



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARIANA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

MARCELO LUIS VIVAN

ESTABELECIMENTO DO PROCESSO DE  
NITRITAÇÃO/DESNITRITAÇÃO PARA O PÓS-TRATAMENTO  
DE DIGESTATOS DA SUINOCULTURA

Florianópolis – SC  
2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARIANA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

ESTABELECIMENTO DO PROCESSO DE  
NITRITAÇÃO/DESNITRITAÇÃO PARA O PÓS-TRATAMENTO  
DE DIGESTATOS DA SUINOCULTURA

Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia  
Química da Universidade Federal de  
Santa Catarina, como requisito par-  
cial para obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Química.

Orientador:  
Prof. Dr. Hugo Moreira Soares

Co-Orientador:  
Prof. Dr. Airton Kunz

Florianópolis – SC  
2012



**Estabelecimento do processo de nitrificação/desnitrificação para o pós-tratamento de digestatos da suinocultura**

Por

**Marcelo Luis Vivan**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares

**orientador**

---

Dr. Airton Kunz

**co-orientador**

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto

**coordenador**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Agenor Furigo Jr.

---

Prof. Dr. Marcio Busi Silva

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Rejane Helena Ribeiro da Costa

**Florianópolis, 15 de março de 2012**



*O segredo de uma vida empolgante  
não está em descobrir maravilhas, mas  
sim em procurá-las.*

Augusto Ruschi (1915-1986)



## AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Salvino e à minha mãe Salete pelo apoio incondicional que a mim depositaram.

Ao prof. Dr. Airton Kunz, pelo incentivo, pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho, pelos conselhos, por mostrar que tudo seria possível.

Ao prof. Dr. Hugo Moreira Soares, que além da orientação e apoio no trabalho, me acolheu em sua casa, mostrando que seria possível encarar as dificuldades e seguir em frente.

À família Soares. Hugo, Leninha, Miguel e Thais, por me acolherem de forma carinhosa em um dos momentos que eu mais precisava, sempre me incentivando nos melhores e nos piores momentos.

Aos funcionários da Embrapa Suínos e Aves e aos funcionários do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC pelo apoio na realização deste trabalho.

Aos colegas do LTBR: Camila, Janaina, Cléo, Naiana, Estela, Barbara e Fabio pela ótima convivência, ajuda prestada e conhecimento dividido.

Aos colegas do Laboratório de Estudos e Análises Ambientais (LEAA) da Embrapa Suínos e Aves, em especial ao Tiago, Angélica, Lucas, Marina, Marcelo Bortoli, Marla, Vivian, André e Ricardo pela amizade e conhecimento compartilhados ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À Itaipu binacional, pela concessão da bolsa.



## RESUMO

A produção de suínos passou por profundas mudanças tecnológicas nos últimos anos, disseminando um padrão intensivo de criação visando o aumento de produtividade e diminuição dos custos. Assim grandes volumes de efluentes com alto potencial poluidor (principalmente matéria orgânica e nutrientes), são produzidos em regiões com baixa capacidade de absorção dos biofertilizantes. Uma das tecnologias aplicadas no tratamento de dejetos de suínos é a digestão anaeróbia, na qual tem-se o aproveitamento energético através do biogás, contudo esses sistemas são baseados na remoção de matéria orgânica, não removendo nutrientes como nitrogênio e fósforo, restando um efluente com baixa relação carbono/nitrogênio. Nesse contexto, os processos de remoção de nitrogênio via nitrito ganham destaque, frente a menor necessidade de carbono na desnitrificação e economia no suprimento de oxigênio nos processos aeróbios, tendo como fator limitante a seleção das bactérias oxidadoras de amônia (BOA) em detrimento das bactérias oxidadoras de nitrito (BON). O objetivo desse trabalho foi estabelecer o processo de nitrificação e desnitrificação utilizando-se um digestato de um reator anaeróbio tratando dejetos de suínos com baixa relação carbono/nitrogênio, através da adaptação de um sistema baseado no processo Ludzak-Ettinger Modificado (MLE), operando com geração de nitrito no reator aeróbio e desnitrificação no reator anóxico. Afim de estabelecer os respectivos processos, os reatores foram operados separadamente. O reator nitritante foi alimentado com o efluente de um biodigestor localizado na Embrapa Suínos e Aves (BIO-ETDS). O reator desnitrificante também alimentado com o efluente do biodigestor (BIO-ETDS) foi suplementado com solução de nitrito de sódio na concentração de nitrito desejada. No intuito de favorecer as BOA no reator nitritante foram usadas algumas estratégias como, alteração do pH, diminuição do tempo de retenção hidráulico (TRH) e diminuição da idade do lodo (IL). Deste modo, a estratégia mais robusta na qual o reator atingiu a nitrificação foi o controle da IL (10 d), removendo uma carga de amônia de  $2,10 \pm 0,21 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Já no reator desnitrificante, a concentração de nitrito que obteve melhor eficiência foi de  $0,117 \text{ g L}^{-1}$ , atingindo o valor de 97,3%, com uma relação ótima de  $\text{COT/N-NO}_2^- = 5,87$ . Após acoplados, o sistema manteve a produção de nitrito e teve uma eficiência de remoção de nitrogênio na ordem de 60%.

**Palavra chave:** digestão anaeróbia, relação C/N, desnitrificação encurtada, Ludzak-Ettinger Modificado (MLE).



## ABSTRACT

Swine production has undergone diverse technological changes in recent years, spreading a rearing intensive standard in order to increase productivity and lower costs. Thus, large volumes of effluents with high polluting potential (mainly organic matter and nutrients) are produced in regions with low absorptive capacity of biofertilizers. One of the technologies applied in swine manure treatment and anaerobic digestion has energy recovery through biogas; however these systems are based on organic matter elimination which don't remove nutrients such as nitrogen and phosphorus, remaining an effluent with low carbon/nitrogen ratio. In this context, nitrogen removal processes through nitrite are interesting, compared to less need for carbon denitritation and economy in oxygen supply in aerobic processes, with the limiting factor that the selection of ammonia oxidizing bacteria (AOB) are detrimental to nitrite-oxidizing bacteria (NOB). The aim of this study was to establish nitrification and denitrification processes using a digestate of an anaerobic reactor managing swine waste with low carbon/nitrogen ratio, by adapting a system based on the Modified Ludzak-Ettinger (MLE) process operating with nitrite generation in the aerobic reactor and denitrification in the anoxic reactor. In order to establish their own processes, the reactors were operated separately. The nitrification reactor was fed with the effluent from a digester located at Embrapa Swine and Poultry (BIO-ETDS). The denitrifying reactor also fed with the digester effluent (BIO-ETDS) was supplemented with sodium nitrite solution at the nitrite desired concentration. With the intention of favoring AOB in the nitrification reactor, some strategies have been used as pH, hydraulic retention time (HRT) decrease and sludge age decrease. The control of the last strategy (sludge age=10 d) was the most robust in which the reactor has reached nitrification removing ammonia load of  $2.10 \pm 0.21 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$ . Regarding denitrification reactor, the nitrite concentration that showed the best efficiency was  $0.117 \text{ g L}^{-1}$ , reaching a value of 97.3%, with an optimal ratio of  $\text{TOC/N-NO}_2 = 5.87$ . Once the reactors were coupled, the system maintained nitrite production and showed an efficiency of nitrogen removal in the order of 60%.

**Key-words:** anaerobic digestion, C/N ratio, short denitrification, Modified Ludzak-Ettinger (MLE).



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Representação esquemática dos processos envolvidos no ciclo do nitrogênio.
- Figura 2** - Caminhos e enzimas no processo de nitrificação.
- Figura 3** - Etapas da desnitrificação e enzimas envolvidas.
- Figura 4** - Esquema de um sistema de reatores utilizando o processo de desnitrificação pré-anóxica.
- Figura 5** - Configuração do processo UTC.
- Figura 6** - Esquema do processo Bardenpho utilizando o processo de desnitrificação pós anóxica.
- Figura 7** - Esquema de reatores processo Ludzak e Ettinger Modificado.
- Figura 8** - Esquema representado o processo de remoção de nitrogênio via nitrito.
- Figura 9** - Influência da temperatura e da máxima vazão específica de alimentação, em reator contínuo.
- Figura 10** - Efeito do pH e da temperatura sobre o equilíbrio do íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e amônia ( $\text{NH}_3$ ) em meio aquoso.
- Figura 11** - Efeito do pH e da temperatura no equilíbrio do nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ).
- Figura 12** - Comportamento das bactérias Nitrosomonas e Nitrobacter em diferentes faixas de amônia livre e ácido nitroso em função do pH.
- Figura 13** - Sistema de lagoas de estabilização proposto por Medri, (1997) para tratamento de dejetos de suínos.
- Figura 14** - Biodigestor da estação de tratamento de dejetos de suínos da Embrapa Suínos e Aves.
- Figura 15** - Fluxograma do biodigestor da estação de tratamento de dejetos de suínos da Embrapa Suínos e Aves.
- Figura 16** - Reator desnitrificante de 6,5 litros utilizado no trabalho.
- Figura 17** - Reator nitritante utilizado no trabalho.
- Figura 18** - Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes em escala de laboratório.
- Figura 19** - Foto do sistema de reatores.
- Figura 20** - Reator utilizado nos ensaios cinéticos de desnitrificação.
- Figura 21** - Corrente de entrada e saída (vazão e concentração) enquanto separados.
- Figura 22** - Correntes de entrada e saída (vazões e concentrações) no sistema de reatores.
- Figura 23** - Comportamento do reator nitritante durante o período 1.

- Figura 24** - Comportamento das formas nitrogenadas no reator nitrificante durante o período 2 e 3.
- Figura 25** - Comportamento das formas nitrogenadas no reator nitrificante durante o período 4 do experimento.
- Figura 26** - Regressões não lineares dos pontos experimentais para o modelo de Monod e modelo de Andrews em função da concentração de substrato.
- Figura 27** - Evolução da concentração de SSV no reator nitrificante.
- Figura 28** - Temperatura do reator nitrificante durante o experimento.
- Figura 29** - pH do reator nitrificante durante o experimento.
- Figura 30** - OD do reator nitrificante durante o experimento.
- Figura 31** - Alcalinidade na alimentação do reator nitrificante necessária para total oxidação da amônia na entrada do reator nitrificante.
- Figura 32** - Acompanhamento da amônia livre e ácido nitroso livre ao longo do experimento no reator nitrificante.
- Figura 33** - Acompanhamento do reator desnitrificante quanto a remoção de COT ao longo do experimento.
- Figura 34** - Acompanhamento do nitrito no reator desnitrificante ao longo do experimento.
- Figura 35** - Relação COT/N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e eficiências de remoção no reator desnitrificante.
- Figura 36** - Evolução da concentração de SSV no reator desnitrificante.
- Figura 37** - Inibição por nitrito no reator desnitrificante.
- Figura 38** - Velocidades máximas de consumo de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e seus respectivos intervalos de tempo.
- Figura 39** - Velocidades máximas de consumo de COT e seus respectivos intervalos de tempo.
- Figura 40** - Resultados dos ensaios cinéticos de consumo de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> para o reator desnitrificante.
- Figura 41** - Resultados dos ensaios cinéticos de consumo de COT para o reator desnitrificante.
- Figura 42** - Acompanhamento do pH e da temperatura no reator desnitrificante ao longo do experimento.
- Figura 43** - Acompanhamento do oxigênio dissolvido (OD) no reator desnitrificante ao longo do experimento.
- Figura 44** - Acompanhamento da concentração de COT na entrada e saída do sistema de reatores.
- Figura 45** - Acompanhamento das formas nitrogenadas no sistema de reatores.

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Quantidade de dejetos gerados por fase de produção.
- Tabela 2** - Composição química média ( $\text{g L}^{-1}$ ) de dejetos de suínos observados por diferentes autores.
- Tabela 3** - Estados de oxidação do nitrogênio em diferentes compostos.
- Tabela 4** - Consumo, retenção e perdas de nitrogênio nas fases de produção de suínos.
- Tabela 5** - Classificação das bactérias heterotróficas em função da capacidade de desnitrificação.
- Tabela 6** - Determinações das concentrações de matéria orgânica e nutrientes de um biodigestor.
- Tabela 7** - Eficiências de remoção de carbono e nitrogênio em lagoas anaeróbias tratando efluentes da suinocultura.
- Tabela 8** - Concentração média de COT e  $\text{N-NO}_2^-$  para o reator desnitrificante em cada fase de operação enquanto os reatores estiveram separados.
- Tabela 9** - Sobrenadante da saída do BIO-ETDS diluída 4 vezes.
- Tabela 10** - Pontos de coleta, análises realizadas e frequência.
- Tabela 11** - Composição de nutrientes do meio sintético para o ensaio de respirometria.
- Tabela 12** - Composição da solução de micronutrientes do meio sintético para o ensaio de desnitrificação.
- Tabela 13** - Composição da solução traço de metais.
- Tabela 14** - Resultados experimentais do sistema baseado no LE.
- Tabela 15** - Composição média da saída do BIO-ETDS.
- Tabela 16** - Resultados médios e desvio padrão para o período I do reator de nitrificação.
- Tabela 17** - Resultados médios e desvio padrão no período 2 e 3.
- Tabela 18** - Resultados médios e desvio padrão dos dados referentes ao período 4.
- Tabela 19** - Resultados obtidos no teste de atividade nitrificante na biomassa aclimatada do sistema nitrificante.
- Tabela 20** - Parâmetros dos modelos de Andrews estimados através da regressão não linear.
- Tabela 21** - Acompanhamento da relação  $\text{N-NO}_2^-/\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$  no reator nitrificante em cada uma das fases.
- Tabela 22** - Concentrações de nitrito e COT nos ensaios cinéticos de desnitrificação.
- Tabela 23** - Monitoramento do sistema de reatores.



## NOMENCLATURA E SIMBOLOGIA

- AL – Amônia livre  
AMO - Amônia monooxigenase  
ANAMMOX - *Anaerobic ammonium oxidation*  
ANL – Ácido nitroso livre  
BIO-ETDS – Biodigestor da Estação de tratamento de dejetos de suínos da Embrapa Suínos e Aves  
BOA - Bactérias Oxidadoras de Amônia  
BON - Bactérias Oxidadoras de Nitrito  
CANON - *Completely Autotrophic Nitrogen-Removal Over Nitrite*  
COT – Carbono orgânico total  
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio  
FISH - Fluorescent In Situ Hybridization  
GEE - Gases Efeito Estufa  
IL – Idade do lodo (d)  
 $K_I$  – Constante de inibição ( $\text{mg L}^{-1}$ )  
 $k_o$  - Constante de afinidade pelo oxigênio  
 $K_S$  – Constante de saturação  
L - carga aplicada no reator ( $\text{g d}^{-1}$ )  
LE - Ludzak-Ettinger  
MLE - Ludzak-Ettinger Modificado  
OD - Oxigênio dissolvido  
OLAND - *Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification*  
Q - vazão de alimentação ( $\text{L d}^{-1}$ )  
QN-NH<sub>3</sub> – Velocidade específica de consumo de substrato  
QO<sub>2</sub> – Velocidade específica de consumo de oxigênio  
QO<sub>2</sub>X – Velocidade de consumo de oxigênio  
R-NH<sub>2</sub> - Nitrogênio orgânico  
R<sub>T</sub> – taxa de retorno do nitrito+ lodo  
SHARON - *Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite*  
SPACs - Sistemas de Produção de Animais Confinados  
SSV – Sólidos suspensos voláteis  
TRH – Tempo de retenção hidráulica  
V - volume (L)  
[X] - concentração na entrada ( $\text{g d}^{-1}$ )  
 $\mu_{\text{max}}$  - Velocidade específica máxima de crescimento



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	23
2	OBJETIVOS .....	25
2.1	Objetivo Geral .....	25
2.2	Objetivos Específicos .....	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	27
3.1	Suinocultura .....	27
3.1.1	Produção de dejetos de suínos .....	27
3.1.2	Nitrogênio e meio ambiente .....	29
3.1.3	Fluxo de nitrogênio nos sistemas de produção de suínos .....	30
3.2	Processos biológicos para remoção de nitrogênio .....	31
3.3	Processo convencional de nitrificação/desnitrificação .....	32
3.3.1	Nitrificação .....	32
3.3.2	Desnitrificação .....	35
3.4	Configurações de Sistemas de tratamento que envolvem nitrificação e desnitrificação .....	38
3.5	Ludzak-Ettinger Modificado (MLE) .....	40
3.6	Processos de remoção de nitrogênio via nitrito .....	41
3.6.1	Temperatura .....	42
3.6.2	Concentração de oxigênio dissolvido .....	43
3.6.3	pH e substrato .....	44
3.6.4	Lavagem celular .....	47
3.7	Efluentes da suinocultura .....	49
3.7.1	Estocagem e utilização .....	49
3.7.2	Biodigestor e lagoas de estabilização .....	49
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	53
4.1	Caracterização do efluente utilizado no sistema .....	53
4.2	Configuração e partida dos reatores .....	54
4.3	Reator Desnitritante .....	54
4.4	Reator Nitritante .....	56
4.5	Metodologias e técnicas analíticas .....	59
4.6	Ensaio de atividade nitrificante .....	61
4.7	Ensaio cinético realizado no reator desnitritante .....	63
4.8	Calculo das cargas volumétricas aplicadas nos reatores .....	64
4.9	Balanco de massa e cálculo das eficiências .....	64
4.10	Eficiência na remoção de carbono orgânico total .....	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	71
5.1	Processo de nitrificação e desnitrificação .....	72
5.2	Partida do sistema de reatores .....	72
5.2.1	Estabelecimento do processo de nitrificação no reator aeróbio ..	72

5.2.2	Alteração no pH.....	72
5.2.3	Diminuição do tempo de retenção hidráulico (TRH) .....	74
5.2.4	Mudança na idade do lodo (IL) .....	76
5.2.5	Testes de atividade nitrificante .....	79
5.2.5.1	Teste de atividade nitrificante na biomassa .....	79
5.2.6	Acompanhamento da biomassa no reator nitritante.....	81
5.2.7	Avaliação de outras variáveis de processo .....	81
5.2.7.1	Temperatura.....	81
5.2.7.2	pH.....	82
5.2.7.3	Oxigênio dissolvido (OD) .....	83
5.2.7.4	Alcalinidade.....	84
5.2.8	Amônia livre e ácido nitroso livre .....	85
5.3	Estabelecimento do processo de desnitrificação via nitrito no reator anóxico.....	86
5.4	Evolução da biomassa no reator desnitritante .....	90
5.5	Estudo cinético de consumo de substrato no reator desnitritante..	91
5.6	Avaliação de outras variáveis de processo.....	95
5.6.1	Temperatura e pH.....	95
5.6.2	Oxigênio dissolvido (OD) .....	96
5.7	Acoplamento dos reatores.....	96
6	CONCLUSÕES .....	101
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	103
	REFERÊNCIAS.....	105

# 1 INTRODUÇÃO

O crescente aumento populacional, juntamente com o desenvolvimento das atividades industriais e agrícolas, tem trazido preocupações em relação aos impactos dessas atividades antrópicas no meio ambiente.

