



XI SILUBESA

Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

II-136 – REMOÇÃO DE NITROGÊNIO EM UM REATOR RADIAL AERÓBIO-ANÓXICO DE LEITO FIXO UTILIZADO NO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE ANAERÓBIO

Ajadir Fazolo⁽¹⁾

Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestrado e Doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professor do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE – Campus de Cascavel.

Eugenio Foresti⁽²⁾

Engenheiro Civil pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Mestrado e Doutorado em Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP. Professor Titular do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos.

Marcelo Zaiat⁽³⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de São Carlos. Mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos. Doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professor do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos.

Endereço⁽¹⁾: Rua Universitária, 2069 – Jardim Universitário - Cascavel - PR - CEP: 85814-110 - Brasil - Tel: (45) 220-3154



a.fazolo@uol.com.br

RESUMO

Este trabalho apresenta uma avaliação do processo de remoção de nitrogênio em um reator com escoamento radial de leito fixo, em escala de bancada, contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano e alimentado com efluente de um reator anaeróbico horizontal de leito fixo, utilizado no tratamento de esgoto sanitário. A conversão de nitrogênio, nos ensaios em batelada, seguiu modelo de reações em série de primeira ordem, com valores das constantes cinéticas k_1 e k_2 iguais a $0,25 \text{ h}^{-1}$ e $6,62 \text{ h}^{-1}$, respectivamente. Para os ensaios com alimentação contínua, observou-se que a eficiência de conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato foi sensível às variações do tempo de detenção hidráulica e da vazão de ar. Foi possível promover a nitrificação e desnitrificação no reator com escoamento radial e leito fixo, com tempos de detenção hidráulica de 3,3 horas na zona aeróbia e 2,7 horas na zona anóxica, e adição de etanol como fonte externa de carbono. O efluente final apresentou valor médio da DQO de amostras filtradas de $52 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$, e concentrações de $2,0 \text{ mgN.L}^{-1}$, $1,24 \text{ mgN.L}^{-1}$ e $3,46 \text{ mgN.L}^{-1}$, respectivamente para nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato.

PALAVRAS-CHAVE: Nitrificação, Desnitrificação, Reator de Leito Fixo, Pós-tratamento, Transferência de Massa.

INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento do processo anaeróbico, nas últimas décadas, vem provocando mudanças profundas na concepção dos sistemas de tratamento de águas residuárias. A combinação de reatores anaeróbios seguidos de unidades

de pós-tratamento aeróbios pode produzir efluentes que atendem aos padrões ambientais estabelecidos pela legislação brasileira, com menor consumo de energia elétrica, unidades mais compactas e menor produção de lodo em excesso quando comparados com os sistemas unicamente aeróbios convencionais.

No Brasil, várias alternativas de pós-tratamento foram pesquisadas e testadas no âmbito do Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB), destacando-se a disposição no solo, os reatores aeróbios, o tratamento físico-químico, as lagoas de estabilização, entre outros (CHERNICHARO et al., 2001a; e CHERNICHARO, 2001b). Quando se deseja a remoção de nitrogênio, os reatores aeróbios têm sido preferidos, e a utilização de sistemas com biomassa imobilizada pode permitir a implantação de unidades mais compactas e sem a necessidade de sistemas de recirculação e separação. Entretanto, nos reatores de biofilme fixo, aplicados ao tratamento de esgotos, a falta de mecanismos efetivos para controle da espessura do biofilme pode contribuir para o aumento das resistências à transferência de massa e a obstrução do leito.

Neste trabalho, pesquisou-se a remoção de nitrogênio em um reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo, mantido parcialmente aerado, que recebia esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio horizontal de leito fixo, ambos contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano. Na primeira etapa, buscou-se determinar os parâmetros cinéticos da nitrificação, em ensaios em batelada, variando-se a vazão de ar. Na etapa seguinte, procurou-se determinar a melhor condição operacional que proporcionasse uma conversão aceitável do nitrogênio amoniacal a nitrato, com o sistema sendo operado continuamente e, em seguida, por meio da introdução de uma fonte externa de carbono, promover a remoção de nitrogênio em um único reator.

