

OBTENÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSIVIDADE DA AMÔNIA EM BIOFILME ADERIDO A ESPUMA DE POLIURETANO APLICADO À NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS

Mario Berni De Marque^{1*}, Bruno Garcia Silva², Eugênio Foresti³

^{1*}Graduando em Engenharia Ambiental, EESC/USP, ²Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento, EESC/USP, ³Professor do Departamento de Hidráulica e Saneamento, EESC/USP

¹mariodmarque@gmail.com, ²b.garciasilva@gmail.com, ³eforesti@sc.usp.br

Resumo

O tratamento de água residual tem como principal objetivo remover os compostos orgânicos e nutrientes. Uma forma de realizar tal processo é com reator anaeróbico de manta de lodo que possui significativa remoção de matéria orgânica, entretanto, com baixa eficiência de remoção de macronutrientes, como nitrogênio. A remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes de reatores anaeróbicos pode ser realizada em unidades que promovem o processo de nitrificação e a desnitrificação simultâneas, como os reatores de leito fixo. Apesar de essencial para o estabelecimento desse processo, o transporte de massa dos diferentes substratos através do biofilme é pouco pesquisado. Com o objetivo de estudar esse fenômeno, foram operadas três células de fluxo, com meio suporte de espuma de poliuretano de 2, 5 e 10 mm que fraciona a célula em zona aerada da não-aerada, gerando contra-difusão dos compostos envolvidos. Durante o período de operação, foi possível observar médias de eficiências nas remoções de matéria orgânica e amônia de 73, 68 e 57% e 66, 54 e 34%, respectivamente, nas células de fluxo 2, 5 e 10. Também notou-se queda do valor da difusividade efetiva da amônia ao longo do tempo de operação, fato atribuído à colmatação dos poros pelo crescimento bacteriano.

Palavras-Chave: Nitrogênio. Nitrificação e desnitrificação simultânea. Contra-difusão.

Abstract

The main purpose of wastewater treatment is to remove organic compounds and nutrients.

One way to carry out such a process is with an anaerobic sludge blanket reactor that has significant removal of organic matter, however, with low efficiency in removing macronutrients, such as nitrogen. The removal of ammoniacal nitrogen from effluents from anaerobic reactors can be carried out in units that promote the simultaneous nitrification and denitrification process, such as fixed bed reactors. Although essential for the establishment of this process, the mass transport of different substrates through biofilm is little researched. In order to study this phenomenon, three flow cells were operated, with a 2, 5 and 10 mm polyurethane foam support medium that fractionates the cell in the aerated area of the non-aerated area, generating counter-diffusion of the compounds involved. During the operating period, it was possible to observe average efficiencies in the removal of organic matter and ammonia of 73, 68 and 57% and 66, 54 and 34%, respectively, in flow cells 2, 5 and 10. It was also noted drop in the value of the effective diffusivity of ammonia over the time of operation, a fact attributed to the clogging of pores by bacterial growth.

Keywords: Nitrogen. Simultaneous nitrification and denitrification. Counter-diffusion.

1 Introdução

O Saneamento básico é um dos direitos fundamentais a todo cidadão para garantir a saúde e o bem estar da população (FEDERAL, 1988), além de proteger o meio ambiente dos impactos atrelados ao modo de organização social, no que tange o uso urbano da água (METCALF; EDDY, 2015). Deste modo, vê-se a necessidade de tratar o efluente doméstico gerado, garantindo tal direito à população e o respeito à natureza.

O tratamento do esgoto doméstico consiste na remoção de poluentes (compostos orgânicos, inorgânicos, nutrientes, etc) de forma a adequar o lançamento a uma qualidade desejada ou ao padrão vigente associado ao nível de tratamento que deseja atingir relacionado ao impacto ambiental ao corpo receptor (VON SPERLING, 1996). Assim, uma das diversas, melhores, tecnologias para promover o tratamento é com reator anaeróbio de manta de lodo de fluxo ascendente (Upflow Anaerobic Sludge Blanket / UASB) (STAZI; TOMEI, 2018) com vantagens na considerável remoção de matéria orgânica, baixa produção de lodo e com geração de biogás (JORDÃO; PESSÔA, 1975). Contudo, neste tratamento não há remoção de nutrientes como nitrogênio, necessitando haver um pós-tratamento (Chernicharo, 2006).