A suinocultura passou por profundas alterações tecnológicas, fazendo com que fosse difundido um mesmo padrão produtivo intensificado, visando principalmente o aumento de produtividade e redução dos custos de produção, porém, a suinocultura é uma atividade de alto potencial poluidor, devido à carga de contaminantes presentes em seus efluentes. As características dos sistemas produtivos modernos apontam para um modelo de Sistemas de Produção de Animais Confinados (SPACs) concentrando grande número de animais por área. Com adoção desse modelo começaram a surgir problemas ambientais relacionados ao grande volume de efluentes produzidos e a alta concentração de nutrientes como nitrogênio e fósforo presentes nos mesmos.

O manejo amplamente utilizado para os efluentes da suinocultura é a estocagem e disposição no solo como biofertilizante, haja vista o potencial agrônômico contido no mesmo. No entanto, o uso inadequado do biofertilizante, não se respeitando os preceitos agrônômicos do balanço de nutrientes, causa desequilíbrios químicos, físicos e biológicos no solo, perda de qualidade de produtos agropecuários e redução da diversidade de plantas e organismos do solo.

O material nitrogenado presente nos efluentes da suinocultura encontra-se preponderantemente sob a forma de amônia livre  $\text{NH}_3$  e ionizada ( $\pm 90\%$ ) e sob a forma orgânica.

Tem-se aumentado nos últimos anos a preocupação com a remoção de nutrientes nos efluentes da suinocultura com o intuito de diminuir o impacto que estes causam ao meio ambiente. Dentre eles, o nitrogênio é de grande preocupação, pois se encontra em elevadas concentrações e sob vários estados de oxidação, causando efeito tóxico para organismos aquáticos e demanda altas concentrações de oxigênio na sua oxidação. Muitas técnicas de tratamento dos dejetos suínos visando a remoção de matéria orgânica foram desenvolvidas e aplicadas com sucesso, porém, as formas nitrogenadas permanecem no efluente final, após o tratamento.

A remoção de nitrogênio pode ser realizada por processos físico-químicos ou biológicos (METCALF e EDDY, 2003). Por questões econômicas os processos biológicos vem se destacando frente à realidade da suinocultura industrial. Entre os mais utilizados está o processo de nitrificação/desnitrificação que consiste na nitrificação autotrófica, realizada

em duas etapas, oxidação da amônia a nitrito através das bactérias oxidadoras de amônia (BOA) e oxidação do nitrito a nitrato através das bactérias oxidadoras de nitrito (BON) e a desnitrificação heterotrófica na qual o nitrato é reduzido a nitrogênio gasoso.

A utilização de processos convencionais de nitrificação e desnitrificação torna-se limitada quando se deseja tratar resíduos com baixas relações carbono/nitrogênio como dos efluentes pré-tratados em digestores anaeróbios, que consomem praticamente todo carbono disponível restando uma fração menos disponível para a etapa heterotrófica de desnitrificação. Atualmente os processos de tratamento biológico de efluentes visam à redução dos custos e otimização do tratamento, buscando aperfeiçoar os sistemas já existentes. As estratégias de remoção via nitrito vêm sendo amplamente estudadas, devido ao fato de serem rotas com economia no fornecimento de oxigênio na fase aeróbia e menor requisito de carbono na fase anóxica.

Estas estratégias exigem o favorecimento e seleção das bactérias oxidadoras de amônia (BOA), e inibição das bactérias oxidadoras de nitrito (BON) através de parâmetros operacionais assumidos no processo de tratamento.

Este trabalho propõe a adaptação de um sistema de nitrificação/desnitrificação para um sistema de nitrificação/desnitrificação baseado no processo Ludzak-Ettinger Modificado (MLE), tratando digestato de um biodigestor anaeróbio de alta carga, alimentado com dejetos de suínos, de uma estação piloto em operação na Embrapa Suínos e Aves.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Estabelecer os processos de nitrificação e desnitrificação utilizando-se efluente de uma planta de tratamento dos dejetos de suínos com baixa relação carbono/nitrogênio.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Comparar como variações nos parâmetros do pH, TRH e idade do lodo afetam o processo de nitrificação no reator aeróbio.
- Caracterizar a biomassa através de ensaios de atividade nitrificante.
- Avaliar a inibição na atividade biológica pela acumulação de nitrito no reator desnitrificante.
- Verificar a estabilidade do sistema na geração de nitrito após o acoplamento dos reatores em sistema único e contínuo.



## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Suinocultura

Atualmente a suinocultura é considerada uma das atividades com grande potencial poluidor passando por consideráveis mudanças nas últimas décadas. Até a década de 70, não era um fato preocupante, pois a produção era principalmente no sistema de subsistência e as propriedades conseguiam absorver essa produção de dejetos através da disposição no solo. Os problemas ambientais intensificaram-se com a profissionalização do setor produtivo, assumindo tendências modernas que apontam para um modelo de confinamento em unidades restritas, o qual consiste em uma grande quantidade de animais em pequenas áreas, chamados de Sistema de Produção de Animais Confinados (SPACs), gerando grande quantidade de efluentes (SEGANFREDO, 2007; KUNZ *et al.*, 2009).

A suinocultura brasileira, a exemplo de outras cadeias produtivas do agronegócio, cresceu significativamente nas últimas décadas, fato observado segundo indicadores como volume de exportação e participação no mercado mundial. Atualmente o plantel brasileiro de suínos é de 38,9 milhões de cabeças, tornando o país um dos maiores produtores mundiais. Encontrando-se presente em todas as regiões brasileiras, sendo que a maior concentração se encontra na região sul (47,9%), seguido da região Sudeste (18,3%), Nordeste (15,9%), Centro-Oeste (13,8%) e Norte (4,1%) (IBGE, 2010).

No estado de Santa Catarina encontra-se a maior produção suínola do país, com um plantel de 7,9 milhões de cabeças, representando 20,1% do rebanho nacional.

Na região Oeste de Santa Catarina se encontra a maior concentração de animais do país, com um plantel de 5,9 milhões de cabeças, representando um total de 15,3% do plantel nacional e 76% do plantel catarinense de suínos, sendo o maior complexo agroindustrial do país (IBGE, 2010).

#### 3.1.1 Produção de dejetos de suínos

Grande parte dos sistemas de produção de suínos existentes propicia a elevada produção de dejetos líquidos, gerando problemas como, manejo, armazenamento, distribuição e poluição. Alguns aspectos contribuem para essa elevada produção de dejetos, são as edificações, alimentação, tipo de bebedouro, sistema de limpeza e manejo. Fatores

esses que influenciam consideravelmente nas características e no volume dos dejetos produzidos.

A quantidade de dejetos produzidos vai depender da fase de crescimento do suíno, sendo essa uma informação fundamental para o planejamento das instalações de coleta, estocagem e tratamento dos efluentes gerados.

As quantidades de fezes e urina são influenciadas por fatores zootécnicos (tamanho, sexo, raça e atividade), ambientais (temperatura e umidade), dietéticos (digestibilidade, conteúdo de fibra e proteína). Na Tabela 1 apresenta-se a quantidade de dejetos produzida por categoria de suínos. Já na Tabela 2 demonstrado a variação na composição dos dejetos obtidos por diversos autores.

**Tabela 1** - Quantidade de dejetos gerados por fase de produção.

Categoria de suínos	Esterco (Kg.d <sup>-1</sup> )	Esterco + Urina (Kg.d <sup>-1</sup> )	Dejetos líquidos (L.d <sup>-1</sup> )	Estrutura para Estocagem (m <sup>3</sup> .animal <sup>-1</sup> .mês <sup>-1</sup> )	
				Esterco + Urina	Dejetos líquidos
25 – 100 Kg	2,30	4,90	7,00	0,16	0,25
Porcas em Gestação	3,60	11,00	16,00	0,34	0,48
Porcas em Lactação	6,40	18,00	27,00	0,52	0,81
Machos	3,00	6,00	9,00	0,18	0,28
Leitões Desmamados	0,35	0,95	1,40	0,04	0,05
Média	2,35	5,80	8,60	0,17	0,27

Fonte: (PERDOMO, 2003).

**Tabela 2**- Composição química media (g L<sup>-1</sup>) de dejetos de suínos observados por diferentes autores.

Parâmetro	Duarte et al., 1999	Sevrin-Reyssacet al., 1995	Medri, 1997	Zanotelli, 2002	Kunzet al., 2005
pH	7,46	-	6,90	6,89	7,30
DQO <sub>Total</sub>	21,67	80,00	21,64	26,38	65,09
DBO <sub>5Total</sub>	7,28	40,00	11,97	-	34,30
N-NTK	2,15	8,10	2,20	2,53	4,53
N-NH <sub>3</sub>	1,42	3,40	-	-	2,52
P <sub>Total</sub>	-	7,10	0,63	1,21	1,60
Sólidos voláteis	-	66,00	10,26	16,85	39,22

Fonte: (KUNZ, 2006).

A maior parte dos dejetos produzidos são armazenados em esterqueiras e aplicados diretamente nas lavouras. Quando dispostos de maneira incorreta, sem tratamento, favorecem o crescimento de microrganismos juntamente com o crescimento desordenado de algas, consumindo assim todo oxigênio da água causando o fenômeno da eutrofização, gerando odores entre outros problemas. (DE LA TORRE *et al.*, 2000; KUNZ, 2005).

### 3.1.2 Nitrogênio e meio ambiente

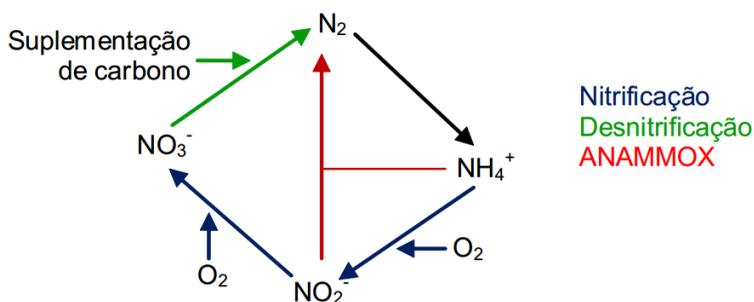
O nitrogênio é um elemento essencial para qualquer célula viva, pois faz parte das moléculas proteicas e ácidos nucleicos. Uma bactéria viva contém cerca de 12% de nitrogênio em relação a sua matéria seca (MADIGAN *et al.*, 1997). No meio ambiente encontra-se vários compostos que contêm nitrogênio, devido aos variados estados de oxidação (Tabela 3). Nas águas residuárias, o nitrogênio é encontrado principalmente na forma de orgânica, amoniacal, nitrito e nitrato (METCALF e EDDY, 2003).

**Tabela 3** - Estados de oxidação do nitrogênio em diferentes compostos.

Composto	Estado de Oxidação
Nitrogênio orgânico (R-NH <sub>2</sub> )	-3
Amônia (NH <sub>3</sub> )	-3
Nitrogênio Gasoso (N <sub>2</sub> )	0
Oxido Nitroso (N <sub>2</sub> O)	+1
Oxido Nítrico (NO)	+2
Íon Nitrito (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	+3
Dióxido de nitrogênio (NO <sub>2</sub> )	+4
Íon nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	+5

Fonte: Madigan *et al.*, (1997).

As principais transformações dos compostos nitrogenados, resultante do metabolismo microbiano que constituem os processos biológicos mais conhecidos e aplicados no tratamento de águas residuárias, são basicamente três, a nitrificação, desnitrificação heterotrófica e a oxidação anaeróbia do amônio, os quais podem ser observados na Figura 1.



**Figura 1** - Representação esquemática dos processos envolvidos no ciclo do nitrogênio (Scheeren *et al.*, 2011).

Segundo Vestraete e Philips (1998) este ciclo é muito mais complexo do que se imaginava, devido às novas espécies bacterianas isoladas, fatores ambientais aos quais essas bactérias são impostas, numerosas interações entre comunidades microbianas e interferências entre as rotas metabólicas.

### 3.1.3 Fluxo de nitrogênio nos sistemas de produção de suínos

O nitrogênio excretado pelos suínos corresponde à parte do nitrogênio alimentar que não ficou retido no animal sob forma de proteína corporal, o qual pode ser eliminado na forma de fezes, constituindo o nitrogênio não digerido na forma de proteína vegetal e bacteriana, fato que vai depender da digestibilidade das proteínas e do tipo de alimentação, e de urina, que é excretada principalmente na forma de ureia ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), gerada pela oxidação nos rins dos aminoácidos não utilizados na síntese protéica (OLIVEIRA, 2001).

Uma estimativa de consumo, retenção e perdas de nitrogênio nas diferentes fases de produção de suínos é apresentada na Tabela 4.

**Tabela 4** - Consumo, retenção e perdas de nitrogênio nas fases de produção de suínos.

Fase	Dias	Nitrogênio		Perdas de Nitrogênio		
		Ração	Retido	Fezes	Urina	Total
Maternidade	27	1,44	0,38	0,24	0,81	1,05
Creche	42	1,07	0,48	0,16	0,43	0,59
Terminação	110	6,13	2,01	1,04	3,08	4,12
Total/suíno, kg	179	8,64	2,87	1,44	4,32	5,76
%	-	100	33,2	16,3	50,5	66,8

**Fonte:** OLIVEIRA, 2001 *apud* Dourmad, 1999.

O conhecimento do fluxo de nitrogênio é de extrema importância para o manejo correto dos dejetos nas granjas produtoras de suínos, tanto para o uso agrícola, quanto para o tratamento ou estimativa do potencial poluidor dos mananciais de água, em função dos excedentes de nitrogênio nos dejetos provenientes dos sistemas de produção.

A proporção de nitrogênio orgânico e amoniacal nos dejetos de suínos é variável em função do seu estado natural, tendo uma relação de 50% logo após a excreção. Entretanto, após a mistura com os outros compostos como a urina, formando o dejetos líquido, o nitrogênio passa para forma de nitrogênio amoniacal.

### 3.2 Processos biológicos para remoção de nitrogênio

A remoção de compostos nitrogenados de efluentes pode-se dar por intermédio de processos físicos, químicos e biológicos. Entretanto, a remoção de nitrogênio por meios biológicos é preferencialmente usada, em relação aos processos físico-químicos, por ser simples e apresentar vantagens econômicas em relação aos demais.

O processo de eliminação de nitrogênio mais comumente usado ocorre em duas etapas distintas: a nitrificação e a desnitrificação, conhecido como processo convencional, no qual, com estudos mais detalhados desse processo pode-se observar que poderia ser abreviado, através de um intermediário comum: o nitrito, resultando em vantagens econômicas e agilidade ao processo (ABELING e SEYFRIED, 1992; HELLINGA *et al.*, 1998).

Recentemente outros mecanismos de remoção de nitrogênio foram descobertos, como o processo SHARON, que propõe a eliminação do nitrogênio em um único reator via nitrito; processo OLAND, processo autotrófico de nitrificação e desnitrificação em condições de oxigênio

limitado; processo ANAMMOX, oxidação anaeróbia da amônia; e o processo CANON, remoção completa de amônia via nitrito (PAREDES *et al.*, 2007; JETTEN *et al.*, 1999; VESTRAETE e PHILIPS 1998).

### 3.3 Processo convencional de nitrificação/desnitrificação

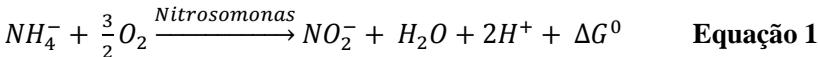
O processo de nitrificação/desnitrificação convencional de eliminação de nitrogênio consiste na nitrificação autotrófica, ou seja, oxidação da amônia até nitrato, e desnitrificação heterotrófica do nitrato a nitrogênio gasoso (PHILIPS *et al.*, 2002).

#### 3.3.1 Nitrificação

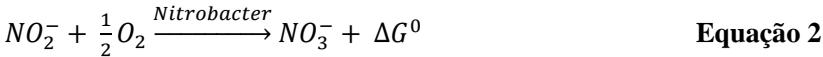
Etapa limitante na eliminação de nitrogênio em sistemas de remoção biológicos devido à baixa velocidade de crescimento e grande sensibilidade a uma grande variedade de inibidores, mas se tornando um grande atrativo em pesquisas, visto sua importância no desenvolvimento de novos processos (SCHMIDELL, 2003).

A nitrificação é o processo de oxidação da amônia a nitrato em condições aeróbias, essa conversão é realizada em dois estágios distintos, envolvendo diferentes bactérias quimio-autotróficas.

A primeira etapa da nitrificação é a nitrificação, realizada pelas bactérias oxidadoras de amônia (BOA), composta basicamente por bactérias do gênero *Nitrosomonas* (predominância de outra espécie dependerá das condições ambientais e nutricionais disponíveis no meio), as quais oxidam amônia a nitrito, com hidroxilamina como produto intermediário (Equação 1). Em processos convencionais, o nitrito somente aparecerá em concentrações maiores que  $1\text{mgN-NO}_2\text{-L}^{-1}$  quando o processo se encontrar instável, motivado por variação de cargas, arraste de biomassa, ou problemas operacionais (HAGOPIAN e RILEY, 1998).

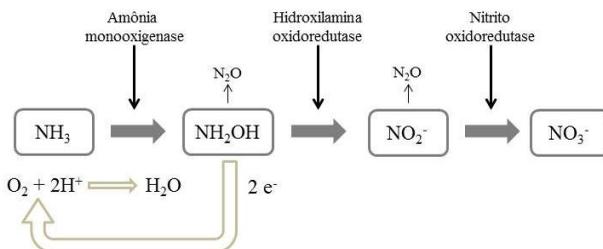


Na segunda etapa, as bactérias oxidadoras de nitrito (BON), sendo o gênero mais conhecido as *Nitrobacter*, que oxidam o nitrito levando a nitrato, conforme a Equação 2.



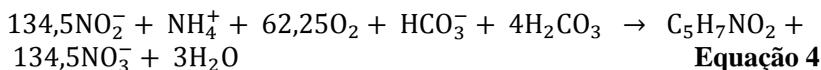
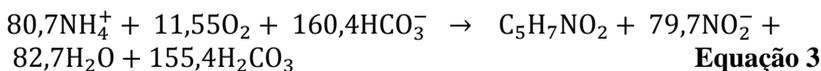
O crescimento das bactérias do gênero *Nitrosomonas* é mais favorecido do que as *Nitrobacter*, sendo que o crescimento celular é proporcional à energia liberada pela reação e pelo fato que a oxidação da amônia é energeticamente mais favorável (240 a 350 KJ.mol<sup>-1</sup>), do que a oxidação do nitrito (65 a 90 KJ.mol<sup>-1</sup>) (WIESMANN *et al.*, 2007).