MATERIAL E MÉTODOS

Descrição das unidades: A investigação experimental foi realizada em um reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo desenvolvido por VIEIRA et al. (2003), alimentado com esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (ZAIAT et al. 2000). O reator radial foi construído em PVC, com capacidade útil de 13,2 litros, ocupando o líquido um volume de 10,5 litros, e tendo altura útil de 19,5 cm e diâmetro de 29,2 cm. Internamente, o reator era dividido em cinco cilindros concêntricos com diâmetros de 7 cm, 11 cm, 19 cm, 23 cm, formados por telas de aço inox (Figura 1). A zona aerada totalizava um volume útil de líquido de 5,8 litros, sendo formada pela câmara de aeração, constituída pelo anel externo próximo a parede onde ocorria a injeção do ar por meio de 10 pedras porosas, e o segundo compartimento contendo espuma para imobilização dos microrganismos.

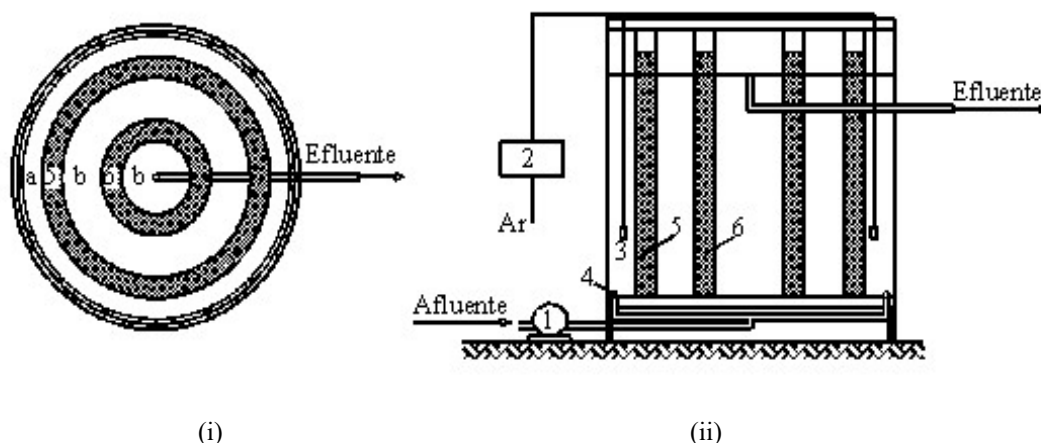


Figura 1 - Esquema do reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo (i)- Vista superior dos anéis concêntricos (a) câmara de aeração (zona aeróbia) (b) zona anóxica (ii) Vista lateral (1) bomba de diafragma, (2) medidor de vazão de ar, (3) pedras porosas difusoras de ar, (4) entrada de esgoto, (5) anel contendo biomassa imobilizada aeróbia (6) anel contendo biomassa imobilizada anóxica.

Funcionamento das unidades: O esgoto sanitário era captado em um interceptor e encaminhado para uma caixa de cimento amianto, de onde alimentava o reator anaeróbio horizontal de leito fixo e, em seguida, o reator aeróbio-anóxico radial de leito fixo. A entrada do esgoto no reator radial era pelo fundo, com distribuição feita por meio de canalização perfurada localizada próximo à parede da unidade. Após passagem pelos compartimentos contendo espuma com biomassa imobilizada, o efluente era coletado no topo da região central. O reator era mantido parcialmente aerado pela introdução de ar no anel próximo a parede sendo a vazão controlada por meio de placa com orifício calibrada na faixa de 2 a 15 l.min⁻¹.

Fases experimentais: Na primeira etapa o reator foi operado em batelada, sendo os dados experimentais de conversão do nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato ajustados ao modelo de reações em série de primeira ordem, com apenas um intermediário, conforme mecanismo descrito por LEVENSPIEL (1999) como:



Por meio de balanço de massa em sistema em batelada, o modelo integrado resulta nas eq. (2), (3) e (4):

$$[N - \text{amon}] = [N - \text{amon}]_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad \text{equação (2)}$$

$$[N - \text{NO}_2] = [N - \text{amon}]_0 \cdot k_1 \left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right) \quad \text{equação (3)}$$

$$[N - \text{NO}_3] = [N - \text{amon}]_0 \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad \text{equação (4)}$$

Nesta fase, a temperatura foi mantida em $22,7 \pm 0,2^\circ\text{C}$ por meio da recirculação de água em banho-maria termostatizado.