Uma das alternativas de remoção de nitrogênio, na forma de amônia, é via nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS). Neste processo, a nitrificação e a desnitrificação ocorre uma única unidade, onde, na nitrificação, a amônia (NH_4^+) é oxidada a nitrito (NO_2^-) e, em seguida, a nitrato (NO_3^-) e, na desnitrificação, reduz o nitrato a gás nitrogênio (N_2) (METCALF; EDDY. 2015). Os compostos orgânicos e amônia são doadores de elétrons e o oxigênio, nitrito e nitrato são os receptores nas reações bioquímicas dos microrganismos anóxicos e aeróbios (CANTO et al, 2008; CIUDAD, 2007; MA et al, 2008; MÜNCH, LANT, KELLER, 1996).

Em unidades de tratamento, têm sido utilizados meios suporte para imobilização da biomassa, pois aumenta o tempo de retenção celular, promovendo melhores eficiências no tratamento com baixo tempo de detenção hidráulico (TDH) (VARESCHE et al, 1997). A espuma de poliuretano é utilizada em diversos estudos para fixação da biomassa por possui grau de porosidade adequado e baixo valor econômico (ZAIAT; CABRAL; FORESTI, 1996), além de, neste caso, permitir a coexistência de comunidades aeróbias e anóxicas no biofilme formado. Por se tratar de um sistema de biofilme, o transporte de massa é, por muitas vezes, limitante para o processo (CHARACKLIS; TURAKHIA; ZELVER, 1990a), necessitando de pesquisas que estudam a difusão dos compostos e nutrientes envolvidos na NDS (amônia, nitrito, nitrato, oxigênio, matéria orgânica, alcalinidade) no biofilme aderido ao meio suporte, a fim de aperfeiçoar a modulação de biorreatores (GUIMERA et al., 2016). Com isso, o presente estudo busca obter o valor do coeficiente de difusividade da amônia no biofilme de NDS aderido à espuma de poliuretano, a fim de progredir com os conhecimentos na área de tratamento de efluentes e remoção de nitrogênio em conjunto com pesquisas realizadas na mesma área (KINH et al, 2017; KINH et al, 2017 (2) ; NERENBERG, 2016; TEREDA et al, 2006; MATSUMOTO, TEREDA, TSUNEDA, 2007; WANG et al, 2009).

2 Metodologia

Foi utilizado, como aparato experimental específico, 3 células de fluxo (figura 1) com volume útil de 360 mL contendo espuma de poliuretano com espessuras de 2, 5 e 10 mm a qual divide horizontalmente as células de fluxo, compartimentando a parte inferior da parte superior a qual será aerada por pedras porosas utilizando um compressor de ar.

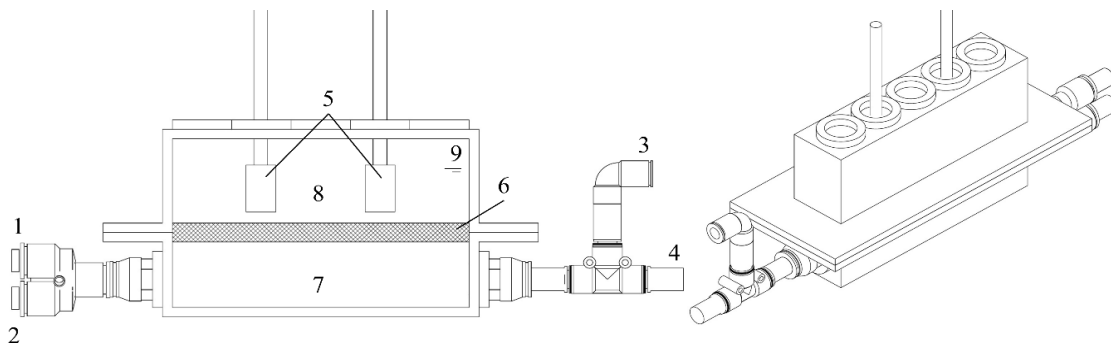


Figura 1: Célula de fluxo. 1 Afluente, 2 Entrada da recirculação, 3 Efluente, 4 Saída da recirculação, 5 Pedras porosas, 6 Espuma de poliuretano, 7 Compartimento inferior 8 Compartimento superior. 9 Nível de água.