Alguns intermediários são formados durante o processo de nitrificação, conforme demonstrado na Figura 2. Inicialmente na oxidação da amônia, a hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH) é formada. Essa reação é catalisada pela enzima amônia monooxigenase. A segunda etapa da nitrificação é a oxidação da hidroxilamina a nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), essa reação é catalisada pela enzima hidroxilamina oxidoreductase. O NO<sub>2</sub><sup>-</sup> produzido é oxidado a nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) catalisado pela enzima nitrito oxidoreductase (WRAGE *et al.*, 2001).

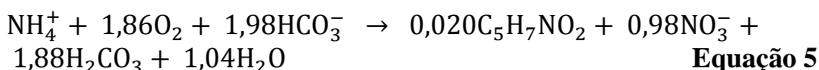


**Figura 2** - Caminhos e enzimas no processo de nitrificação, adaptado de WRAGE *et al.*, 2001.

Em termos de crescimento celular, Henze *et al.* (1997) propõem a seguinte estequiometria para as etapas da nitrificação (Equação 3 para nitrificação e Equação 4 para nitratação):



A reação global de nitrificação incorporando o crescimento celular pode ser observada na Equação 5.



Segundo Schmidell e Reginatto (2005), é possível calcular o fator de conversão de substrato em células englobando todos os microrganismos participantes na conversão.

Através da Equação 3, observa-se que ocorre a geração 113g de células na forma de  $C_5H_7NO_2$ , pela conversão de  $80,7 \times 14 = 1129,8 \text{gN-NH}_4^+$ , ou seja,  $113/1129,8 = 0,10 \text{gSSV/gN-NH}_4^+$  removido. Podendo-se também ser realizado para nitrogênio oxidado, levando em conta o  $NO_2^-$ , ou seja,  $113/(79,7 \times 14) = 0,10 \text{gSSV/gN-NH}_4^+$  oxidado. Com a equação global calcula-se o fator de conversão de substrato em célula, ou seja,  $[(113 \times 0,02)/(1 \times 14)] = 0,16 \text{gSSV/gN-NH}_4^+$ , representando uma contribuição de  $0,06 \text{gSSV/gN-NO}_2^-$  de *Nitrobacter* para este total.

Com a equação global (Equação 5), que leva em consideração o crescimento celular, pode-se calcular a quantidade de oxigênio necessária para o processo através da Equação 6.

$$\frac{1,86 \text{molO}_2 \times \left(\frac{32 \text{gO}_2}{\text{mol}}\right)}{1 \text{molNH}_4^+ - \text{N} \times \left(\frac{14 \text{gN}}{\text{mol}}\right)} = 4,25 \text{gO}_2/\text{gN} - \text{NH}_4^+ \quad \text{Equação 6}$$

Através da reação global (Equação 5), considerando apenas a reação de nitrificação é possível calcular o consumo de oxigênio, sem levar em conta o crescimento celular (Equação 7)

$$\frac{2 \text{molO}_2 \times \left(\frac{32 \text{gO}_2}{\text{mol}}\right)}{1 \text{molNH}_4^+ - \text{N} \times \left(\frac{14 \text{gN}}{\text{mol}}\right)} = 4,57 \text{gO}_2/\text{gN} - \text{NH}_4^+ \quad \text{Equação 7}$$

A diferença entre esses dois valores mostra que o carbono inorgânico, utilizado pelas células para o crescimento, age como um oxidante, reduzindo o consumo de oxigênio.

Henze *et al.* (1997) indicam o valor para oxidação do amônio a nitrito através da Equação 8.

$$\frac{114,55 \text{molO}_2 \times \left(\frac{32 \text{gO}_2}{\text{mol}}\right)}{80,7 \text{molNH}_4^+ - \text{N} \times \left(\frac{14 \text{gN}}{\text{mol}}\right)} = 3,24 \text{gO}_2/\text{gNH}_4^+ - \text{N} \quad \text{Equação 8}$$

A nitrificação é a primeira etapa da nitrificação, gerando  $H^+$  na sua reação diminuindo o pH do meio, caso o meio não tenha alcalinidade suficiente para tamponar a ação desses íons (PHILIPS, 2007), pra cada mol de amônia oxidado tem-se o consumo de  $7,14 \text{gCaCO}_3$ . Contudo a desnitrificação, além de ser uma etapa necessária à remoção de nitrogê-

nio, pode ser interessante no controle da alcalinidade. Segundo Wiesmann *et al.*, (2007), o processo de desnitrificação produz aproximadamente metade da alcalinidade necessária para a nitrificação.

A reação de nitrificação encontra suas condições ótimas em pH em torno de 7,5 e temperatura entre 28 e 36 °C. Em função dessas condições espera-se uma velocidade específica de crescimento para as *Nitrosomonas*, de 0,6 a 0,8 d<sup>-1</sup>, enquanto para as *Nitrobacter* pode-se esperar velocidade em torno de 0,6 e 1,0 d<sup>-1</sup>, indicando baixas velocidades específicas (HENZE, *et al.*, 1997).

Segundo VON SPERLING (1996), a faixa ótima de pH se encontra entre 7,2 e 8,0, tendo um decréscimo de  $\mu_{\max}$  em valores de pH inferiores a 7,2 (Equação 9)

$$\mu_{\max}(\text{pH}) = \mu_{\max}[1 - 0,83 (7,2 - \text{pH})] \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

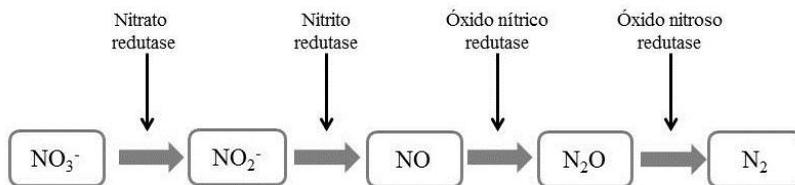
$\mu_{\max}(\text{pH})$  = Velocidade específica máxima de crescimento das bactérias nitrificantes para um dado pH (d<sup>-1</sup>);

$\mu_{\max}$  = Velocidade específica máxima de crescimento das bactérias nitrificantes (pH de 7,2).

Segundo GRADY *et al.*, (1999), a temperatura interfere na cinética das reações bacterianas exercendo uma forte influência nas velocidades de nitrificação, pois, a estrutura das enzimas é alterada, promovendo interferências em funções básicas dos microrganismos e ainda afetando a velocidade difusiva do substrato nas células.

### 3.3.2 Desnitrificação

A desnitrificação é um processo de redução, onde o nitrato produzido no processo de nitrificação é utilizado como receptor de elétrons proveniente de um material orgânico, passando para forma de gás N<sub>2</sub>, o qual representa a forma mais estável de nitrogênio, essa transformação tem como intermediários óxido nítrico (NO) e o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), os quais são intermediados por enzimas distintas em cada etapa, com o respectivo óxido servindo como acceptor de elétrons (Figura 3). Biologicamente a desnitrificação ocorre em condições anóxicas, ausência de oxigênio dissolvido, associada à presença de nitratos (GERARDI, 2002).



**Figura 3** - Etapas da desnitrificação e enzimas envolvidas (GERARDI, 2002).

De acordo com GERARDI (2002), embora existam numerosas bactérias desnitrificantes, as que mais frequentemente são encontradas são as bactérias do gênero *Alcaligenes*, *Bacillus* e *Pseudomonas*.

Há particularidades envolvendo alguns tipos de bactérias desnitrificantes, que por não expressarem o grupo todo de enzimas mostrado na Figura 3, não são capazes de realizar a desnitrificação completa. DRYSDALE *et al.*, (2001) classificaram as bactérias heterotróficas desnitrificantes em cinco grandes grupos funcionais, de acordo com a capacidade de redução de nitrato ou nitrito sob condições anóxicas, como demonstrado na Tabela 5, apesar dessa distinção é frequentemente estabelecido o consórcio de bactérias estabelecendo a completa desnitrificação.

**Tabela 5** - Classificação das bactérias heterotróficas em função da capacidade de desnitrificação.

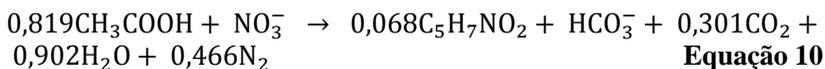
Grupo Funcional	Capacidade de Desnitrificação	%
Desnitrificantes verdadeiras	Redução do $\text{NO}_2^-$ e $\text{NO}_3^-$	8,6
Redutoras de nitrito incompletas	Redução do $\text{NO}_2^-$ e do $\text{NO}_3^-$ , com inibição da redução do $\text{NO}_2^-$ por $\text{NO}_3^-$	20,5
Desnitrificantes incompletas	Redução do $\text{NO}_3^-$ e não do $\text{NO}_2^-$	31,0
Redutoras de nitrito exclusivas	Redução do $\text{NO}_2^-$ somente	2,6
Não desnitrificantes	Redução do $\text{NO}_2^-$ e $\text{NO}_3^-$ ausente	37,7

Fonte: DRYSDALE *et al.*, (2001)

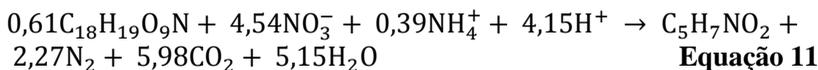
Alguns gêneros de bactérias desnitrificantes podem alterar facilmente seu metabolismo anóxico para aeróbio-facultativo devido a similaridades bioquímicas desses processos. Comparando o oxigênio livre e o nitrato como acceptor final de elétrons, nota-se que o oxigênio gera aproximadamente 686 kcal/mol de glicose e o nitrato gera aproxima-

mente 570 kcal/mol de glicose. Logo, esses microrganismos não desnitrificarão o nitrato na presença de oxigênio livre.

A presença do doador de elétrons é fundamental para a desnitrificação. O doador de elétrons é o material orgânico biodegradável, que pode estar inserido no efluente a ser tratado ou adicionado artificialmente como o metanol, etanol e acetato, entre outros (VON SPERLING, 1997). A estequiometria da desnitrificação levando em consideração a biomassa produzida e a fonte de carbono facilmente biodegradável (acetato) é apresentada na Equação 10.



Considerando uma fonte de carbono complexa e o crescimento celular, o processo de desnitrificação é descrito através da Equação 11.



Fatores ambientais podem influenciar na velocidade de desnitrificação como: pH, concentração de oxigênio dissolvido, temperatura, fonte de carbono e a relação C/N (METCALF e EDDY, 2003).

Em condições com alta concentração de oxigênio dissolvido, a desnitrificação pode ser afetada reversivelmente, a biomassa tem preferência pelo uso do oxigênio que é energeticamente mais favorável que o nitrito. Tem-se uma inibição na desnitrificação em concentrações de oxigênio dissolvido em torno de  $0,13\text{mgO}_2\text{ L}^{-1}$ , recomenda-se um nível máximo de  $0,2$  a  $0,3\text{ mgO}_2\text{ L}^{-1}$ , valores acima desse nível afetam significativamente o processo de desnitrificação (SCHMIDELL e REGINATTO, 2007).

Segundo METCALF e EDDY (2003), o pH ótimo para a desnitrificação fica em torno de  $6,5$  a  $8,0$  e a temperatura entre  $10$  e  $35^\circ\text{C}$ . Atendendo os valores ótimos em pH de  $8,0$  e temperatura de  $35^\circ\text{C}$ . Nestas condições, a velocidade específica de crescimento chega a valores na ordem de  $3$  a  $6\text{ d}^{-1}$ , sendo estes bem superiores aos encontrados para as bactérias nitrificantes autotróficas (WIESMANN *et al.*, 2007).

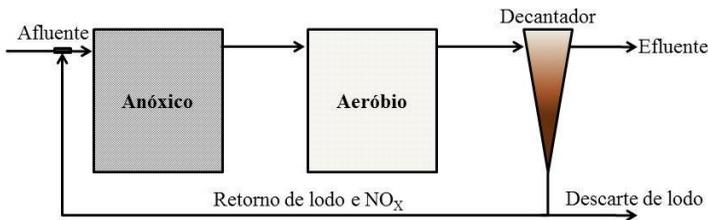
Her *et al.*, (1995), em estudo com diferentes fontes de carbono para desnitrificação concluíram que a eficiência não é afetada quando a relação C/N está acima de  $1$  para metanol e acima de  $2$  utilizando ácido acético como fonte de carbono. Entretanto, sistemas biológicos que tratam diferentes águas residuárias em distintas condições ambientais

podem utilizar outras relações C/N ótimas. Segundo ABELING e SEY-FRIED, (1992), independente da fonte de carbono orgânico, ao se aumentar a relação C/N do afluente, aumenta-se a eficiência de desnitrificação.

### 3.4 Configurações de Sistemas de tratamento que envolvem nitrificação e desnitrificação

Atualmente existe uma grande variedade de configurações objetivando a nitrificação e a correspondente desnitrificação, a nitrificação/desnitrificação é um processo que utiliza o nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) como acceptor de elétrons, os quais são a forma oxidada da amônia ( $\text{NH}_3$ ), sendo assim a etapa de desnitrificação deve ser posterior a nitrificação.

Segundo Schmidell (2007), a forma mais simplificada para realizar a nitrificação e desnitrificação é apresentada na Figura 4.

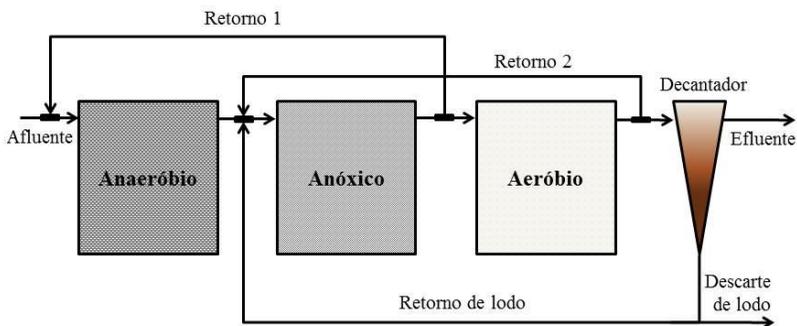


**Figura 4** - Esquema de um sistema de reatores utilizando o processo de desnitrificação pré-anóxica (METCALF e EDDY, 2003).

Pode-se notar que o efluente entra inicialmente para o processo anóxico, no qual ocorre a desnitrificação, graças a presença de material orgânico presente no afluente ou, na falta deste adicionado externamente como, por exemplo, o metanol. A seguir, o efluente passa para fase aeróbia onde o amônio é levado a nitrito ou nitrato. Após, ocorre a sedimentação com retorno do lodo concentrado, com uma taxa de reciclo variando de 50 a 100% da vazão de entrada do sistema.

Com esse sistema pode-se imaginar uma grande variedade de configurações, a fim de atingir elevadas porcentagens de remoção de nitrogênio, como na ampliação da taxa de reciclo.

Outro processo utilizado é o UTC (*University of Cape Town*) (Figura 5)

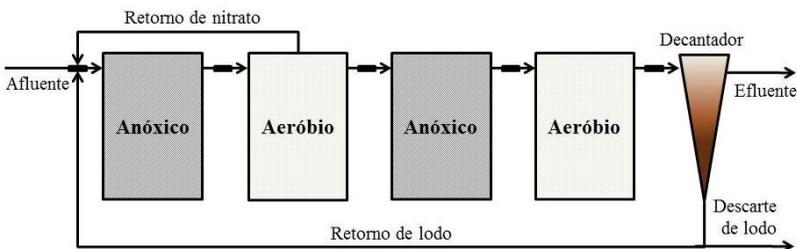


**Figura 5** - Configuração do processo UTC (Schmidell e Reginatto, 2007).

Pode-se observar que além do retorno de lodo, ainda esta proposta a existência de outros dois retornos. Retorno 1 que leva o efluente do reator anóxico para o anaeróbio e o retorno 2 que leva o efluente da nitrificação para o reator anóxico. Esses dois retornos foram inseridos a fim de melhorar o desempenho do sistema, trabalhando com elevadas vazões de retorno.

O reator anaeróbio é proposto com a intenção de eliminar o excesso de material orgânico, o qual poderia ser prejudicial ao processo de nitrificação.

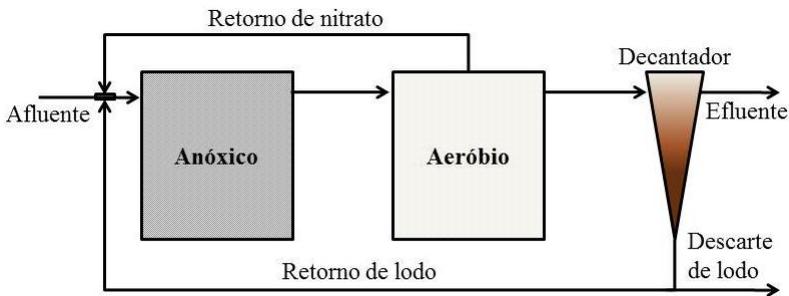
O processo Bardenpho (Figura 6) é diferente, possui quatro unidades reacionais, tendo como principal idéia a diminuição da concentração de nitrato na saída do sistema com mais um reator anóxico, que utilizava biomassa como fonte de carbono para desnitrificação. Para não haver problemas de sedimentação é colocado um reator aeróbio no final do sistema



**Figura 6** - Esquema do processo Bardenpho utilizando o processo de desnitrificação pós anóxica (GRADY *et al.*, 1999).

### 3.5 Ludzack-Ettinger Modificado (MLE)

A primeira configuração desse processo foi proposta por Ludzak e Ettinger (LUDZACK e ETTINGER, 1962), objetivando a remoção de nitrogênio, como pode ser observado na Figura 7. É largamente utilizado no tratamento de esgoto sanitário. O processo é composto por dois tanques, um aeróbio onde ocorre a nitrificação, e outro anóxico onde ocorre a desnitrificação. O nitrato produzido no reator de nitrificação é retornado através de um reciclo para o tanque anóxico, que é onde estão os compostos orgânicos presentes no afluente, os quais servirão de doadores de eletros na redução do nitrato. Esse sistema também é conhecido como pré desnitrificação anóxica.



**Figura 7** - Esquema de reatores processo Ludzak e Ettinger Modificado (METCALF e EDDY, 2003).

Esse sistema é largamente utilizado para tratamento de esgotos sanitários, no entanto os efluentes sanitários apresentam uma baixa relação carbono/nitrogênio podendo interferir na eficiência de desnitrificação pela falta de material carbonáceo (METCALF e EDDY, 2003).

Já com dejetos de suínos, esse problema não ocorre por haver uma grande quantidade de carbono altamente disponível em sua composição para desnitrificação. Contudo, quando o sistema é instalado como pós-tratamento de digestores anaeróbios, o carbono se encontra em uma forma mais recalcitrante, pois o carbono facilmente disponível já foi consumido pelas bactérias metanogênicas no processo de digestão anaeróbia, comprometendo o processo de desnitrificação com um efluente de baixa relação carbono/nitrogênio.