Os ensaios foram realizados por um período de seis horas, com coleta de amostras a cada hora, para vazões de ar variando na faixa de 2 l.min^{-1} a 15 l.min^{-1} .

Na etapa seguinte, com o sistema operando de forma contínua, buscou-se a melhor condição operacional para a nitrificação, por meio da fixação inicial da vazão de ar (Q_{ar}) em 12 l.min^{-1} e a variação do tempo de detenção hidráulica (TDH= 7 h, 6 h e 5 h) e, em seguida, adotou-se o TDH em 6 h e variou-se a vazão de ar em 12 l.min^{-1} , 10 l.min^{-1} e 8 l.min^{-1} .

Por meio de balanço de massa no reator radial, considerando-se o regime estacionário, foi possível estimar as constantes cinéticas aparentes para a nitrificação (k_1) e nitratação (k_2) para reações em série, em cada condição operacional, conforme as expressões (5), (6) e (7):

$$k_1 = \frac{[N - \text{amon}]_0 - [N - \text{amon}]_f}{\text{TDH} \times [N - \text{amon}]_f} \quad \text{equação (5)}$$

$$k_2 = \frac{[N - \text{NO}_3]_f}{\text{TDH} \times [N - \text{NO}_2]_f} \quad \text{equação (6)}$$

$$[N - \text{NO}_2]_f = \frac{k_1 [N - \text{amon}]_f}{\left(\frac{1}{\text{TDH}} \right) + k_2} \quad \text{equação (7)}$$

Na fase final, adicionou-se uma fonte de carbono exógena (etanol) no anel intermediário, a fim de promover a nitrificação e a desnitrificação no reator radial aeróbio-anóxico operado continuamente.

Metodologias empregadas: As metodologias utilizadas para oxigênio dissolvido, pH, DQO, N-amoniaco, N-nitrato, N-nitrito, NTK e alcalinidade foram as descritas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (APHA) 1998.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio em batelada: Os valores iniciais de nitrogênio amoniacal variaram de 46 a 62 mgN.l^{-1} , com valor médio de $48 \pm 6 \text{ mgN.l}^{-1}$ enquanto ao final dos experimentos, observaram-se valores entre 2 e 17 mgN.l^{-1} , com média de $9 \pm 4 \text{ mgN.l}^{-1}$. Verifica-se que, mesmo após um período de 6 horas, parcela significativa de N-amoniaco não foi convertida a nitrito e nitrato.

O ajuste para o modelo cinético de reações em série de primeira ordem, descrito em LEVENSPIEL (1999), equações

(2), (3) e (4) apresentou valores médios de $0,00419 \pm 0,00095 \text{ min}^{-1}$ ($0,25 \pm 0,06 \text{ h}^{-1}$) e $0,1104 \pm 0,01105 \text{ min}^{-1}$ ($6,62 \pm 0,66 \text{ h}^{-1}$) para k_1 e k_2 , respectivamente, indicando que a conversão do nitrogênio amoniacal a nitrito é a etapa limitante do processo. A constante cinética da primeira etapa ($[\text{N} - \text{amon}] \xrightarrow{k_1} [\text{N} - \text{NO}_2^-]$) foi cerca de 25 vezes menor que a constante referente à conversão de nitrito a nitrato. Curvas típicas de ajustes ao modelo são apresentadas na Figura 2.

Os valores iniciais da DQO de amostras filtradas variaram de 77 a $114 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$, com média de $97 \pm 12 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$. A DQO residual oscilou entre 39 e $68 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$, com valor médio de $54 \pm 8 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$, constituindo-se de uma fração de difícil degradação. Possivelmente, os baixos teores de matéria orgânica tiveram pouca influência na cinética de nitrificação.