As células de fluxo foram inoculadas segundo a metodologia utilizada por Santos et al. (2014), com uma mistura de lodo biológico anaeróbico da estação de tratamento de águas residuárias da Avícola Dacar e lodo proveniente de um sistema de lodos ativados com atividade nitrificante, da estação de tratamento de águas residuárias da Fábrica de Motores da Volkswagen (São Carlos/SP). O lodo foi inserido no reator por 24 horas e, após este período, o excesso foi removido permanecendo apenas o lodo fixo na espuma.

Durante a operação das células de fluxo, a alimentação foi realizada com água residuária sintética, simulando efluente de UASB, com acetato de sódio, como fonte de doador de elétrons (200 mg O₂.L⁻¹, como DQO), cloreto de amônia, como fonte de nitrogênio (40 mgN.L⁻¹), bicarbonato de sódio, para garantir a alcalinidade (300 mgCaCO₃.L⁻¹) e soluções de macro e micronutrientes (TORRES, 1992). Os parâmetros analisados foram: Demanda Química de Oxigênio (DQO) (colorimétrico), pH (potenciométrico), Oxigênio Dissolvido (OD) (Luminescência, Sonda HACH LDO 101), nitrogênio amoniacal (colorimétrico), nitrito (colorimétrico) e nitrato (análise por UV), seguindo a metodologia APHA (2005), do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

Para obter o valor da difusividade efetiva da amônia, foi realizado experimentos ao longo do tempo de operação, nas 3 células de fluxo, para avaliar como a espessura da espuma e o crescimento bacteriano pode interferir no processo de difusão da amônia. Os experimentos constituíram em quantificar a passagem da amônia para o compartimento superior, através da espuma de poliuretano com o biofilme aderido. O coeficiente de difusividade efetiva é determinado a partir da solução das equações de transporte de massa no biofilme com o

auxílio do software AQUASIM (REICHERT, 1994)

3 Resultados e Discussão

As células de fluxo foram monitoradas durante 234 dias, realizando análises semanais do afluente, efluente e do compartimento superior. Durante os primeiros 56 dias, a alimentação foi feita sem a adição do acetato de sódio, como fonte de matéria orgânica, para promover o crescimento da comunidade bacteriana nitrificante autotrófica. Após alta eficiência da transformação de nitrogênio amoniacal em nitrato, foi adicionado à alimentação a fonte de carbono com intuito de promover a desnitrificação heterotrófica, do nitrato a gás nitrogênio. A eficiência de remoção de amônia e DQO durante a operação está representada na tabela 1

Tabela 1: Eficiência de remoção de amônia e DQO nas célula de fluxo (CF) pelo tempo

Dias de operação	Remoção de amônia (%)			Remoção de DQO (%)		
	CF 2	CF 5	CF 10	CF 2	CF 5	CF 10
0 - 56	90,9	72,6	50,6	-	-	-
57 - 119	77,0	62,5	43,1	84,5	76,2	62,4
120 - 178	46,6	43,0	23,2	60,7	62,0	49,0
178 - 234	36,0	19,9	21,6	61,9	53,5	56,4

Com as análises antes da adição de acetato de sódio (0 a 56 dias), foi possível observar que a célula de fluxo com espuma de 2 mm obteve a maior taxa de nitrificação. Tal fato pode ser atribuído pela melhor fixação da comunidade bacteriana nitrificante no meio suporte por encontrar menor resistência à transferência de massa da amônia ao compartimento aerado. Em seguida, após a adição do acetato de sódio como fonte de matéria orgânica, foi possível observar queda da remoção de amônia e DQO ao longo do tempo e nas 3 células de fluxo. Concomitantemente às análises, foram realizados os Experimentos para obter o coeficiente de difusividade efetivo da amônia no biofilme e observar a disparidade entre as espessuras de espuma e ao longo do tempo de operação das células de fluxo, representados na tabela 2.