No tratamento de dejetos de suínos Kunz *et al.*, (2009) afirmam que é indispensável um pré tratamento físico-químico, pois esses dejetos

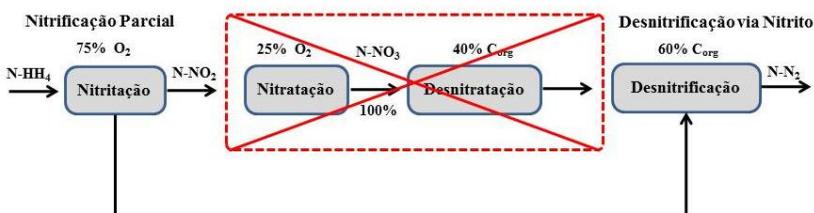
possuem uma alta concentração de sólidos totais que podem ocasionar em um curto espaço de tempo o acúmulo de sólidos nos reatores.

Diversos autores demonstram a versatilidade do processo Ludzack e Ettinger Modificado no tratamento de dejetos suínos, atingindo altas eficiências de remoção, como Bortoli.(2010), Vanotti *et al.* (2009) e Park *et al.* (2004), atingindo eficiências na remoção de nitrogênio total de 92,3%, 96,3 e 90%, respectivamente.

### 3.6 Processos de remoção de nitrogênio via nitrito

Os novos processos buscam realizar a remoção do nitrogênio utilizando o nitrito como aceptor final de elétrons e não o nitrato. Muitas vezes o processo tradicional de nitrificação/desnitrificação encontra dificuldades, como limitação de espaço e efluentes com baixa concentração de carbono e altas concentrações de amônio (PAREDES *et al.*, 2007). A remoção de nitrogênio via nitrito contribui para viabilização econômica dos processos de nitrificação e desnitrificação, haja vista que diminui o requisito de oxigênio e carbono.

Uma vez que o nitrito é intermediário comum das reações de nitrificação e desnitrificação, a nitrificação parcial traz um aumento da velocidade de remoção, encurtando o processo tradicional, como pode-se observar na Figura 8.



**Figura 8** - Esquema representado o processo de remoção de nitrogênio via nitrito, adaptado de PHILIPS *et al.*, 2002.

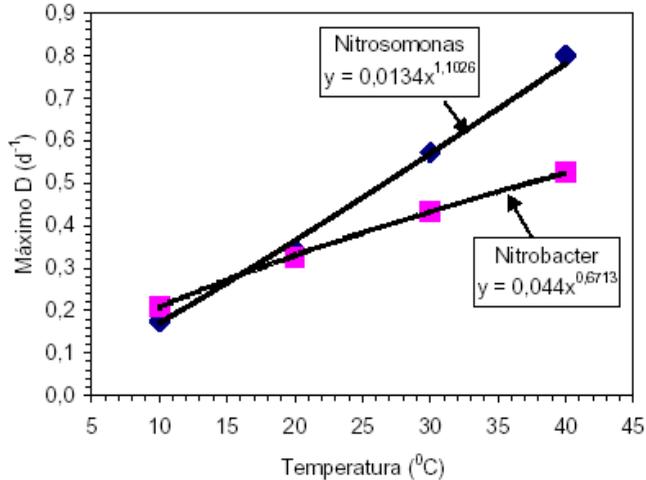
A remoção de nitrogênio via nitrito possibilita tornar os sistemas de nitrificação/desnitrificação mais rápidos e econômicos (PHILIPS *et al.*, 2002). Assim é possível chegar a uma economia de 25 % no consumo de oxigênio na nitrificação e até 40 % da quantidade de matéria orgânica necessária para a desnitrificação heterotrófica. Aumento de 1,2 a 2 vezes a velocidade de desnitrificação via nitrito e redução na produção de lodo de 33 a 35 % na nitrificação e 55% na desnitrificação.

Os processos de remoção de nitrogênio via nitrito baseiam-se na seleção das bactérias oxidadoras de amônia (BOA) em detrimento das bactérias oxidadoras de nitrito (BON), obtendo-se um sistema que opere estável na geração de apenas nitrito. Diferenças na energia de ativação, idade do lodo, afinidade por oxigênio e sensibilidade a compostos tóxicos existentes são algumas das características para seleção de microrganismos. Assim a nitrificação é estabelecida mediante controle de alguns parâmetros como: temperatura, oxigênio dissolvido, TRH, idade do lodo (IL), pH e concentração do substrato. Dentre os parâmetros que têm maior influência na obtenção da nitrificação pode-se citar a temperatura, a concentração de oxigênio dissolvido, o pH e a presença de inibidores (PENG e ZHU, 2006).

### 3.6.1 Temperatura

A temperatura interfere na cinética das reações dos diferentes grupos envolvidos na nitrificação (BOA e BON), dessa forma, mudanças na temperatura refletem de modo distinto na velocidade de crescimento de cada grupo. Segundo Verstraete e Philips (1998), para temperaturas superiores a 25°C os dados permitem avaliar uma maior atividade das BOA, em relação as BON permitindo uma maior probabilidade de acúmulo de nitrito do que em temperaturas mais baixas.

Na Figura 9 estão apresentados dados de velocidades específicas máximas de crescimento para *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* em função da temperatura em reator contínuo sem retorno de microrganismos, onde é possível ver uma seleção de BOA em temperaturas mais elevadas, sendo atingido através do processo de lavagem de células em sistema contínuo submetido a vazões específicas de alimentação maiores que a velocidade específica de crescimento das BON.



**Figura 9** - Influência da temperatura e da máxima vazão específica de alimentação, em reator contínuo. (ZDRADEK, 2005)

O efeito da temperatura no sistema muitas vezes é de difícil determinação, pois a interação entre transferência de massa, equilíbrio químico e a velocidade de crescimento das bactérias (VAN HULLE *et al.*, 2005).

### 3.6.2 Concentração de oxigênio dissolvido

As bactérias nitrificantes são aeróbias, portanto para realizar a nitrificação dependem do oxigênio dissolvido no meio. As constantes de afinidade pelo oxigênio ( $k_o$ ) são diferentes para cada tipo de bactéria, fato este demonstrado pelas BON serem mais sensíveis a baixas concentrações de oxigênio que as BOA. Onde pode ser evidenciado quando se comparam os valores das constantes de saturação para o oxigênio ( $K_o$ ), do modelo de Monod, sendo que as BOA apresentam o valor de  $0,3 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ , enquanto as BON tem o valor de  $1,1 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ .

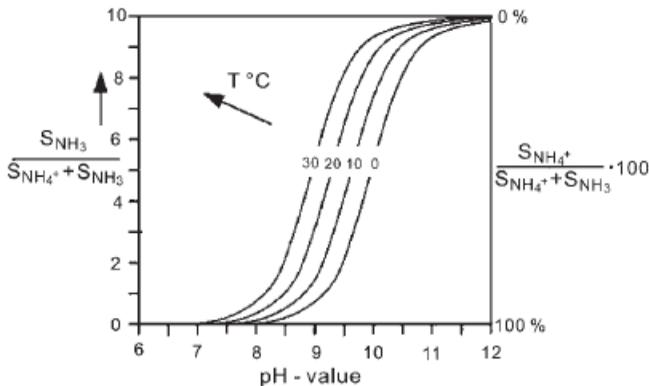
Zdradek (2005), operando um reator de nitrificação com diferentes períodos de aeração, demonstrou que a operação é efetiva na seleção das BOA sobre as BON. Este fato se deve às BOA apresentarem uma vantagem na competição em quantidades limitadas de oxigênio dissolvido e suportarem melhor as variações de aeração do sistema (POLLICE *et al.*, 2002). Turk e Mavinic (1987) observaram que microrganismos

aclimatados em condições anóxicas foram capazes de sustentar longos períodos de acúmulo de nitrito, quando submetidos a aeração.

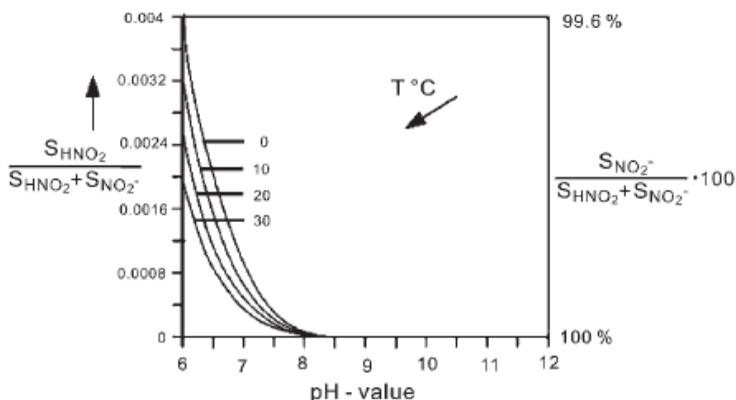
### 3.6.3 pH e substrato

O controle de pH tem uma significativa importância para o crescimento celular. Com a presença dos íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$ , o metabolismo das bactérias é alterado, podendo afetar as enzimas envolvidas, bloqueando o sítio ativo e causar inibição de forma reversível.

O controle de pH pode ser utilizado para selecionar as BOA, já que a concentração de amônia no efluente é dependente do meio. A medida que o pH do meio se eleva, o equilíbrio do amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) em solução se desloca para amônia livre ( $\text{NH}_3$ ) (Figura 10) e diminuindo o pH deslocando o nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) para ácido nitroso livre ( $\text{HNO}_2$ ) (Figura 11), sofrendo variações também em função da temperatura, causando inibição tanto nas BOA quanto nas BON, porém as BON são mais sensíveis a esses compostos (SCHMIDELL e REGINATTO, 2005).



**Figura 10** - Efeito do pH e da temperatura sobre o equilíbrio do íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e amônia ( $\text{NH}_3$ ) em meio aquoso. (WIESMANN *et al.*, 2007)



**Figura 11** - Efeito do pH e da temperatura no equilíbrio do nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ). (WIESMANN *et al.*, 2007)

Como observado nas Figuras 10 e 11, a temperatura influencia no equilíbrio de  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  e  $\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$ , o qual pode ser descrito em função das seguintes equações (ANTHONISEN *et al.*, 1976):

- Equilíbrio amônio/amônia livre:  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$

$$N - \text{NH}_3 = \frac{(N - \text{NH}_3 + N - \text{NH}_4) \times 10^{\text{pH}}}{K_a + 10^{\text{pH}}} \quad \text{Equação 12}$$

Em que a constante e equilíbrio é dada por:

$$K_a = \frac{6544}{e^{273+T}} \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

T = temperatura em graus Celsius.

- Equilíbrio nitrito/ácido nitroso:  $\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}^+$

$$\text{HNO}_2 = \frac{(N - \text{NO}_2)}{K_b \times 10^{\text{pH}}} \quad \text{Equação 14}$$

Onde a constante de equilíbrio  $K_b$  é dada por:

$$K_b = \frac{-2300}{e^{273+T}} \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

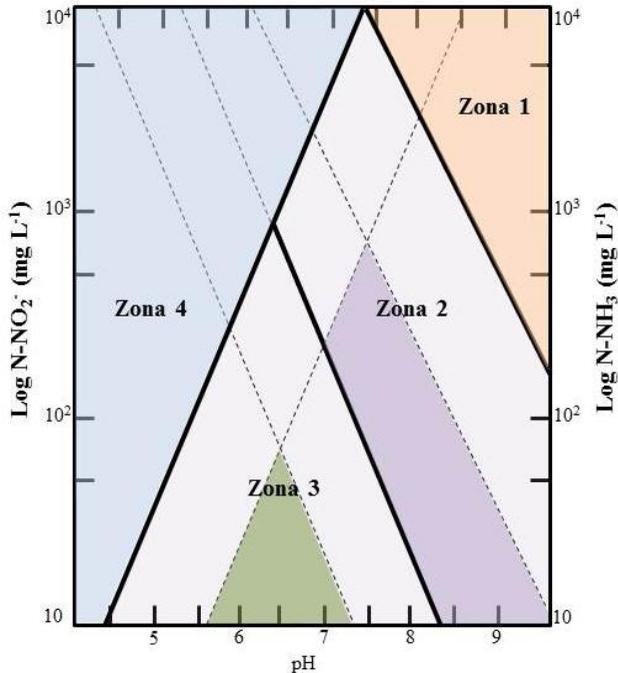
T = temperatura em graus Celsius.

Observando as Equações 12 e 14, é possível calcular a quantidade de amônia livre e ácido nitroso livre para distintos valores de pH em diferentes temperaturas. As quantidades de amônia livre são muito baixas no intervalo de pH entre 7,5 e 8,5. Por outro lado, quando há valores de pH abaixo de 7,5, ela passa a ser desprezível. Considerando que amônia livre é o verdadeiro substrato, a redução do pH pode limitar a atividade das bactérias nitrificantes.

Já para o ácido nitroso, sua porcentagem é praticamente nula em intervalos de pH de 7,0 e 8,0, havendo crescimento dessa porcentagem a medida que o pH decresce a valores abaixo de 7,0 e, em particular, valores inferiores a 6,0 podem provocar uma intensa inibição do sistema nitrificante (SCHMIDELL e REGINATTO, 2005).

Segundo Anthonisen *et al.*, (1976), as BON são mais sensíveis a AL do que as BOA, podendo ser inibidas em concentrações de 0,1 a 10,0 mgNH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, enquanto as BOA suportam elevadas concentrações de AL, 10 a 150 mgNH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. Sendo assim, concentrações de AL acima de 150 mgNH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> inibem os dois grupos de bactérias e concentrações de AL de 10 mgNH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> inibirão as BON, ocasionando acúmulo de nitrito. No entanto, os dois grupos de bactérias (BOA e BON) podem ser inibidas por ANL, o qual também depende do equilíbrio do sistema e causa inibição em concentrações de 0,22 a 2,8 mgHNO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

Na Figura 12 visualiza-se a inibição de *Nitrosomonas* e *Nitrobacters* conforme a variação do pH e da concentração de amônia total e de nitrito, demonstrando também que em pH próximo a neutralidade, dependendo da concentração de amônia total e de nitrito pode haver inibição (ANTHONISEN *et al.*, (1976).



**Figura 12** - Comportamento das bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* em diferentes faixas de amônia livre e ácido nitroso livre em função do pH (compreendendo Zona 1, inibição por AL da nitrificação e nitratação; Zona 2, inibição da nitratação por AL; Zona 3, não inibitória e Zona 4, inibição da nitratação por ANL. (adaptado de ANTHONISEN *et al*, 1976)

### 3.6.4 Lavagem celular

Conhecido como processo SHARON, é um processo que trabalha com temperaturas acima de 26°C, sem retenção de biomassa e com altas vazões de alimentação, tendo a intenção de garantir a proliferação das BOA em detrimento das BON.

Como as BOA possuem uma velocidade de crescimento superior as BON, submetendo-as a uma temperatura alta e elevadas vazões de alimentação promoveria a lavagem das BON para fora do reator (VERSTRAETE e PHILIPS, 1998). Como observado por Wiessman (1994), a 20 °C e um pH de 8,0, as BOA têm uma velocidade específica máxima de crescimento ( $\mu_{max}$ ) de 0,77 d<sup>-1</sup>, enquanto as BON de 1,08 d<sup>-1</sup>.

Segundo Ferretti, (2009), um reator homogêneo operado em fluxo contínuo, o balanço material para os microrganismos é descrito pela Equação 16.

$$V \cdot \left(\frac{dX}{dt}\right) = F \cdot X_0 - F \cdot X + r_0 \cdot V \quad \text{Equação 16}$$

Onde:

F = vazão de alimentação (L h<sup>-1</sup>)

X = concentração celular no reator (gSST L<sup>-1</sup>)

X<sub>0</sub> = concentração celular na alimentação (gSST L<sup>-1</sup>)

V = volume do reator (L)

r<sub>0</sub> = velocidade de crescimento das células (g L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)

Assumindo:

X<sub>0</sub> = 0

D = F/V = vazão específica de alimentação (h<sup>-1</sup>)

μ<sub>x</sub> = velocidade específica de crescimento (h<sup>-1</sup>)

$$\mu_x = \frac{1}{X} \cdot r_x \quad \text{Equação 17}$$

Assim,

$$\frac{dX}{dt} = \mu_x \cdot X - D \cdot X \quad \text{Equação 18}$$

Quando a vazão específica de alimentação (D) é maior que a velocidade de crescimento das bactérias, D > μ, ocorre o arraste de células e, neste caso,

$$X = X_i \cdot e^{(\mu-D) \cdot t} \quad \text{Equação 19}$$

Onde:

X<sub>i</sub> = concentração celular no início do período de lavagem (gSST L<sup>-1</sup>).

A Equação 19 apresenta o decréscimo da concentração celular exponencial em função do tempo. Ficando claro que em detrimento de diferentes valores de velocidades específicas de crescimento, o microrganismo que apresentar menor valor de μ será arrastado para fora do reator.

### 3.7 Efluentes da suinocultura

Existe uma vasta diversidade de alternativas que podem ser utilizadas no tratamento dos dejetos de suínos, podendo ser processos físicos, químicos ou biológicos, sendo os processos biológicos os mais empregados, devido às características altamente biodegradáveis dos dejetos de suínos. Segundo Kunz *et al.* (2008), os efluentes de suínos devem ser tratados no menor tempo possível, evitando solubilização de nutrientes, facilitando assim o tratamento posterior.

#### 3.7.1 Estocagem e utilização

Segundo Kunz *et al.* (2004), a forma mais usual de manejo dos efluentes da suinocultura no Brasil é o armazenamento em esterqueiras ou lagoas e posterior aplicação no solo. O uso dos dejetos como fertilizante no solo é vantajoso em função do conteúdo de nutrientes em sua composição. Entretanto, o uso desequilibrado poderá resultar em problemas como alterações nos parâmetros físico-químicos do solo, seletividade de espécies vegetais, mudanças na funcionalidade dos microrganismos do solo. Práticas agronômicas voltadas para manutenção da qualidade do solo e das águas superficiais e subsuperficiais são necessárias. Além dessas medidas, é interessante a busca por novas alternativas de tratamento que não dependam do uso como fertilizante do solo, considerando-se regiões com alta densidade de produção e baixa capacidade de uso agrônômico dos dejetos (SEGANFREDO, 2007).

#### 3.7.2 Biodigestor e lagoas de estabilização

A utilização de biodigestores é uma alternativa de tratamento antiga, que relaciona tratamento e energia, agregando valor aos dejetos (PERDOMO *et al.*, 2003).

A digestão anaeróbia de efluentes resulta na produção de biogás, que é composto basicamente de metano (CH<sub>4</sub> 50-60%) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub> 30%). O biogás gerado nos biodigestores pode ser purificado e aproveitado como fonte de energia na substituição de combustíveis fósseis. Além dos aspectos ambientais há uma expressiva redução na emissão de gases efeito estufa (GEE). Tornando-se uma produção auto sustentável economicamente, por meio do aproveitamento do biogás e valorização agrônômica através do biofertilizante quando se tem área agricultável suficiente para aplicação dos digestatos (Kunz e Oliveira, 2006)

Existe uma grande variedade de biodigestores que foram desenvolvidos e adaptados a diferentes substratos. O modelo lagoa coberta (também chamado de canadense) vem sendo adotado para suinocultura, devido a seu baixo custo, facilidade e rapidez de implementação (Kunz *et al.*, 2005).