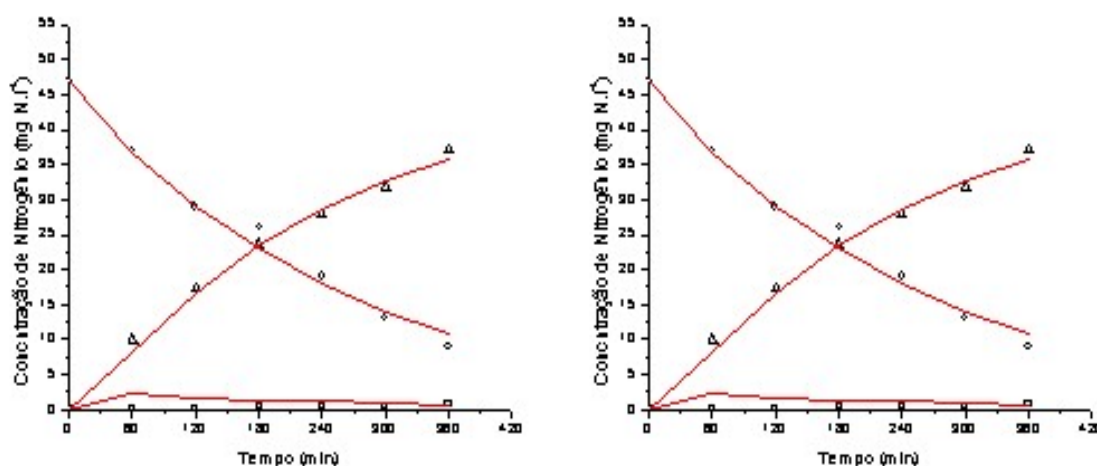


Figura 2- Dados experimentais da variação da concentração de N-amoniacal (?), N-nitrito (?) e N-nitrato (?) e curvas de ajuste considerando-se o modelo cinético de reações em série de primeira ordem (—), eq.(2), (3) e (4).

Ensaio em operação contínua: Na Figura 3 é apresentada a variação temporal das concentrações de nitrogênio amoniacal e N-nitrato, no afluente e efluente, para diferentes condições experimentais. Após o 124º dia, com a introdução de etanol, observou-se a remoção no nitrato por desnitrificação. Nota-se que a performance do processo de nitrificação foi substancialmente afetado pelas condições operacionais. Possivelmente, a redução do tempo de detenção hidráulica pode ter aumentado a concentração de matéria orgânica e o teor de substâncias inibidoras, tais como o sulfeto, enquanto que a redução na vazão de ar, pode ter aumentado a resistência a transferência de oxigênio do meio líquido até as células consumidoras, uma vez que a concentração de OD se manteve sempre acima de $5 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$, e a alcalinidade também não foi limitante.

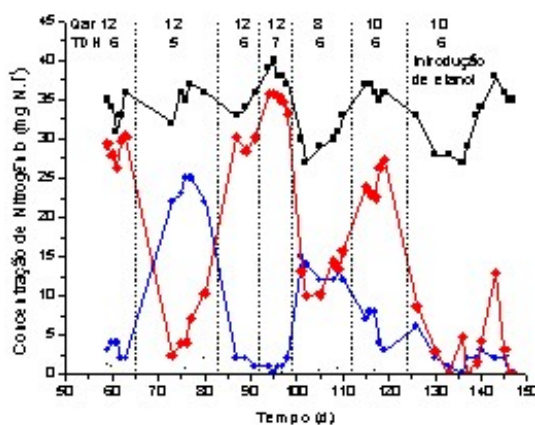


Figura 3- Variação temporal da concentração de N-amoniacal no afluente ao reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo (?), e N-amoniacal (?) e N-nitrato (?) no efluente do sistema, para diversas condições operacionais.