Tabela 2: Valores dos coeficientes de difusividade efetivo da amônia

Tempo de operação	Fator de difusividade		
	R 2	R 5	R 10
51	22,04±1,36	17,22±0,76	22,00±2,91

86	1,29±0,05	1,89±0,08	2,46±0,13
113	0,79±0,02	1,04±0,05	1,58±0,06
148	0,29±0,01	1,68±0,08	4,07±0,39
174	0,67±0,02	2,68±0,18	3,51±0,32
233	0,45±0,01	0,77±0,05	1,69±0,14

Os valores obtidos nos experimentos demonstraram grande queda da difusividade efetiva da amônia no biofilme ao longo do tempo de operação nas células de fluxo.

Atrelando os fatos, a diminuição da difusividade da amônia no biofilme explica a queda de remoção dos compostos, pois o crescimento bacteriano no meio suporte preenche os poros da espuma, colmatando-a e aumentando a resistência ao transporte de massa entre os compartimentos anóxico e aeróbio, limitando o processo de nitrificação e desnitrificação simultânea.

4 Conclusão

Com este trabalho, foi possível estudar e entender os processos de transporte de massa envolvidos na NDS, bem como sua aplicação em biorreatores para remoção de matéria orgânica e compostos nitrogenados.

Durante o tempo de operação, observou-se que a espuma de 2 mm apresentou melhores resultados para eficiência de remoção dos compostos, em seguida a espuma de 5mm e, por fim, a de 10 mm. Entretanto, notou-se queda na remoção de nitrogênio amoniacal e DQO em conjunto com a diminuição do fator de difusividade efetivo da amônia ao longo do tempo de operação em todas células de fluxo. Com isso, conclui-se que houve maior resistência à transferência de massa por difusão da amônia no biofilme devido à colmatação dos poros da espuma pelo crescimento bacteriano, dificultando assim o transporte de massa, não apenas da amônia, mas também de todos os substratos envolvidos para realização da NDS.

Referências

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Water Works Association/American Public Works Association/Water Environment Federation. 2005.

Canto CSA, Rodrigues JAD, Ratusznei SM, Zaiat M, Foresti E. Feasibility of nitrification/denitrification in a sequencing batch biofilm reactor with liquid circulation applied to post-treatment. *Bioresour Technol.* 2008. 99(3):644–54. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17336516>

Characklis W. G., Turakhia M. H. and Zolver N. (1990a) Transport and interracial transfer phenomena. In *Biofilms* (Edited by Characklis W. G. and Marshall K. C.), pp. 316--340. Wiley and sons, New York.

Chernicharo, C.A.L. Post-Treatment Options for the Anaerobic Treatment of Domestic Wastewater. *Rev Environ Sci Biotechnol* 5, 73–92 (2006). <https://doi.org/10.1007/s11157-005-5683-5>

Ciudad, G.A.B. (2007) Nitrificación-desnitrificación vía nitrito en reactores de discos rotatorios bajo dos modalidades de operación: continua y secuenciada. Departamento de Engenharia Química. Instituto de Agroindústria, Universidad de La Frontera, Temuco.

FEDERAL, Brasil Supremo Tribunal et al. Constituição da república federativa do Brasil. Supremo Tribunal Federal, 1988.

JORDÃO, Eduardo Pacheco; PESSÔA, Constantino Arruda. Tratamento de esgotos domésticos. Cetesb, 1975.

Kinh, C.T., Riya, S., Hosomi, M., Terada, A., in press. Identification of hotspots for NO and N₂O production and consumption in counter- and co-diffusion biofilms for simultaneous nitrification and denitrification. *Water Res.* 2017 (2).