Segundo Kunz *et al.* (2006), um biodigestor pode atingir eficiências de remoção de DBO de 91 %, no entanto, o sistema não remove nutrientes como nitrogênio e fósforo. Pode-se observar através da Tabela 6 alguns resultados referentes ao tratamento de dejetos de suínos com biodigestor.

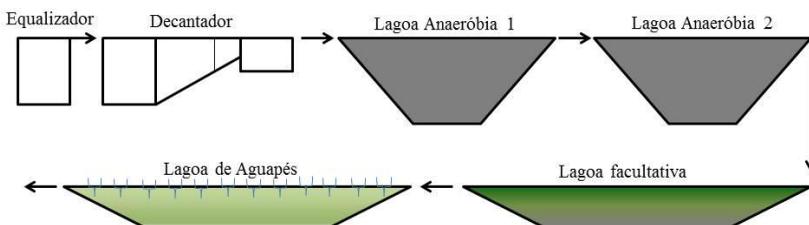
**Tabela 6** - Determinações das concentrações de matéria orgânica e nutrientes de um biodigestor.

Parâmetro	Afluente	Efluentes	% Redução
	$\text{g L}^{-1}$		
DQO	65,09 ± 14,56	8,27 ± 1,58	87,30
DBO5	34,30 ± 8,11	3,00 ± 1,34	91,25
N-NH3	2,52 ± 0,75	2,36 ± 0,63	6,34
N <sub>NTK</sub>	4,53 ± 1,07	3,14 ± 0,50	30,68
P <sub>Total</sub>	1,60 ± 0,41	0,22 ± 0,02	86,25
Sólidos Voláteis	39,22 ± 17,54	8,29 ± 4,57	78,86

Fonte: Kunz *et al.*, 2005.

Com o intuito de aprimorar o sistema quanto à remoção de nutrientes, os biodigestores são acoplados a um sistema de lagoas de estabilização.

As lagoas de estabilização são classificadas em função da atividade metabólica predominante na degradação, tais como: anaeróbias, facultativas e de maturação, podendo ser distribuídas em diferentes números e combinações (MEDRI, 1997). Na Figura 13 pode-se observar o fluxograma de um sistema de lagoas de estabilização.



**Figura 13** - Sistema de lagoas de estabilização proposto por Medri, (1997) para tratamento de dejetos de suínos.

Lagoas anaeróbias são normalmente modeladas para receber altas cargas orgânicas por unidade de volume do reator, ser completamente isenta de oxigênio dissolvido e de atividade fotossintética, mas associados a mecanismos de fermentação e respiração anaeróbios. A maior parte da matéria orgânica é consumida por via metanogênica e sulfidogênica.

O tratamento nesse tipo de lagoa é normalmente projetado para a biodegradação máxima da matéria orgânica dos efluentes. Essa degradação é dependente da atividade dos microrganismos envolvidos.

Contudo as lagoas anaeróbias tem como propósito a estabilização parcial da matéria orgânica e não purificação (MEDRI, 1997) como pode ser observado na Tabela 7 mostrando que o tratamento anaeróbio, remove basicamente matéria orgânica, mantendo uma grande quantidade de nitrogênio. Do ponto de vista ambiental, os dejetos tratados anaerobicamente não mudam suas características quando se trata de nitrogênio.

**Tabela 7** - Eficiências de remoção de carbono e nitrogênio em lagoas anaeróbias tratando efluentes da suinocultura.

Autor	MEDRI, (1997)		VIVAN, (2010)	
g L <sup>-1</sup>	DQO	NTK	DQO	NTK
Afluente	16,6±6,9	1,96±0,55	23,5	2,83
Efluente	2,92±1,2	1,48±0,19	6,64	1,41
Remoção (%)	82,0	25,0	71,0	50,0

As lagoas facultativas são as variantes mais simples no sistema de lagoas de estabilização. Operam com cargas orgânicas menores que as lagoas anaeróbias e biodigestores, podendo receber efluentes brutos (lagoa facultativa primária) quanto efluentes que já tenham passado por um tratamento (lagoa facultativa secundária). A proliferação de algas nas camadas superficiais é devido à presença de nutrientes oriundos da degradação da matéria orgânica do afluente pelas bactérias.

Já as lagoas de maturação, são aeróbias em virtude do seu dimensionamento, que é menos profundo objetivando a manutenção das condições de aerobiose. O desempenho dessas lagoas depende da concentração de oxigênio produzido pelas algas. Segundo Pearson *et al.* (1995), reduzindo a profundidade da lagoa melhora a qualidade do efluente quanto a desinfecção natural do que as lagoas mais profundas.



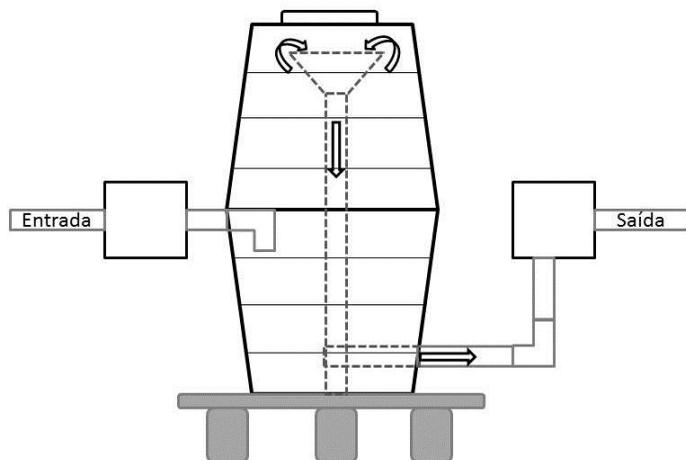
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Caracterização do efluente utilizado no sistema

Para realização dos experimentos foi utilizado como meio de alimentação; efluente de um biodigestor de alta carga, da estação de tratamento de dejetos suínos da Embrapa Suínos e Aves. Esse biodigestor foi confeccionado em fibra de vidro, com volume de 10 m<sup>3</sup> e com sistema de agitação e aquecimento. Dejetos “in natura” que passavam por uma peneira de 2mm e um tanque de equalização antes da alimentação do sistema. Na Figura 14 é apresentado uma foto do biodigestor em operação na estação de tratamento de dejetos suínos da Embrapa Suínos e Aves. A Figura 15 mostra fluxograma do biodigestor.



**Figura14-** Biodigestor da estação de tratamento de dejetos de suínos da Embrapa Suínos e Aves.



**Figura15-** Fluxograma do biodigestor da estação de tratamento de dejetos de suínos da Embrapa Suínos e Aves.

Para realização dos experimentos foram coletados 2 lotes de amostras totalizando 600 litros da saída do biodigestor, armazenados em frascos de 5 litros em câmara fria a  $-10\pm 5^{\circ}\text{C}$ . Enquanto separados, o reator nitrificante foi alimentando apenas com o sobrenadante do efluente descongelado a fim de diminuir a concentração de matéria orgânica na alimentação do reator, ao passo que o reator desnitrificante foi alimentado com o efluente “in natura”.

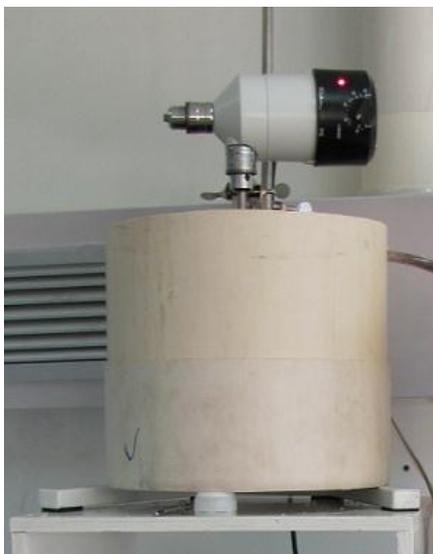
## 4.2 Configuração e partida dos reatores

Na realização do trabalho foi utilizado um sistema de tratamento de efluentes em escala de bancada baseado no processo Ludzack-Ettinger Modificado (MLE), formado por duas unidades reacionais, uma para o reator anóxico e outra para o reator aeróbio seguido de decantador.

## 4.3 Reator Desnitrificante

O reator desnitrificante, apresentado na Figura 16 foi confeccionado em PVC cilíndrico, munido de aletas laterais, com dimensões de 25 cm de altura e 9,6 cm de raio, ajustado para um volume reacional de 6,5 L, agitado através de um agitador mecânico da marca Fisatom modelo 713. O reator foi alimentado com o efluente descrito na Tabela 8 utili-

zando uma bomba peristáltica da marca Cole-Parmer Master Flex modelo HV-07553-70. A solução de nitrito de sódio foi injetada no reator por outra bomba peristáltica da mesma marca e modelo, com uma vazão de  $1,5 \text{ L d}^{-1}$  e concentração de  $224,1 \pm 13,6 \text{ mgN-NO}_2^- \text{ L}^{-1}$  ocasionando uma  $L_{\text{N-NO}_2}$  de  $0,15 \text{ gN-NO}_2^- \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . O reator operou sem controle de pH.



**Figura 16** - Reator desnitrificante de 6,5 litros utilizado no trabalho.

Para alimentação do reator desnitrificante, durante o período que os reatores estiveram separados, foi utilizado a saída do BIO-ETDS da Embrapa Suínos e Aves “in natura” como fonte de carbono e uma solução de nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ). Na Tabela 8 são apresentadas as cargas aplicadas e relações  $\text{COT/N-NO}_2^-$ , durante as várias fases de operação do reator.

**Tabela 8** - Concentração média de COT e  $\text{N-NO}_2^-$  para o reator desnitrificante em cada fase de operação enquanto os reatores estiveram separados.

F	Concentração		Carga		Relação
	mgCOT $\text{L}^{-1}$	mgN- $\text{NO}_2^-$ $\text{L}^{-1}$	gCOT $\text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$	gN- $\text{NO}_2^-$ $\text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$	COT/ N- $\text{NO}_2^-$
I	3062±248,8	224,1±13,6	0,71±0,06	0,15±0,01	4,50
II	2886±106,3	141,6±7,40	0,66±0,02	0,10±0,01	6,81
III	2981±448,7	169,5±7,00	0,69±0,10	0,12±0,005	5,58
IV	2703±264,6	199,8±12,4	0,62±0,06	0,14±0,01	4,48
V	2778±370,6	201,7±8,83	0,74±0,10	0,16±0,01	4,60
VI	1710±392,8	201,3±8,60	0,45±0,10	0,16±0,01	2,85

#### 4.4 Reator Nitritante

O reator nitritante é apresentado na Figura 17. Constitui-se de um reator aeróbio de mistura completa de fluxo contínuo, confeccionado em PVC cilíndrico munido de aletas laterais, com um volume inicial de 6,5 L que, devido as condições experimentais, passou a trabalhar com 2,5 L, em mistura completa. O reator foi alimentado com a saída do BIO-ETDS diluído 4 vezes (Tabela 9) através de uma bomba peristáltica da marca Milan modelo BP-200, com uma vazão de 7,79  $\text{L d}^{-1}$ , ocasionando uma carga de  $\text{L}_{\text{N-NH}_3}=0,40\pm0,05\text{gN-NH}_3 \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ . O controle de pH foi feito por meio de controlador da marca Sincrontec modelo S2123-6606, acoplado a uma bomba peristáltica da marca Milan modelo BP-200, com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol  $\text{L}^{-1}$ . A aeração foi realizada por duas bombas de ar da marca Air-Pump modelo G100 e 4 difusores instalados no fundo do reator e a agitação era feita por um agitador mecânico da marca fisatom modelo 713.

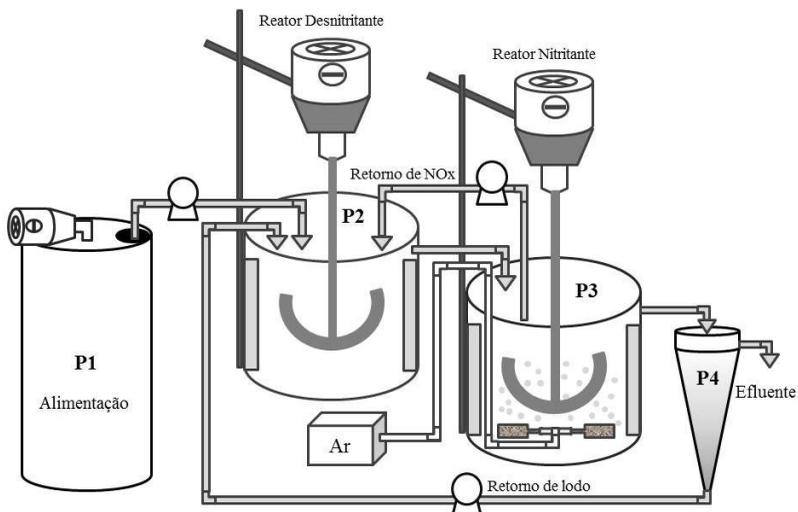


**Figura 17-** Reator nitritante utilizado no trabalho

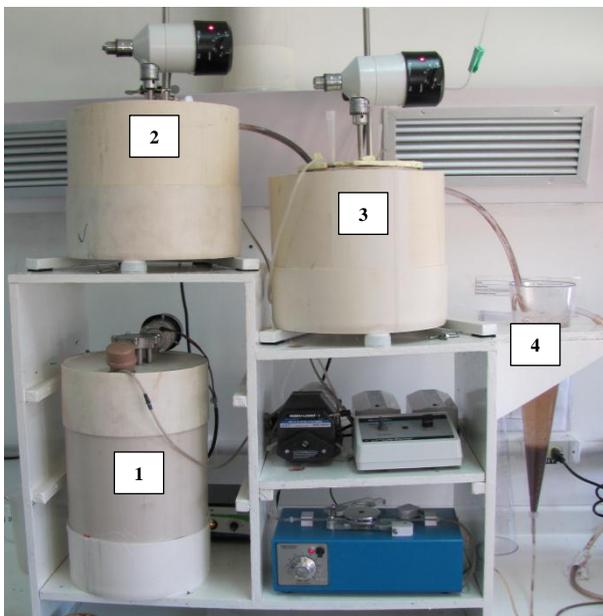
**Tabela 9** – Sobrenadante da saída do BIO-ETDS diluído 4 vezes.

Parâmetro	Alimentação reator nitritante
COT ( $\text{mg L}^{-1}$ )	123,5±64,6
N-NH <sub>3</sub> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	364,9±73,6
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	*
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	*
Alcalinidade ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1502,7±214,9
SSV/SST	1
Relação C/N	0,33

Após a estabilidade do sistema na desnitrificação e nitrificação os reatores foram acoplados e continuaram a operar com regime de alimentação contínua, recirculação de lodo e efluente conforme ilustrado nas Figuras 18 e 19.



**Figura 18** - Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes em escala de laboratório. Onde: P1, P2, P3 e P4 são pontos de amostragem.



**Figura 19** – Foto do sistema de reatores, onde: 1, recipiente de armazenamento da alimentação com agitação mecânica; 2, reator desnitritante; 3, reator nitrificante; 4, decantador.

Os reatores foram acoplados baseando-se do processo Ludzak-Ettinger Modificado(MLE). O qual consiste em duas unidades reacionais, sendo uma para o reator desnitrificante e outra para o reator nitrificante.

O sistema de reatores unidos foi alimentado com a saída do BIO-ETDS através de uma bomba peristáltica da marca Cole-Parmer Master Flex modelo HV-07553-70, o nitrito produzido era retornado para o reator desnitrificante através de uma bomba da mesma marca e modelo e a biomassa acumulada no decantador era retornada para o reator desnitrificante através de uma bomba peristáltica de marca Milan modelo BP-200, com uma relação de 0,5 vezes a vazão de alimentação.

O acompanhamento do sistema foi realizado por análises físico-químicas, realizadas no Laboratório de Estudos e Análises Ambientais (LEAA) da Embrapa Suínos e Aves de Concórdia - SC.

Os pontos de amostragem foram: P1 – entrada do sistema; P2 – reator desnitrificante; P3 – reator nitrificante e P4 – decantador conforme ilustrado na Figura 18. Na Tabela 10 são apresentados os pontos de coleta, análises e respectiva frequência das análises.

**Tabela 10** - Pontos de coleta, análises realizadas e frequência.

Pontos	Análises realizadas	Frequência das análises
P1	COT, N-NH <sub>3</sub> e Alcalinidade	3 vezes por semana
P2	COT, N-NH <sub>3</sub> , N-NO <sub>2</sub> , N-NO <sub>3</sub> e Alcalinidade	3 vezes por semana
	SST, SSF e SSV	2 vezes por mês
	pH, Temperatura e OD	Diariamente
P3	COT, N-NH <sub>3</sub> , N-NO <sub>2</sub> , N-NO <sub>3</sub> e Alcalinidade	3 vezes por semana
	SST, SSF e SSV	2 vezes por mês
	pH, Temperatura e OD	Diariamente
P4	COT, N-NH <sub>3</sub> , N-NO <sub>2</sub> , N-NO <sub>3</sub> e Alcalinidade	3 vezes por semana

## 4.5 Metodologias e técnicas analíticas

### Nitrogênio amoniacal total

A análise de Nitrogênio amoniacal total foi realizada pelo método potenciométrico com eletrodo de íon seletivo da marca Thermo segundo procedimento descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995).

## Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ )

Para determinação de nitrito e nitrato utilizou-se o método colorimétrico em um sistema de análise por injeção em fluxo conforme APHA, 1995, modificado segundo Schierhold Neto *et al.*, (2006).

## Alcalinidade total

Para determinação de alcalinidade, utilizou-se o método titulométrico (APHA, 1995). Este método é aplicável à determinação da presença de carbonato e bicarbonatos em efluentes de sistemas de tratamento de resíduos e água em geral. Utilizou-se potenciômetro TECNAL Tec-3MP; um titulador semi-automático TITRONIC T-200.

## Carbono orgânico total (COT)

Analisado com o princípio da queima a  $950^\circ\text{C}$  e medido  $\text{CO}_2$  por detector NDIR por infravermelho, pelo equipamento de análise elementar Multi Elementar Analytic® Multi C/N 2100 marca Analytik Jena equipado.

## Sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV)

Análise de sólidos foi realizada segundo procedimento descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995). As amostras foram filtradas em filtro  $0,45\mu\text{m}$ , secas em estufa a  $105^\circ\text{C}$  por uma hora (SST), depois de pesadas foram calcinadas em mufla a  $550^\circ\text{C}$  por 20 minutos e pesadas novamente (SSV).