Para o nitrogênio amoniacal, a concentração afluente ao reator radial variou entre 30 e $35 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$, enquanto que no efluente, para tempo de detenção hidráulica de 6 h e vazões de ar de $12 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, $10 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ e $08 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, os valores médios foram de $2 \pm 1 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$, $6 \pm 2 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$ e $13 \pm 1 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$. Observou-se que, devido à ausência de oxigênio dissolvido nos anéis centrais do reator aeróbio-anóxico com escoamento radial, as concentrações de

nitrogênio, nesses compartimentos, foram praticamente as mesmas que as verificadas no efluente, com valores encontrados no anel intermediário de $2 \pm 1 \text{ mgN-NH}_4^{+} \cdot \text{l}^{-1}$, $6 \pm 2 \text{ mgN-NH}_4^{+} \cdot \text{l}^{-1}$ e $14 \pm 2 \text{ mgN-NH}_4^{+} \cdot \text{l}^{-1}$, resultando em eficiências de conversão de 94%, 82% e 53%, respectivamente. O mesmo comportamento foi verificado para as fases operacionais com vazão de ar constante ($10 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$) e TDH totais de 5 h, 6 h e 7 h.

As eficiências médias de conversão são apresentadas na Figura 4, chegando a 97% para Qar de 12 e TDH de 7 horas, e reduzida para 34 % quando o TDH adotado foi de 5 horas (2,8 h na zona aerada).

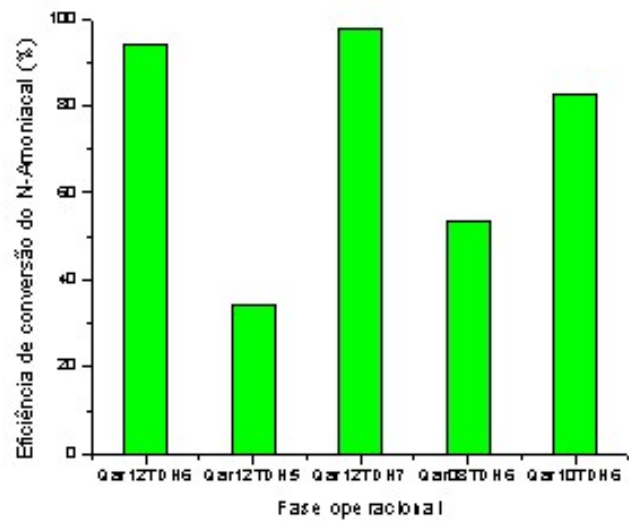


Figura 4- Eficiências observadas de conversão do N-amóniacal, para as diferentes etapas operacionais.

Dessa forma, considerou-se os tempos de detenção hidráulica, efetivamente utilizado para a etapa de nitrificação, iguais a 2,8 h, 3,3 h e 3,9 h, correspondentes aos TDH totais no reator de 5 h, 6 h e 7 h, respectivamente.

Na Tabela 1 são apresentados os valores médios e os respectivos desvios-padrão para as diferentes formas de nitrogênio no afluente e no anel intermediário nas diversas fases operacionais.

Tabela 1 - Estatística descritiva para o nitrogênio ($\text{mgN} \cdot \text{l}^{-1}$), considerando-se diferentes condições operacionais no reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo.

Fase	Descrição	N- amóniacal Afluente	N-amóniacal Anel intermed.	N-nitrito Anel intermed.	N-nitrato Anel intermed.
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 2,8 h	Média ± DP	35 ± 2	23 ± 2	1,50 ± 0,50	5,39 ± 3,14
	Nº amostras	05	05	05	05
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 3,3 h	Média ± DP	34 ± 2	2 ± 1	1,01 ± 0,25	28,66 ± 1,81
	Nº amostras	08	08	08	08
Qar=12 l.min ⁻¹ TDH= 3,9 h	Média ± DP	39 ± 1	1 ± 1	0,51 ± 0,07	34,69 ± 1,32
	Nº amostras	05	05	05	05
Qar=08 l.min ⁻¹ TDH= 3,3 h	Média ± DP	30 ± 2	14 ± 2	0,53 ± 0,10	12,70 ± 1,85
	Nº amostras	06	06	06	06
Qar=10 l.min ⁻¹ TDH= 3,3 h	Média ± DP	35 ± 1	6 ± 2	0,54 ± 0,08	25,17 ± 2,64
	Nº amostras	05	05	05	05

Comparando-se com os resultados obtidos nos ensaios em batelada, constata-se que, de modo geral, a conversão de N-

amoniacal foi mais eficiente, mesmo para tempos de detenção hidráulica inferiores.