Kinh, C.T., Suenaga, T., Hori, T., Riya, S., Hosomi, M., Smets, B.F., Terada, A., in press. Counter-diffusion biofilms have lower N₂O emissions than co-diffusion biofilms during simultaneous nitrification and denitrification: insights from depth-profile analysis. *Water Res.* 2017

Ma, J.; Peng, Y.; Wang, L.; Wang, S. Effect of temperature on denitrification and profiles of pH during the process. *China Environmental Science*, v. 28, n. 11, 2008

Matsumoto, S., Terada, A., Tsuneda, S. Modeling of membrane-aerated biofilm: effects of C/N ratio, biofilm thickness and surface loading of oxygen on feasibility of simultaneous nitrification and denitrification. *Biochem. Eng. J.*, 37 (1) (2007), pp. 98-107

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P. Tratamento de efluentes e recuperação de recursos. McGraw Hill Brasil, 2015.

Münch E V., Lant P, Keller J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. *Water Res.* 1996;30(2):277–84.

Nerenberg, R., 2016. The membrane-biofilm reactor (MBfR) as a counter-diffusional biofilm process. *Curr. Opin> Biotechnol.* 38, 131 - 136.

Reichert, P., «AQUASIM - A tool for simulation and data analysis of aquatic systems», *Water Sci. Tech.*, 30(2), 21-30, 1994.

SANTOS, C. E. D. Influência da relação carbono/nitrogênio e da fonte de carbono no processo de nitrificação desnitrificação simultânea em reator de leito estruturado. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, p. 128, 2014.

Stazi, V.; Tomei, M. C. Enhancing anaerobic treatment of domestic wastewater: State of the art, innovative technologies and future perspectives. *Science of The Total Environment*, v. 635, p. 78-91, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.071>

Terada, A., Lackner, S., Tsuneda, S., Smets, B. F.: Modeling of ReSCoBi for Autotrophic N Removal. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 97, No. 1, May 1, 2007

Torres P. Performance of an Up-flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactor for Treatment of Synthetic Substrate Simulating Sewage. School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo São Carlos, Brazil (in Portuguese).; 1992.

Varesche, M., Zaiat, M., Vieira, L. et al. Microbial colonization of polyurethane foam matrices in horizontal-flow anaerobic immobilized-sludge reactor. *Appl Microbiol Biotechnol* 48, 534–538 (1997). <https://doi.org/10.1007/s002530051092>

VON SPERLING, Marcos. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Editora UFMG, 1996.

Wang, R., Terada, A., Lackner S., Smets S. B., Henze, M., Xia S., Zhao J. Nitritation performance and biofilm development of co- and counter-diffusion biofilm reactors: Modeling and experimental comparison. *Water Res.*, 43 (2009), pp. 2699-2709

Xavier Guimerà, Antonio David Dorado, Anna Bonsfills, Gemma Gabriel, David Gabriel, Xavier Gamisans. Dynamic characterization of external and internal mass transport in heterotrophic biofilms from microsensors measurements, *Water Research*, Volume 102, 2016, Pages 551-560, ISSN 0043-1354, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.009>.

Zaiat M, Cabral AKA, Foresti E (1996) Cell wash-out and external mass transfer resistance in horizontal-flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor. *Water Res* 30: 2435±2439

Agradecimentos

À minha família, por sempre me apoiar;

Ao Giz, por me ensinar tanto durante a pesquisa;

Ao Prof. Dr. Foresti, pela confiança no trabalho;
Às técnicas e frequentadores do LPB, que me auxiliaram quando precisava;
À 016, pelas amizades, conversas e risadas.

Responsabilidade pelas informações

Mário Berni De Marque - Aluno de Iniciação Científica do curso de Engenharia Ambiental da EESC/USP;

Bruno Garcia Silva - Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento;

Eugênio Foresti - Professor do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP.

Fonte financiadora

Ao CNPq, pelo financiamento à pesquisa e concessão da bolsa.

À FAPESP, pelo apoio e financiamento ao laboratório utilizado durante a pesquisa (Laboratório de Processos Biológicos - LPB/EESC/USP)