## Determinação de pH e oxigênio dissolvido (OD)

No reator nitritante, as determinações de pH foram realizadas com controlador, analisador e transmissor da marca Sincrontec modelo S123-6606, no reator desnitrificante as determinações de pH foram realizadas com o potenciômetro da marca HANNA instruments® modelo HI 8424NEW, os eletrodos foram calibrados segundo os procedimentos descritos pelo Standard Methods (APHA, 1995), com soluções tampão (Merck) de pH 7,0 e 4,0. As determinações de OD foram realizadas com medidor da marca YSI modelo 55 Dissolved Oxygen.

## 4.6 Ensaio de atividade nitrificante

A determinação da atividade nitrificante do lodo foi realizada através de ensaios de respirometria, os quais consistem na determinação da cinética do consumo de oxigênio decorrentes do uso de substrato por uma determinada concentração de microrganismos, obtendo-se alguns parâmetros cinéticos, como  $\mu_m$  (velocidade máxima específica de crescimento),  $K_S$  (constante de saturação) e  $K_I$  (constante de inibição pelo substrato) seguindo a metodologia descrita por Reginatto *et al.* (2008).

O sistema foi composto por um Erlenmeyer de vidro (500 mL) com algumas modificações, como a implantação de duas novas aberturas laterais, visando o acoplamento dos sensores de pH e oxigênio dissolvido e adaptação de três chicanas nas laterais, com o intuito de evitar vórtices no sistema. Foi utilizado o medidor de oxigênio da marca YSI modelo 55 Dissolved Oxygen e o controlador de pH da marca Sincron-tec modelo S123-6606.

Utilizou-se um agitador magnético com aquecimento da marca IKA<sup>®</sup> modelo RH B2, através do qual se manteve a agitação e temperatura constantes. A aeração foi feita através de uma bomba de ar da marca Air-Pump modelo G100 e um dispersor.

Para correção de pH nos ensaios foram preparadas soluções de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> e HCl 2 mol L<sup>-1</sup>. Foi preparada também uma solução de NH<sub>4</sub>Cl na concentração de 30 gN-NH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> para ser utilizados nos pulsos dados durante o ensaio.

Os procedimentos aplicados para os ensaios de respirometria baseiam-se em primeiramente coletar uma amostra em suspensão do reator, centrifugá-la a uma rotação de 2000 RPR por 1 min, com uma centrífuga da marca DEAMON/IEC DIVISION modelo DPR-6000, descartar o sobrenadante e resuspender os microrganismos com água destilada, a fim de eliminar as formas nitrogenadas de amônia e nitrito. Esse procedimento era repedido quantas vezes fosse necessário, de modo a evitar qualquer influência na respiração endógena. A seguir a amostra novamente era resuspendida em solução nutriente (Tabela 11) descrita por Campos *et al.* (1999), sem adição dos compostos contendo amônio, e encaminhada para análise de sólidos suspensos, afim de verificar a concentração celular e posteriormente ajustá-la para o ensaio. Após o ajuste na concentração celular, era transferido 350 mL da solução para o biorreator, esperava-se o sistema estabilizar a uma temperatura de 30±1°C, pH de 7,5±0,1 e rotação do agitador magnético de 300 RPM.

**Tabela 11-** Composição de nutrientes do meio sintético para o ensaio de respirometria.

Componentes	Concentração
MgSO <sub>4</sub>	98 mg L <sup>-1</sup>
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	410 mg L <sup>-1</sup>
NaCl	1642 mg L <sup>-1</sup>
NaHCO <sub>3</sub>	8208 mg L <sup>-1</sup>
Solução de Micronutrientes	0,9 mL L <sup>-1</sup>

**Fonte:** Adaptado de CAMPOS *et al.* (1999).

Estabelecidas as condições de temperatura e oxigênio dissolvido no meio próximo a saturação (7 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>), uma amostra era coletada do sistema para determinação de substrato, somente verificação que esta concentração era próxima de zero. Então era interrompida a aeração e mediu-se a queda da concentração de oxigênio dissolvido ao longo do tempo. Quando a concentração de oxigênio alcançou valores próximos a 30% da concentração de saturação, era restabelecida a aeração. A velocidade de consumo de oxigênio encontrada representou a respiração endógena dos microrganismos. Este mesmo procedimento foi realizado para a determinação da cinética de consumo de oxigênio em diferentes concentrações de substrato através da realização de pulsos com determinadas concentrações.

Através do fator estequiométrico de conversão entre o oxigênio e o amônio, 4,25 mg O<sub>2</sub>.(mg N-NH<sub>3</sub>)<sup>-1</sup>, obtido pela Equação 6, pode-se calcular a velocidade específica de consumo de substrato, QNH<sub>3</sub> (mg N-NH<sub>3</sub> gSSV<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>)

A partir das velocidades de consumo de substrato e das respectivas concentrações de amônio, através de um ajuste dos dados aos modelos de Monod (Equação 28) e Andrews (Equação 29) obteve-se os parâmetros cinéticos para os microrganismos avaliados, através da regressão não linear dos dados experimentais, realizadas pelo software SAS 9.1.

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \quad \text{Equação 28}$$

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{S}{S + K_S + \frac{S^2}{K_1}} \quad \text{Equação 29}$$

#### 4.7 Ensaio cinético realizado no reator desnitrificante

O ensaio cinético realizados no reator desnitrificante tem como objetivo estimar a velocidade máxima de consumo de substrato, realizado seguindo a metodologia adaptada de Leite (2007).

O ensaio cinético de desnitrificação foi realizado em batelada, onde era retirada uma parcela de biomassa do reator e acondicionada em um sistema composto por um Erlenmeyer de vidro de 1 L (Figura 20), com algumas alterações, como acoplamento de duas aberturas laterais, com intuito de acoplar um sistema de coleta, e um balão com gás nitrogênio. A agitação e controle da temperatura eram feitas por um agitador magnético da marca IKA® modelo RH B2.



**Figura 20** - Reator utilizado nos ensaios cinéticos de desnitrificação.

O tempo de duração variou para cada concentração de substrato. A cada intervalo de tempo foram retiradas 40 mL de amostra de cada reator, realizaram-se análises de COT e  $\text{NO}_2^-$ .

Para realização dos experimentos tomara-se precauções como zerrar a concentração de substratos no reator, através de lavagens sucessivas na biomassa com meio de cultura sem substrato antes de realizar os testes cinéticos, manutenção do nível de OD abaixo de  $0,05 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ , borbulhando gás nitrogênio no sistema antes de iniciar o ensaio, ajuste inicial do pH em 8,50 e controle da temperatura em  $30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

No ensaio de desnitrificação foi utilizado o meio proposto por Wang *et al.* (1995), que continha  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  de extrato de levedura, uma

fonte de carbono como acetato de sódio, nitrito de sódio como fonte de nitrogênio, uma solução de micronutrientes e 0,1 mL L<sup>-1</sup> de solução traço de metais, apresentadas nas Tabelas 12 e 13.

**Tabela 12** - Composição da solução de micronutrientes do meio sintético para o ensaio de desnitrificação.

Componentes	Concentração
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2,9 mg L <sup>-1</sup>
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,10 mg L <sup>-1</sup>
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,17 mg L <sup>-1</sup>
NaCl	5,00 mg L <sup>-1</sup>

**Fonte:** Wang *et al.*, (1995).

**Tabela 13** - Composição da solução traço de metais.

Componentes	Concentração
MnSO <sub>4</sub>	0,005 mg L <sup>-1</sup>
CuSO <sub>4</sub>	0,005 mg L <sup>-1</sup>
FeCl <sub>3</sub>	0,005 mg L <sup>-1</sup>
NaMoO <sub>4</sub>	0,005 mg L <sup>-1</sup>

**Fonte:** Wang *et al.*, (1995).

#### 4.8 Cálculo das cargas volumétricas aplicadas nos reatores

Fez-se o cálculo das cargas volumétricas aplicadas nos reatores de acordo com a Equação 30.

$$L_x = \frac{[X].Q}{V} \quad \text{Equação 30}$$

Onde:

L<sub>x</sub> = carga volumétrica aplicada no reator (g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>)

[X] = concentração na entrada (g L<sup>-1</sup>)

X<sub>N-NH<sub>3</sub></sub> = para carga de amônia;

X<sub>N-NO<sub>x</sub></sub> = para carga de nitrito + nitrato;

X<sub>COT</sub> = para carga orgânica;

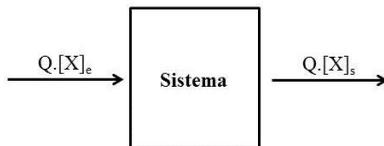
Q = vazão de alimentação (L d<sup>-1</sup>);

V = volume do reator (L).

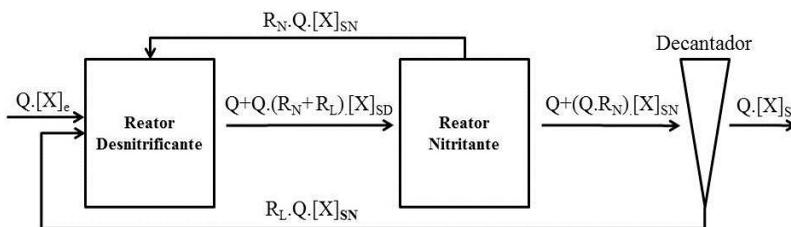
#### 4.9 Balanço de massa e cálculo das eficiências

Balanço de massa e eficiência de remoção de nitrogênio

Baseando-se na configuração apresentada na Figura 21, identificou-se as vazões e as concentrações de correntes de entrada e saída para cada um dos reatores e o sistema completo (Figura 22).



**Figura 21** - Corrente de entrada e saída (vazão e concentração) enquanto separados.



**Figura 22** - Correntes de entrada e saída (vazões e concentrações) no sistema de reatores.

A eficiência de remoção do processo na remoção de nitrogênio foi determinada pela Equação 31.

$$E = 1 - \frac{[N_T]_s}{[N_T]_e} \quad \text{Equação 31}$$

Onde:

$[N_T]_e$  = concentração de nitrogênio total (amônia) na entrada do sistema de reatores ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$[N_T]_s$  = concentração de nitrogênio total na saída do sistema ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

O sistema de reatores é de mistura completa e fluxo contínuo e a eficiência é dependente da razão de retorno entre os reatores.

Sendo assim, a eficiência teórica máxima para razão de reciclo é calculada baseando-se no balanço de massa do sistema representado na Figura 22.

Assumindo algumas hipóteses para o cálculo matemático, as quais são:

- O sistema opere em estado estacionário sem limitação de carbono e oxigênio;
- Todo nitrogênio é oxidado somente para nitrito;
- Desprezar o nitrogênio incorporado na biomassa;
- Todo nitrogênio na alimentação se encontre na forma de amônio.

Sendo assim, pode-se considerar que o nitrogênio amoniacal não sofre alteração no reator desnitrificante, sendo representado pela Equação 32, a qual representa o balanço de nitrogênio amoniacal no reator desnitrificante.

$$Q \cdot [N-NH_3]_{ed} + (Q + R_T \cdot Q) \cdot [N-NH_3]_{sn} - (Q + R_T \cdot Q) \cdot [N-NH_3]_{sd} - r[N-NH_3]_{sd} = 0$$

**Equação 32**

Onde:

$$(Q + R_T \cdot Q) \cdot [N-NH_3]_{sn} = 0$$

$$r[N-NH_3]_{sd} = 0$$

$N-NH_3$  = nitrogênio amoniacal ( $mg L^{-1}$ );

$r[N-NH_3]_{sd}$  = taxa de reação de consumo de nitrogênio amoniacal no reator desnitrificante;

$Q$  = vazão de alimentação ( $L d^{-1}$ );

$R_T$  = taxa de retorno de lodo + nitrito;

ed, sd e sn = entrada do desnitrificante, saída do desnitrificante e saída do nitritante, respectivamente.

Ou seja:

$$Q \cdot [N-NH_4^+]_{ed} = (Q + R_T \cdot Q) \cdot [N-NH_3]_{sd}$$

**Equação 33**

A Equação 34 apresenta o balanço de massa para o nitrogênio amoniacal no reator nitritante.

$$(Q + R_T \cdot Q) \cdot [N-NH_3]_{sd} - (Q + R_T \cdot Q) \cdot [N-NH_3]_{sn} - r[N-NO_2^-]_n = 0$$

**Equação 34**

Onde:

$r[N-NO_2^-]_n$  = taxa de conversão de nitrogênio amoniacal em nitrogênio na forma de nitrito.

Ou seja:

$$(Q + R_T \cdot Q) \cdot [N-NH_3]_{sd} = r[N-NO_2^-]_n \quad \text{Equação 35}$$

Para o nitrogênio na forma de nitrito, o balanço é representado pela Equação 36.

$$(Q + R_T \cdot Q) \cdot [N-NO_2^-]_{sd} + r[N-NO_2^-]_n - (Q + R_T \cdot Q) \cdot [N-NO_2^-]_{sn} = 0 \quad \text{Equação 36}$$

Onde:

$$(Q + R_T \cdot Q) \cdot [N-NO_2^-]_{sd} = 0$$

$[N-NO_2^-]$  = concentração de nitrogênio na forma de nitrito ( $mg L^{-1}$ );

$Q$  = vazão de alimentação ( $L d^{-1}$ );

$R_T$  = taxa de retorno do nitrito + lodo;

ed, sd e sn = entrada do desnitritante, saída do desnitritante e saída do nitritante, respectivamente.

Ou seja:

$$r[N-NO_2^-]_n = (Q + R_T \cdot Q) \cdot [N-NO_2^-]_{sn} \quad \text{Equação 37}$$

Rearranjando a Equação 35 na Equação 37, temos a Equação 38.

$$[N-NH_3]_{sd} = [N-NO_2^-]_{sn} \quad \text{Equação 38}$$

Ainda substituindo da Equação 38 na Equação 33 e rearranjando matematicamente, nos fornece a Equação 39.

$$[N-NO_2^-]_{sn} = [N-NH_3]_{ed} \cdot (1 + R_T)^{-1}$$

Admitindo-se:

$$[N-NH_3]_{ed} = [N_T]_e$$

$$[N-NO_2^-]_{sn} = [N_T]_s$$

Tem-se:

$$\frac{[N_T]_s}{[N_T]_e} = \frac{1}{1 + R_T} \quad \text{Equação 39}$$

Substituindo a Equação 39 na Equação 31 temos a Equação 40, que representa a eficiência teórica máxima na remoção de nitrogênio para configuração de reatores da Figura 25.

$$E = \frac{R_T}{1+R_T} \quad \text{Equação 40}$$

#### 4.10 Eficiência na remoção de carbono orgânico total

A eficiência teórica máxima na remoção de carbono orgânico total para a razão de reciclo utilizada foi calculada a partir de um balanço de massa do sistema representado anteriormente na Figura 22. Assumindo um sistema de mistura completa e fluxo contínuo.

A Equação 41 representa o balanço de massa para carbono orgânico total (COT) no reator nitritante.

$$(Q+R_T \cdot Q) \cdot [C]_{sd} - (Q+R_T \cdot Q) \cdot [C]_{sn} - r_n = 0 \quad \text{Equação 41}$$

Onde:

$$r_n = 0$$

$r_n$  = taxa de consumo de carbono orgânico no reator nitritante;

$[C]_{sn}$  = concentração de COT na saída do reator nitritante ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$[C]_{sd}$  = concentração de COT na saída do reator desnitrificante ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$Q$  = vazão de alimentação ( $\text{L d}^{-1}$ );

$R_T$  = taxa de retorno do nitrito + lodo;

O balanço de massa para o COT no reator desnitrificante é representado pela Equação 42.

$$Q \cdot [C]_{ed} + R_T \cdot Q \cdot [C]_{sn} - (Q + R_T \cdot Q) \cdot [C]_{sd} - r_d = 0 \quad \text{Equação 42}$$

Onde:

$r_d$  = taxa de consumo de COT no reator desnitrificante;

$[C]_{ed}$  = concentração de COT na alimentação do sistema ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$[C]_{sn}$  = concentração de COT na saída do reator nitritante ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$[C]_{sd}$  = concentração de COT na saída do reator desnitrificante ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$Q$  = vazão de alimentação ( $\text{L d}^{-1}$ );

$R_T$  = taxa de retorno do nitrato + lodo.

A eficiência de remoção de COT para o reator nitritante, desnitrificante e para o sistema pode ser calculada através da Equação 43.

$$E = \frac{[C]_e - [C]_s}{[C]_e}$$

**Equação 43**

Onde:

$[C]_e$  = concentração de COT na entrada do reator nitrificante, reator desnitrificante e sistema de reatores ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$[C]_s$  = concentração de COT na saída do reator nitrificante, reator desnitrificante e sistema de reatores ( $\text{mg L}^{-1}$ ).



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os dados referentes ao estudo preliminar de um reator baseado no processo Ludzack-Ettinger (LE), o qual passou para o processo Ludzack-Ettinger Modificado (MLE) com vistas a nitrificação no reator aeróbio e desnitrificação via nitrito no reator desnitrificante.

Como estudo exploratório preliminar do trabalho um reator foi operado baseando-se no processo Ludzack-Ettinger (LE), o lodo utilizado como inóculo para o sistema de reatores era proveniente de um reator de lodos ativados da estação de tratamento de dejetos de suínos da Embrapa Suínos e Aves. O processo de aclimação e partida dos reatores seguiu os procedimentos descritos por Bortoli (2010).

O sistema era alimentado com a saída do BIO-ETDS que foi coletado e armazenado conforme o item 4.1, onde se buscava a nitrificação total da amônia a nitrato no reator aeróbio e consequente desnitrificação no reator anóxico.

O reator desnitrificante manteve o pH de  $8,25 \pm 0,10$ , temperatura de  $21,8 \pm 1,66$  °C e oxigênio dissolvido de  $0,08 \pm 0,01$  mg L<sup>-1</sup>. Operava com uma carga de COT de  $L_{COT} = 0,66 \pm 0,17$  gCOT L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, e uma carga de N-NO<sub>x</sub> de  $L_{N-NO_x} = 0,33 \pm 0,15$  gN-NO<sub>x</sub> L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> ocasionando uma relação COT/ N-NO<sub>x</sub> = 2, fato esse que resultou em uma eficiência de apenas 26% na remoção de NO<sub>x</sub>, demonstrando falta de carbono disponível para desnitrificação.

Já o reator nitrificante manteve o pH de  $7,34 \pm 0,53$ , temperatura de  $22,0 \pm 1,65$  °C e oxigênio dissolvido de  $4,98 \pm 0,52$  mgL<sup>-1</sup>. Operou com uma  $L_{N-NH_3} = 0,28 \pm 0,06$  gN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, obtendo eficiência de remoção de 77 %.

Na Tabela 14 é possível observar as concentrações de entrada e saída do sistema de reatores utilizado no estudo preliminar.