A influência das condições operacionais nas constantes cinéticas aparentes de primeira ordem para a nitratação (k_1) e nitratação (k_2), foi avaliada por meio das equações (5) e (6). Os dados estimados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Estimativa dos valores de k_1 e k_2 para as diferentes vazões de ar e tempos de detenção hidráulica na zona aerada.

TDH (h)	Qar (l.min ⁻¹)	k ₁ (h ⁻¹)	k ₂ (h ⁻¹)	k ₂ /k ₁
2,8	12	0,19	1,35	7,13
3,3	12	4,83	8,70	1,80
3,9	12	9,83	17,74	1,80
3,3	10	1,46	13,78	9,45
3,3	08	0,34	7,47	21,66

Observa-se, na Figura 5(a), que a relação entre k_2 e k_1 foi reduzida à medida que a vazão de ar aumentou, podendo-se inferir que a etapa de conversão do N-amoniacal a nitrito é a mais afetada em vazões mais baixas, provavelmente pela resistência a transferência de massa. Na Figura 5(b), verifica-se que, para o tempo de detenção hidráulica de 2,8 h, a razão entre k_2 e k_1 foi mais elevada, e para TDH maiores, manteve-se praticamente constante, na faixa de 1,80, condição em que praticamente todo o nitrogênio amoniacal foi transformado em nitrato.

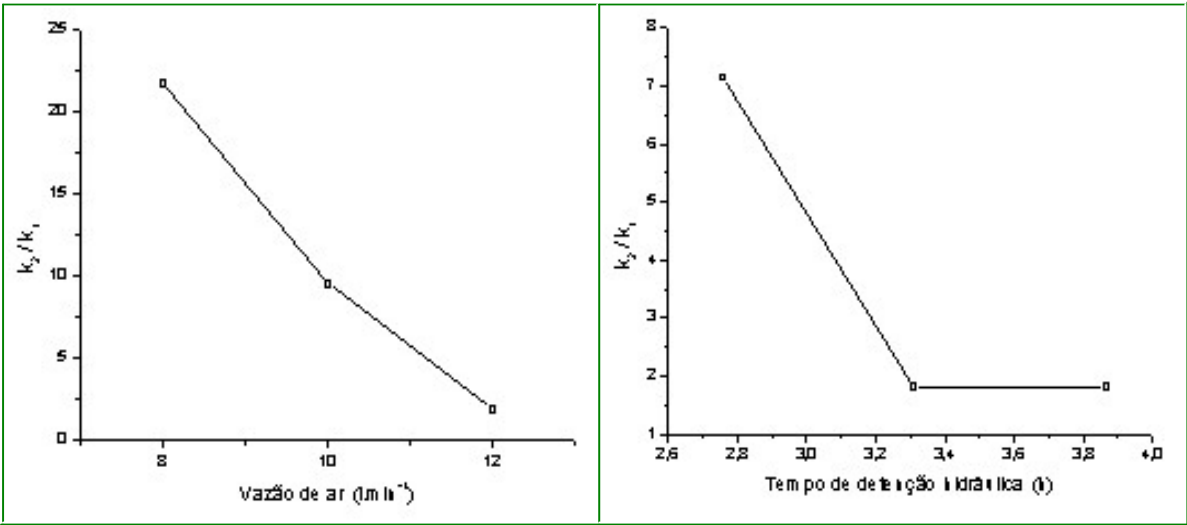


Figura - (a) Variação da relação k_2/k_1 com a vazão de ar; (b) variação da relação k_2/k_1 com o tempo de detenção hidráulica na zona aerada.

