C. P., TONETTI, A. L., LEONEL, L. P., & COSTA, A. (2015). Denitrification on upflow-anaerobic filter filled with coconut shells (*Cocos nucifera*). *Ecological Engineering*, v.82, p.474-479, 2015.

SINGH, K. S., VIRARAGHAVAN, T., & BHATTACHARYYA, D. Sludge blanket height and flow pattern in UASB reactors: Temperature effects. *Journal of Environmental Engineering*, 2006.

SØRENSEN, J., TIEDJE, J. M., & , R. B. Inhibition by sulfide of nitric and nitrous oxide reduction by denitrifying *Pseudomonas fluorescens*. *Applied and Environmental Microbiology*, v.39, n.1, p.105-108, 1980.

SOUZA, C. N. Tratamento primário de efluentes brutos de curtume quimicamente aprimorado por sedimentação. Dissertação de Mestrado. UFMS, Mato Grosso do Sul. 2007.

SOUZA, C. L., CHERNICHARO, C. A. L., & AQUINO, S. F. Quantification of dissolved methane in UASB reactors treating domestic wastewater under different operating conditions. *Water Science & Technology*, v.64, n.11, p.2259-2264, 2011.

SUN, H., ZHAO, H., BAI, B., CHEN, Y., YANG, Q., & PENG, Y. Advanced removal of organic and nitrogen from ammonium-rich landfill leachate using an anaerobic-aerobic system. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v.23, n.6, p.1047-1051, 2015.

TALLEC, G., GARNIER, J., & GOUSAILLES, M. Nitrogen removal in a wastewater treatment plant through biofilters: nitrous oxide emissions during nitrification and denitrification. *Bioprocess and biosystems engineering*, v.29, n.5-6, p.323-333, 2006.

TAY, J. H., & SHOW, K. Y. Media-induced hydraulic behavior and performance of upflow biofilters. *Journal of Environmental Engineering*, v.124, n.8, p.720-729, 1998.

TILCHE, A., BORTONE, G., FORNER, G., INDULTI, M., STANTE, L., & TESINI, O. Combination of anaerobic digestion and denitrification in a hybrid upflow anaerobic filter integrated in a nutrient removal treatment plant. *Water Science and Technology*, v.30, n.12, p.405-414, 1994.

TONETTI, A. L., CORAUCCI FILHO, B., BERTONCINI, E. I., OLIVEIRA, R. A., & STEFANUTTI, R. Avaliação de um sistema simplificado de tratamento de esgotos visando a utilização em áreas rurais. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.14, n.2, p.227-234, 2010.

TONETTI, A. L., CORAUCCI FILHO, B., GUIMARÃES, J. R., CRUZ, M. O. C., & NAKAMURA, M. S. Avaliação da partida e operação de filtros anaeróbios tendo bambu como material de recheio. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.16, n.1, p.11-16, 2011.

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

TORRES, P. Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários. 1992. 163 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento – EESC/USP, 1992.

USEPA. Manual nitrogen control. Washington. 1993.

USEPA. Nutrient Control Design Manual. EPA/600/R- 09/012. 2009.

USEPA. Development Document for the Proposed Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Meat and Poultry Products Industry Point Source Category (40 CFR 432). Office of Water Mail Code 4303 T. Washington, DC, 2002.

VICTORIA, JAR. *Filtro biológico aeróbio-anóxico para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores UASB*. 2006. 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). EESC/USP, São Carlos, 2006.

WANG, J.; LU, H.; CHEN, G. H.; LAU, G. N.; TSANG, W. L.; VAN LOOSDRECHT, M. C. A novel sulfate reduction, autotrophic denitrification, nitrification

integrated (SANI) process for saline wastewater treatment. *Water research*, v.43, n. 9, p.2363-2372, 2009.

WU, M. M., & HICKEY, R. F. Dynamic model for UASB reactor including reactor hydraulics, reaction, and diffusion. *Journal of environmental engineering*, v.123, n.3, p.244-252, 1997.

WUNDERLIN, P., MOHN, J., JOSS, A., EMMENEGGER, L., & SIEGRIST, H. Mechanisms of N_2O production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions. *Water research*, v.46, n.4, p.1027-1037, 2012

XIE, L., CHEN, J., WANG, R., & ZHOU, Q. Effect of carbon source and COD/NO_3^- -N ratio on anaerobic simultaneous denitrification and methanogenesis for high-strength wastewater treatment. *Journal of bioscience and bioengineering*, v.113, n.6, p.759-764, 2012.

YOSHINARI, T., HYNES, R., & KNOWLES, R. Acetylene inhibition of nitrous oxide reduction and measurement of denitrification and nitrogen fixation in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, v.9, n.3, p177-183, 1977.

ZENG, R. J., LEMAIRE, R., YUAN, Z., & KELLER, J. Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal in a lab-scale sequencing batch reactor. *Biotechnology and bioengineering*, v.84, n.2, p.170-178, 2003.

ZENG, Y., MU, S. J., LOU, S. J., TARTAKOVSKY, B., GUIOT, S. R., & WU, P. Hydraulic modeling and axial dispersion analysis of UASB reactor. *Biochemical Engineering Journal*, v.25, n.2, p.113-123, 2005

ZHAO, L., GUO, J., LIAN, J., GUO, Y., YUE, L., GOU, C., ZHANG, C. & Liu, X. Study of the dynamics and material transformation characteristics of nitrite denitrification in UASB. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, v.29, n.5, p.907-914, 2015.

ZHENG, M. X., WANG, K. J., ZUO, J. E., YAN, Z., FANG, H., & YU, J. W. Flow pattern analysis of a full-scale expanded granular sludge bed-type reactor under different organic loading rates. *Bioresource technology*, v.107, p.33-40, 2012.

ZUMFT, W. G. Cell biology and molecular basis of denitrification. *Microbiology and molecular biology reviews*, v.61, n.4, p.533-616, 1997.