**Tabela 14** - Resultados experimentais do sistema baseado no LE.

Sistema de Reatores	Entrada(mg L <sup>-1</sup> )		Saída(mg L <sup>-1</sup> )			
	N-NH <sub>3</sub>	COT	N-NH <sub>3</sub>	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	COT
	1102,5	2856,7±	93,07±	165,1	542,06	250,8±
	±122,8	741,52	102,45	±211,8	±435,99	98,54

Ainda observando a Tabela 14, pode-se verificar a falta de carbono disponível no digestato do BIO-ETDS, sendo que 91,2% do carbono foi consumido e a eficiência de remoção de nitrogênio do sistema não passou de 27,4%.

Visto que digestato do BIO-ETDS não possui carbono suficiente para a total desnitrificação é necessário a busca por novas alternativas que façam a eliminação do nitrogênio de digestatos de reatores anaeróbios tratando dejetos de suínos com baixa relação carbono/nitrogênio sem suplementação externa de carbono.

## 5.1 Processo de nitrificação e desnitrificação

### 5.2 Partida do sistema de reatores

A partida do sistema de reatores se deu com a separação do processo LE, conforme descrito no item 4.2, a fim de selecionar e adaptar a flora microbiana estabelecendo o processo de nitrificação no reator aeróbio e desnitrificação no reator anóxico, alimentados com a saída do BIO-ETDS (Tabela 15), após esse período os reatores foram conectados baseando-se no processo MLE e analisados como um todo.

**Tabela 15** - Composição média do efluente coletado no BIO-ETDS.

Parâmetro	Lote 1	Lote 2
COT (mg L <sup>-1</sup> )	2898,3±339,9	1861,5±354,0
N-NH <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	1059,9±195,6	906,3±77,8
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	*	*
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	*	*
Alcalinidade (mg L <sup>-1</sup> )	6859,2±568,7	6370,5±1255
SSV/SST	0,70	0,61
Relação C/N	2,73	2,05

\* Concentração abaixo do limite de detecção.

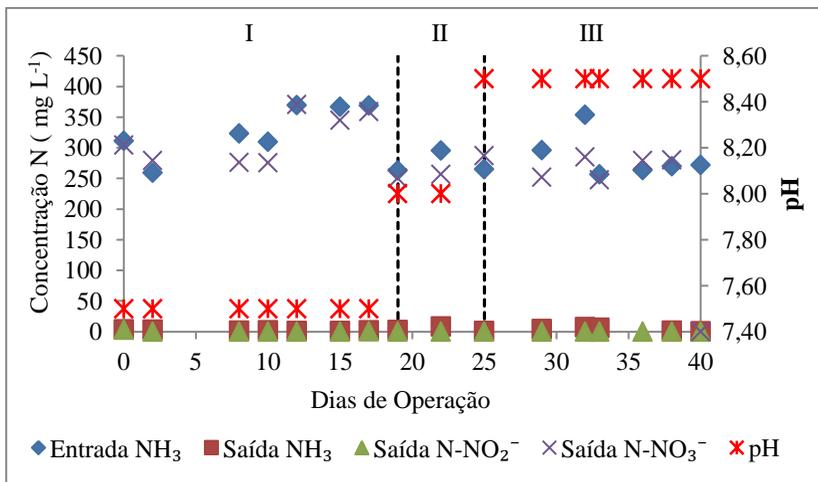
#### 5.2.1 Estabelecimento do processo de nitrificação no reator aeróbio

#### 5.2.2 Alteração no pH

O sistema de nitrificação partiu de um reator que operava com oxidação total da amônia a nitrato, a partir do momento em que foi separado foi alimentado com a saída do BIO-ETDS diluída 4 vezes, em função da alta concentração de amônia na saída do BIO-ETDS, obtendo uma concentração de amônia de 329,94±41,30 mg L<sup>-1</sup>, a uma vazão de 5,41 mL min<sup>-1</sup>, resultando uma carga de 0,40 gN-NH<sub>3</sub> d L<sup>-1</sup> e um TRH de 20 horas (Figura 23). Durante o período que corresponde entre o dia 0 e o dia 19 o sistema operou com um pH de 7,50±0,10. Esse período

serviu para adaptação à nova alimentação, já que anteriormente era alimentado com a saída do reator desnitrificante, correspondendo a fase I.

Com o período de adaptação estabelecido e a biomassa adaptada a nova alimentação iniciou-se a fase II do período 1, que teve como estratégia para seleção das BOA o aumento gradativo no pH, já que as BON são mais sensíveis a concentrações de amônia livre (SCHMIDELL e REGINATTO, 2005).



**Figura 23** - Comportamento do reator aeróbio durante o período 1.

O aumento do pH no período 1 se deu da seguinte forma, passou de 7,50 (fase I) para 8,00 (fase II) e depois para 8,50 (fase III). Mudança essa que não acarretou na inibição das BON pela concentração de amônia livre, que, segundo ANTHONISEN *et al.* (1976), deveriam começar a sofrer inibição em concentrações acima  $10 \text{ mgNH}_3 \text{ L}^{-1}$ , sendo que as concentrações de amônia livre chegaram a  $12,58 \text{ mgNH}_3 \text{ L}^{-1}$  sem qualquer inibição (Tabela 16). O oxigênio dissolvido manteve-se a uma concentração de  $2,70 \pm 0,46 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Tabela 16** - Resultados médios e desvio padrão para o período I do reator de nitrificação. Onde F-fase.

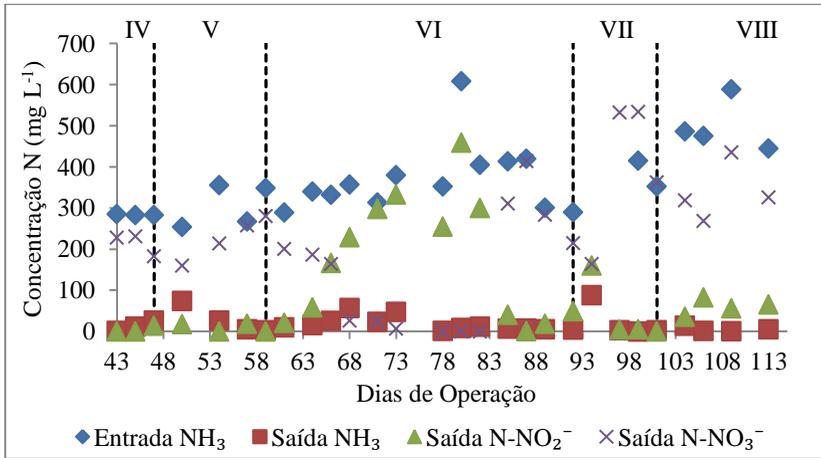
F	Dias	pH	Entrada N-NH <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Amônia Livre (AL) (mg L <sup>-1</sup> )	Produção (%)		Eficiência de remoção N-NH <sub>3</sub> (%)
					N-NO <sub>2</sub>	N-NO <sub>3</sub>	
I	0-18	7,50	329,94±	0,04±	0,20±	99,8±	99,33±0,37
			41,30	0,01	0,38	0,38	
II	19-22	8,00	279,28±	0,38±	0,00	100,0±	98,0±1,27
			22,80	0,28		0,0	
III	23-40	8,50	282,60±	2,18±	0,00	100,0±	98,99±0,95
			33,90	4,40		0,0	

### 5.2.3 Diminuição do tempo de retenção hidráulico (TRH)

Como a estratégia de aumento do pH não surgiu efeito quanto a inibição das BON, optou-se pela diminuição do TRH, mantendo as condições operacionais da fase III.

As BOA e as BON são autotróficas e obtêm energia para seu crescimento através da nitrificação. Segundo Cervantes *et al.* (2009), a reação de oxidação da amônia a nitrito (Equação 1) tem a liberação de energia livre ( $\Delta G^\circ$ ) de 274 kJ mol<sup>-1</sup>, já a reação de oxidação do nitrito a nitrato (Equação 2) apresenta uma energia livre ( $\Delta G^\circ$ ) de 74 kJ mol<sup>-1</sup>. Assim, as BOA obtêm mais energia que as BON por mol de nitrogênio oxidado, implicando em uma maior produção de biomassa por mol de nitrogênio, que seria de 0,15 mgSSV N-NH<sub>3</sub> para as BOA e 0,02 mgSSV N-NO<sub>2</sub> para as BON.

Os dados referentes ao período 2 de operação do reator nitritante são apresentados na Figura 24 e Tabela 17.



**Figura 24** - Comportamento das formas nitrogenadas no reator nitritante durante o período 2 e 3.

**Tabela 17** - Resultados médios e desvio padrão no período 2 e 3. Onde F – fase e P – período.

P	F	TRH (h)	L (g L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ) N-NH <sub>3</sub>	Produção		Eficiência de remoção N-NH <sub>3</sub> (%)
				N-NO <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	N-NO <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	
2	IV	15	0,45±0,01	0,00	229,7±2,4	97,7±2,71
	V	10	0,69±0,11	12,48±8,50	203,8±42,0	87,9±12,0
	VI	6,0	1,44±0,37	167,6±154,4	146,03±145,3	95,2±4,84
	VII	5,0	1,65±0,36	54,82±73,35	361,33±199,38	93,1±12,1

O retorno de biomassa foi mantido, a fim de verificar até onde o sistema manteria eficiência na remoção de amônia e se haveria acúmulo de nitrito. O pH do reator foi mantido em 8,50 e o TRH foi reduzido gradativamente, tendo como parâmetro de mudança a eficiência de oxidação da amônia.

Por questões operacionais a partir do período 2 o volume do reator foi ajustado e passou a ter um volume de 2,5 L.

Na fase IV, a vazão de alimentação foi ajustada para 2,78 mL min<sup>-1</sup>, obtendo um TRH de 15 h, consequentemente a L<sub>N-NH3</sub> passou para 0,45±0,01 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. A eficiência de remoção de amônia foi de

97,72%. O reator não teve acúmulo de nitrito, sendo que grande parte forma de N-NOx encontrava-se na forma de nitrato.

Na fase V, a vazão de alimentação foi aumentada para  $4,15 \text{ ml min}^{-1}$ , ocasionando um TRH de 10 h, a  $L_{N-NH_3}$  passou para  $0,69 \pm 0,11 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . A eficiência de remoção de amônia diminuiu para 70,6% logo que o reator sofreu a mudança no TRH, recuperando-se após adaptação, chegando a uma eficiência de 98,15% no final da fase V, que correspondeu do dia 47 ao dia 57 de operação.

Na fase VI, a vazão de alimentação foi aumentada para  $6,9 \text{ ml min}^{-1}$ , diminuindo o TRH para 6 h, ocasionando uma  $L_{N-NH_3}$  de  $1,44 \pm 0,39 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . A eficiência de remoção de amônia praticamente não sofreu alteração, mantendo uma média de 95,2 %.

Essa mudança de TRH na fase VI ocasionou um acúmulo de nitrito no reator 2 dias após a mudança, aumentando gradativamente. No dia de operação 78 a concentração de nitrito da saída do reator era de  $255,0 \text{ mg L}^{-1}$  e a saída de nitrato praticamente nula. Mas no dia de operação 85 o reator voltou a oxidar toda amônia a nitrato.

Na fase VII, constatando que teve um acúmulo de nitrito na fase VI, aumentou-se a vazão de alimentação para  $8,35 \text{ ml min}^{-1}$ , ocasionando um TRH de 5 h, a  $L_{N-NH_3}$  passou para  $1,65 \pm 0,36 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Repetindo o que aconteceu na fase V a eficiência de remoção de amônia teve um pequeno decréscimo no segundo dia de alteração da vazão, chegando a 74,9%, logo voltando ao normal com eficiência na remoção de 99,1%.

Mesmo com as mudanças de TRH e aumento expressivo na  $L_{N-NH_3}$ , o reator teve um acúmulo temporário de nitrito com oxidação total da amônia na fase VI, devido a problemas operacionais no reator.

Já no período 3, fase VIII, a temperatura foi ajustada a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , manteve-se o TRH de 5 h e a  $L_{N-NH_3}$   $2,26 \pm 0,41 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . O reator manteve a eficiência de 98,9% na remoção de amônia, e passou a acumular nitrito a partir do quarto dia de mudança na temperatura, mantendo uma média de  $60,15 \pm 19,45 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrito na saída do reator.

#### 5.2.4 Mudança na idade do lodo (IL)

O reator aeróbio operou até esta fase sem descarte de lodo, assim, a biomassa produzida foi recirculada após sedimentação ao reator aeróbio. No momento que se iniciou o descarte (período 4, fase IX), a concentração de biomassa no reator era de  $4,73 \text{ gSSV L}^{-1}$ .

Como parâmetro de mudança na IL foi utilizado a eficiência na geração de nitrito.

Os descartes de lodo passaram a ser calculados segundo a equação 44:

$$IL = \frac{V \times SSVR}{Q_{DL} \times SSVL} \quad \text{Equação 44}$$

Onde:

IL = idade do lodo (d);

V = volume do reator aeróbio (L);

SSVR = sólidos suspensos voláteis no tanque de aeração ( $\text{mg L}^{-1}$ );

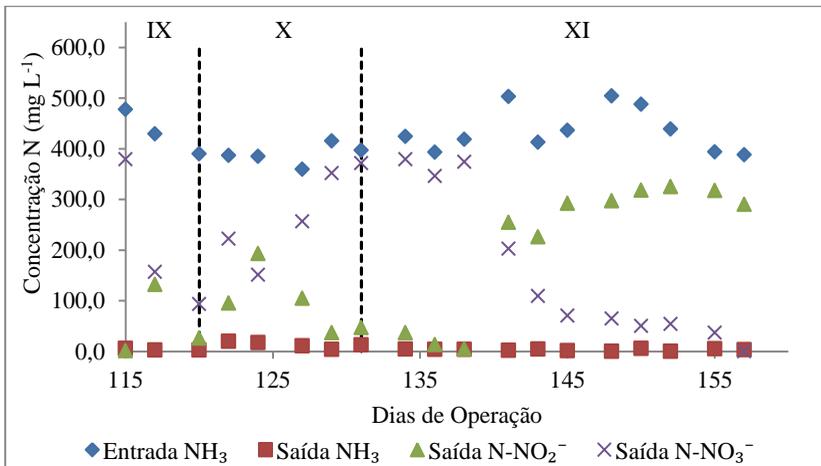
SSVL = sólidos suspensos voláteis do lodo no decantador ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$Q_{DL}$  = vazão de descarte de lodo ( $\text{mLd}^{-1}$ ).

A estratégia de descarte é baseada nas diferentes velocidades de crescimento entre as bactérias nitrificantes. O objetivo do descarte era selecionar as BOA, descartando as BON (PAREDES *et al.*, 2007).

O processo de descarte foi realizado diariamente, mantendo as condições operacionais anteriores de pH (8,50), temperatura ( $35^\circ\text{C}$ ), aeração ( $> 1,50 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ ).

A partir do descarte de lodo o reator obteve diferentes tempos de idade do lodo (IL). O período 4 é dividido em três fases, compreendendo as fases IX, X e XI. Os dados referentes ao período 4 do experimento podem ser observados na Figura 25 e na Tabela 18.



**Figura 25** - Comportamento das formas nitrogenadas no reator nitrificante durante o período 4 do experimento.

**Tabela 18** - Resultados médios e desvio padrão dos dados referentes ao período 4.

P	F	IL	L (g L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ) N-NH <sub>3</sub>	Produção		Eficiência de remoção N-NH <sub>3</sub> (%)
				N-NO <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	N-NO <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	
	IX	20	2,08±0,21	53,1±69,4	209,7±149,8	99,19±0,31
4	X	15	1,87±0,10	95,5±62,2	270,5±91,3	96,67±1,57
	XI	10	2,10±0,21	216,3±130,2	153,4±146,0	99,26±0,46

Na fase IX, o reator operava com uma vazão de alimentação de 8,35 mL min<sup>-1</sup>, e um TRH de 5 h, ocasionando uma L<sub>N-NH<sub>3</sub></sub> de 2,08±0,21 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. A concentração de sólidos no reator era de 4,73 gSSV L<sup>-1</sup>.

Baseando-se no estudo realizado por Police *et al.* (2002), optou-se por iniciar o descarte objetivando uma IL de 20 d, no qual a vazão de descarte de lodo (Q<sub>DL</sub>) era de 30,6 ml d<sup>-1</sup>. A oxidação da amônia não sofreu alteração, permanecendo em 99,1%, chegando a concentração de nitrito de 132,0 mg L<sup>-1</sup> e nitrato de 156,6 mg L<sup>-1</sup>, mas em seguida o reator voltou a oxidar grande parte da amônia a nitrato.

Na fase X, a concentração de SSV no reator era de 2,49 g L<sup>-1</sup>, a Q<sub>DL</sub> de 24,6 ml d<sup>-1</sup>, objetivando uma IL de 15 d. A remoção de amônia manteve uma média de 96,6%.

Logo após a mudança, o reator teve um aumento no acúmulo de nitrito chegando a 193,2 mg L<sup>-1</sup>, já nitrato teve uma concentração mínima de 151,3 mg L<sup>-1</sup> no segundo dia que a IL passou de 20 para 15 d. Após o acúmulo máximo de nitrito nesse período, o sistema voltou a diminuir gradativamente a concentração de nitrito na saída, chegando a uma concentração de 36,9 mg L<sup>-1</sup>.

Já na fase XI a IL foi ajustada para 10 d, com uma concentração de SSV no reator de 3,14 g L<sup>-1</sup> e um Q<sub>DL</sub> de 40,7 mL d<sup>-1</sup>. O reator não sofreu alteração na eficiência de remoção de amônia que se manteve em 99,3%. No dia de operação 141, sétimo dia após a diminuição da IL o nitrito aumentou gradativamente passando a uma concentração de 317 mg L<sup>-1</sup> e estabilizando depois disso.

### 5.2.5 Testes de atividade nitrificante

O objetivo do teste era avaliar a microbiota presente na biomassa do reator nitritante.

#### 5.2.5.1 Teste de atividade nitrificante na biomassa

O teste de atividade nitrificante foi realizado no dia de operação 95.

Seis diferentes concentrações de substrato foram usadas, variando de 45,28 a 599,4 mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. A concentração de biomassa foi de 4,37 gSSV L<sup>-1</sup>, a respiração endógena teve uma velocidade de consumo de Oxigênio (QO<sub>2</sub>X) de 0,407 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> e uma velocidade específica de consumo de oxigênio (QO<sub>2</sub>) de 0,093 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>gSSV<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.

Através do coeficiente estequiométrico de conversão de amônia a nitrato, o consumo de 1 mg de N-NH<sub>3</sub> corresponde ao consumo de 4,25 mg de O<sub>2</sub>. Sendo assim, pode-se calcular a taxa específica de consumo de substrato para cada pulso com concentrações diferentes. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 19.