Entre outros fatores que podem ter contribuído para a redução no valor das constantes cinéticas, estão a competição com organismos heterotróficos e a presença de substâncias inibidoras, tais como sulfetos, principalmente nos primeiros instantes dos ensaios. Experimentos realizados por AESOY et al. (1998) demonstraram que a presença de sulfetos e de matéria orgânica (menos de 215 mgO₂.l⁻¹), em esgoto sanitário séptico pode reduzir a capacidade de nitrificação em um sistema de biofilme de 30 a 40%, em comparação com esgoto anóxico, obtido pela adição de nitrato. Os autores inferiram que concentrações de sulfeto da ordem de 0,5 mg.l⁻¹ tiveram efeito negativo considerável na cinética de nitrificação. CYBIS et al. (2003) verificaram, em ensaios em batelada, reduções nas velocidades de consumo de oxigênio pelos organismos aeróbios com o aumento da concentração de sulfeto em efluente pré-tratado anaerobiamente.

Na última etapa experimental, adotou-se a vazão de ar de 10 l.min⁻¹ e TDH total de 6 h (3,3 h na zona aerada), como a condição que atende ao padrão ambiental de lançamento do N-amoniacal, e com a adição de uma fonte externa de carbono (etanol na relação DQO/N de 3,73) nos anéis centrais do reator radial, foi possível promover a desnitrificação.

Para essa condição operacional, o reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo foi mantido por um período de 21 dias (11 amostras), com concentração média afluente ao reator radial de N-amoniaco de $32 \pm 4 \text{ mgN.l}^{-1}$, obtendo-se, no efluente, concentrações de $2 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}$, $1,24 \text{ mg N-NO}_2^-.\text{l}^{-1}$ e $3,46 \text{ mg N-NO}_3^-.\text{l}^{-1}$.

A matéria orgânica, medida como DQO em amostras filtradas, apresentou valor médio de $100 \pm 24 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$ no afluente do reator aeróbio-anóxico com escoamento radial e valor médio de $52 \pm 14 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$ no efluente.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho permitem concluir que:

- possivelmente, as resistências à transferência de massa e a presença de substâncias inibidoras, tais como sulfetos, interferiram na conversão do N-amoniaco, uma vez que a concentração de oxigênio dissolvido e a alcalinidade não foram limitantes no meio líquido. Esses efeitos foram mais pronunciados nos ensaios em batelada, quando comparados com a operação contínua;

- no reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo, a melhor condição operacional que atende ao padrão de lançamento, de 5 mgN.l^{-1} para o N-amoniaco e $50 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$ para DQO, foi o tempo de detenção hidráulica total de 6 horas e a vazão de ar de 10 l.min^{-1} ;

- foi possível promover a nitrificação e a desnitrificação em um único reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo que recebia esgoto pré-tratado anaerobiamente, mediante adição suplementar de uma fonte de carbono (etanol);

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AESOY, A.; ODEGAARD, H.; BENTZEN, G. (1998). The effect of sulphide and organic matter on the nitrification activity in a biofilm process. *Water Science & Technology*, v.37, n. 1, p. 115 - 122.
2. AWWA/APHA/WEF (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20^o ed. Washington, DC, USA.
3. CHERNICHARO, C. A. L.; van HAANDEL, A. C.; FORESTI, E.; CYBIS, L. F. (2001a) Introdução. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coordenador). *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. Belo Horizonte. MG.
4. CHERNICHARO, C.A.L.(2001b).Coordenador. *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios- Coletânea de trabalhos técnicos*. Vol.2. PROSAB.220p. Belo Horizonte.
5. CYBIS, L.F.; PICKBRENNER, K.; ARIMA, G.A. (2003). Inibição de processo aeróbio por sulfetos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22^o. Joinville, SC. *Anais*. Rio de Janeiro, ABES.
6. LEVENSPIEL, O. (1999). *Chemical reaction engineering*: 3^a ed. John Wiley & Sons.
7. VIEIRA, L. T., FAZOLO, A., ZAIAT M., FORESTI E. (2003). Integrated horizontal-flow anaerobic and radial-flow aerobic reactors for the removal of organic matter and nitrogen from domestic sewage. *Environmental Technology*. , v.24, n.01, p.51 - 58.
8. ZAIAT, M.; PASSIG, F.H.; FORESTI, E. (2000). A mathematical model and criteria for designing horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactors for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, v. 71, n. 3, p. 235-243.