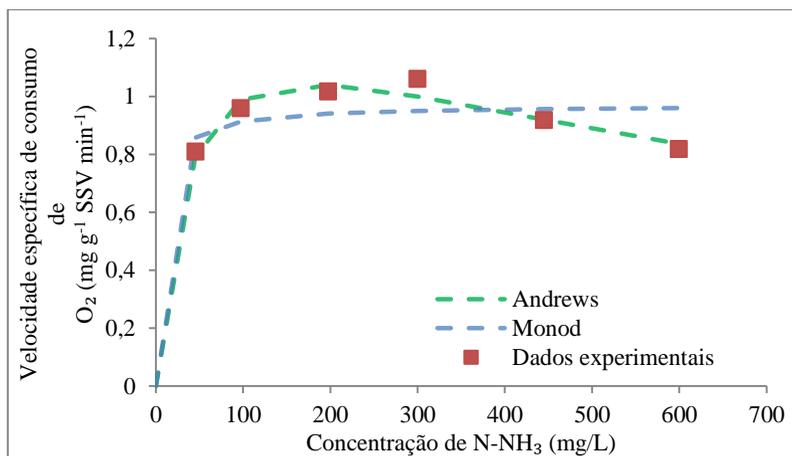
**Tabela 19** - Resultados obtidos no teste de atividade nitrificante na biomassa aclimatada do sistema nitritante.

Pulso	S (mgN-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	QO <sub>2</sub> X + Endógena (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	QO <sub>2</sub> X (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	QO <sub>2</sub> (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> SSV min <sup>-1</sup> )	QN <sub>3</sub> (mgN-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> SSV min <sup>-1</sup> )
1	45,28	4,162	3,972	0,815	0,191
2	97,20	4,80	4,50	0,960	0,225
3	197,5	5,044	4,744	1,017	0,239
4	299,7	5,236	4,936	1,061	0,249
5	444,4	4,612	4,312	0,918	0,216
6	599,4	4,178	3,879	0,818	0,192

Na Figura 26 são apresentados os dados de QO<sub>2</sub> referentes a cada aumento de concentração de substrato (N-NH<sub>3</sub>). Pode-se observar que a inibição pelo substrato ficou próxima a 300 mg L<sup>-1</sup>. Bortoli (2010), realizando os mesmos ensaios, nas mesmas condições, em um reator aeróbio alimentado com a saída de um reator desnitrificante, obteve um enriquecimento da biomassa ao longo do experimento, mas a inibição pelo substrato manteve-se em uma concentração em torno de 200 mgN-NH<sub>3</sub>L<sup>-1</sup>.

Fazendo uma regressão não linear dos dados experimentais, foi possível encontrar o melhor modelo que se ajusta a biomassa nitrificante. Os resultados das regressões não lineares dos pontos experimentais para o modelo de Monod e Andrews são apresentados na Figura 26.

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Andrews, representando o melhor modelo para biomassa nitrificante, indicando ainda a existência de inibição, limitando a velocidade de consumo de substrato nos microrganismos utilizados.



**Figura 26-** Regressão não linear dos pontos experimentais para o modelo de Andrews e Monod em função da concentração de substrato.

Através da regressão não linear, com ajuste dos dados experimentais aos modelos, obtiveram-se os parâmetros cinéticos da atividade do inóculo para o processo de nitrificação (Tabela 20)

**Tabela 20-** Parâmetros dos modelos de Andrews estimados através da regressão não linear.

	$\mu_m$ (g O <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> SSV min <sup>-1</sup> )	$\mu_m$ (gN-NH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> SSV d <sup>-1</sup> )	K <sub>S</sub> (mg N-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	K <sub>I</sub> (mg N-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )
Andrews	1,470	0,345	36,34	860,7
Monod	0,96	0,225	5,90	-

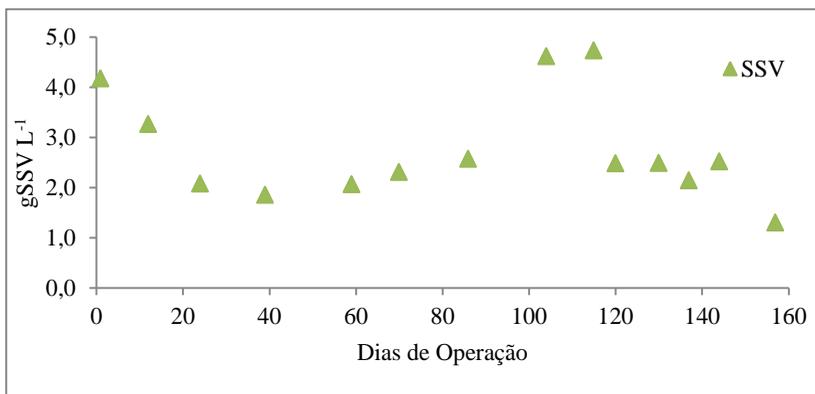
A atividade dos microrganismos nitrificantes pode variar em função da operação e alimentação imposta aos microrganismos do reator (Reginatto *et al.*, 2007).

O valor de  $\mu$ m obtido nesse experimento é 1,78 vezes maior que os valores obtidos por Bortoli (2010), que foi de  $\mu$ m = 0,193 (g N-NH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> SSV d<sup>-1</sup>) (ambos os dados obtidos através do modelo de Andrews) tratando dejetos de suínos somente com processos de separação físico-química.

## 5.2.6 Acompanhamento da biomassa no reator nitritante

No início do experimento o reator nitritante apresentava uma concentração de SSV de 4,17 g L<sup>-1</sup>, pelo fato do sistema já estar em operação. Como pode ser observada na Figura 27, quando o sistema foi separado, a concentração de SSV diminuiu, chegando a uma concentração de 1,85 gSSV L<sup>-1</sup> no dia de operação 39. Como a alimentação do sistema passou da saída do reator desnitrificante para a saída do BIO-ETDS diluída, pode ter ocorrido o consumo das bactérias heterotróficas que estavam presentes no reator, associado à contribuição da mudança na alimentação. A partir do dia de operação 39 a concentração de SSV no reator passou a aumentar, chegando a uma concentração de 4,62 gSSV L<sup>-1</sup> no dia 104, se mantendo até o dia 115.

Após o dia 115 iniciou-se o controle da idade do lodo, baixando a concentração sólidos para 2,48 gSSV L<sup>-1</sup>.



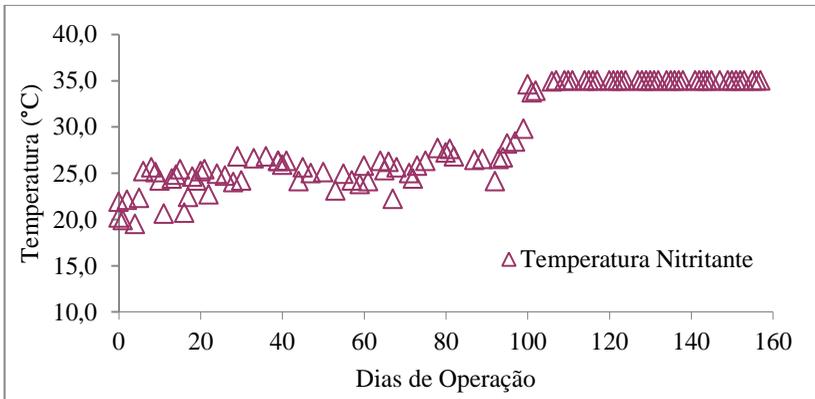
**Figura 27**–Evolução da concentração de SSV no reator nitritante.

## 5.2.7 Avaliação de outras variáveis de processo

### 5.2.7.1 Temperatura

O reator aeróbio foi mantido à temperatura ambiente até o dia de operação 99. A temperatura média antes do controle foi de  $24,25 \pm 1,77^\circ\text{C}$ .

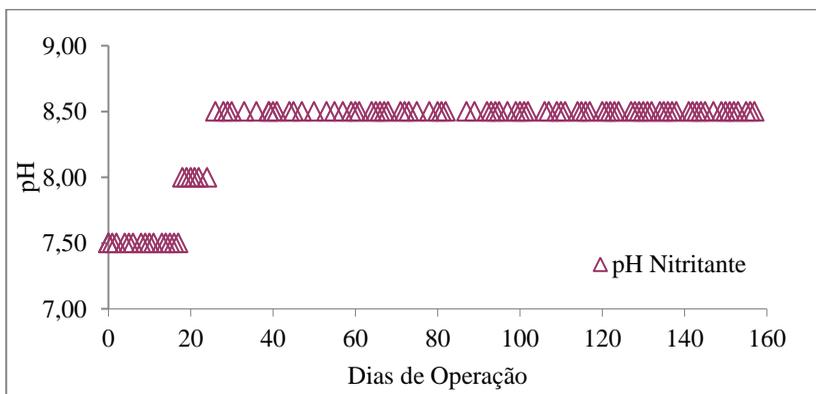
A partir do dia de operação 99, o reator passou a operar com uma temperatura controlada de  $35^\circ\text{C}$  (Figura 28). A temperatura exerce forte influencia nas velocidades de nitrificação, alterando a cinética das reações bacterianas. Segundo VERSTRAETE e PHILIPS (1998), para temperaturas superiores a  $25^\circ\text{C}$  existe uma maior atividade das BOA, em relação as BON, permitindo uma maior probabilidade de acúmulo de nitrito do que em temperaturas mais baixas. Isto indica que a temperatura mantida no reator após o dia 99 foi propícia ao desenvolvimento preferencial das BOA frente as BON.



**Figura 28** - Temperatura do reator nitritante durante o experimento.

### 5.2.7.2 pH

O pH influencia na atividade dos microrganismos, podendo afetar as enzimas envolvidas no metabolismo, bloqueando o sitio ativo de forma reversível. Sendo responsável por reger o equilíbrio entre amônia e o íon amônio e nitrito e ácido nitroso. Como pode-se observar na Figura 29, o reator nitritante operou com pH controlado. Inicialmente o pH foi mantido em 7,50 objetivando a aclimação e suplementação de alcalinidade, já que o efluente de alimentação era diluído e não dispunha de alcalinidade suficiente para a oxidação da amônia. Após esse período, o pH foi elevado para 8,00 e posteriormente para 8,50 onde seguiu por todo experimento, com o intuito de deslocar o equilíbrio do íon amônio para amônia, afim de inibir as BON.



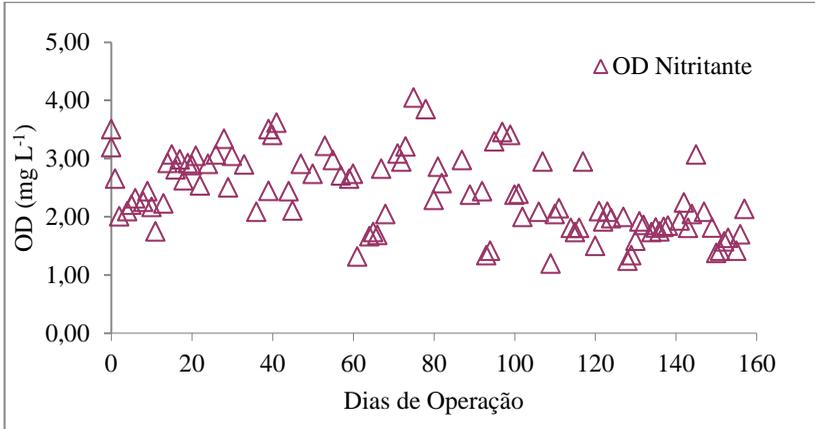
**Figura 29** - pH do reator nitritante durante o experimento.

Segundo Anthonisen *et al.* (1976), valores de pH acima de 7,8 e concentração de amônio acima de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  ocorrerá inibição, e como as BON, principalmente as do gênero *Nitrobacter*, são mais susceptíveis a inibição, visto sua maior sensibilidade às concentrações elevadas de amônia livre.

### 5.2.7.3 Oxigênio dissolvido (OD)

Na literatura, o controle do OD é uma das estratégias mais utilizadas para o controle da nitrificação, impedindo o crescimento das BON. Nesse experimento optou-se por não usar o OD como parâmetro de controle na supressão das BON, pelo fato do efluente de alimentação ser muito variável, mesmo em parcelas congeladas, tornando complicado o controle fino e estável do OD ao longo do experimento.

O reator trabalhou com OD em torno de  $2,37 \pm 0,66 \text{ mg L}^{-1}$ . Bortoli (2010) observou que concentrações de OD entre  $1,0$  e  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  não afetaram o processo de nitrificação, trabalhando com um processo MLE alimentado com dejetos de suínos. Como o processo de nitrificação consome 25% menos oxigênio, os valores obtidos nesse experimento não interferem no processo. Os dados referentes a concentração de OD no reator nitritante podem ser observados na Figura 30.

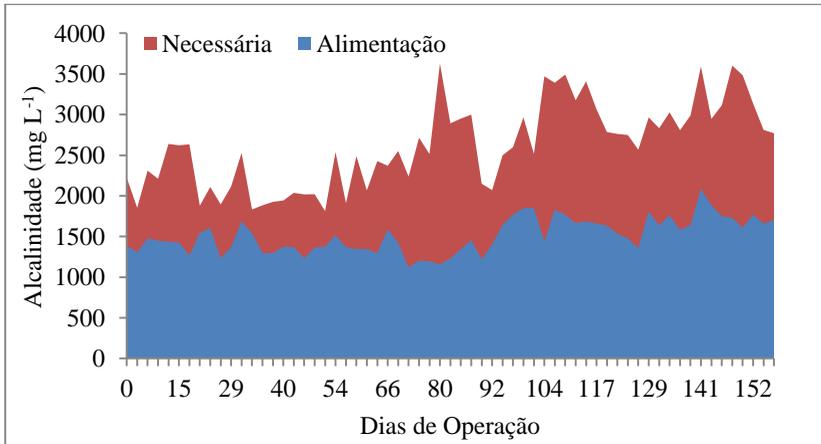


**Figura 30** - OD do reator nitrificante durante o experimento.

#### 5.2.7.4 Alcalinidade

A nitrificação é um processo que consome alcalinidade, pela liberação de 2 moles de  $H^+$  por mol de amônia oxidada. A produção de 1 mol de  $H^+$ , resulta no consumo de 1 equivalente de alcalinidade ou 50 g em termos de  $CaCO_3$ , o consumo é de 100 g $CaCO_3$  por mol de N (14g), ou seja,  $100/14 = 7,14$  mg $CaCO_3$ /mgN (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

O efluente de alimentação do reator nitrificante foi a saída do BIO-ETDS diluído 4 vezes com água destilada para ajustar a concentração de amônia na entrada do reator, já que o efluente “in natura” tinha concentrações muito elevadas, essa diluição acabou levando ao suplemento de alcalinidade do sistema, haja vista que na alimentação do sistema a relação foi de  $4,23 \pm 0,71$  mg $CaCO_3$ /mg N- $NH_3$ , mostrando ser necessária a suplementação de alcalinidade, como pode observado na Figura 31.

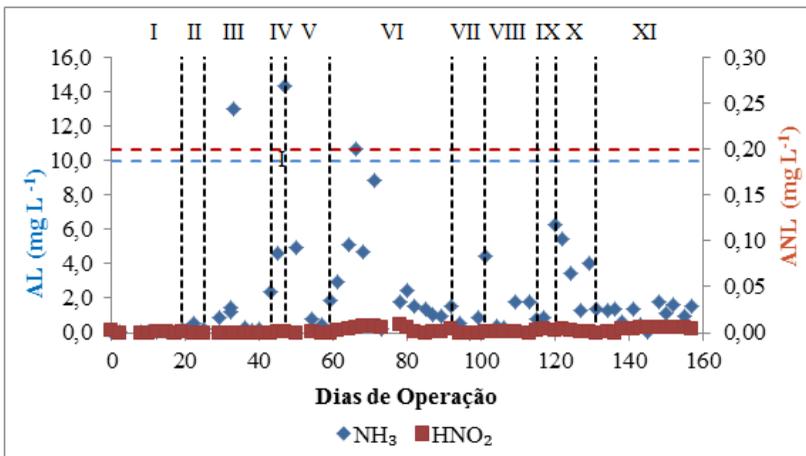


**Figura 31** - Alcalinidade na alimentação do reator nitrificante necessária para total oxidação da amônia na entrada do reator nitritante.

### 5.2.8 Amônia livre e ácido nitroso livre

As concentrações de amônia livre e ácido nitroso livre no experimento foram estimadas segundo o modelo proposto por Anthonisen *et al.* (1976).

Os valores obtidos durante todo experimento podem ser observados na Figura 32, a qual mostra que devido aos elevados valores de pH a concentração de ácido nitroso livre não ultrapassou os valores de inibição ( $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ ) sugerido por Anthonisen *et al.* (1976). Apesar do elevado pH, as concentrações de amônia livre estiveram, na maior parte do experimento, em concentrações abaixo do limite de inibição ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) proposto por Anthonisen *et al.* (1976), chegando a concentração máxima de  $14,29 \text{ mg L}^{-1}$ , causando inibição nas BON, resultando no acúmulo de nitrito, como pode ser observado na relação  $\text{N-NO}_2^- / \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$  (Tabela 21).



**Figura - 32** - Acompanhamento da amônia livre e ácido nitroso livre ao longo do experimento no reator nitritante.

**Tabela 21** - Acompanhamento da relação  $N-NO_2^-/N-NO_2^-+N-NO_3^-$  no reator nitritante em cada uma das fases.

Período	1				2			3		4	
Fase	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	XI	X	XI
$N-NO_2^-/$ $N-NO_2^-$					0,06	0,52	0,18	0,12	0,23	0,27	0,60
$+N-$ $NO_3^-$	0,0	0,0	0,0	0,0	±	±	±	±	±	±	±
					0,04	0,45	0,23	0,09	0,23	0,19	0,37

Ainda observando as Figuras 32 e a Tabela 21, é possível verificar que as BON sofreram uma pequena inibição com concentrações de amônia livre acima do limite de  $10 \text{ mgNH}_3 \text{ L}^{-1}$ , indicando favorecimento das BOA em BON a estas condições.

Liang e Liu (2007), trabalhando com biofiltro aerado tratando lixiviado de aterros sanitários, tiveram aclimação das BON em concentrações de 122 e  $224 \text{ mgNH}_3 \text{ L}^{-1}$ .

### 5.3 Estabelecimento do processo de desnitrificação via nitrito no reator anóxico

O reator desnitrificante foi operado com a finalidade de adaptar e enriquecer os microrganismos desnitrificantes para realização do processo de desnitrificação, já que, anteriormente a fonte de substrato era o nitrato. Iniciou-se o processo de adaptação do reator desnitrificante com a concentração de SSV no reator de  $4,94 \text{ g L}^{-1}$  e uma relação COT/N-

$\text{NO}_2^-$  de 4,3, que teoricamente seria suficiente para redução de toda carga de alimentação de nitrito.

O experimento no reator desnitrificante foi dividido em fases, as quais compreendem a I, II, III, IV, V e VI. Sendo que a suplementação de nitrito foi feita com uma solução de nitrito de sódio.

Na fase I, o reator foi operado com uma  $L_{\text{COT}}$  de  $0,69 \pm 0,06 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  e uma  $L_{\text{N-NO}_2}$  de  $0,15 \pm 0,01 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , com um TRH de 34,66 horas.

A relação  $\text{COT/N-NO}_2^-$  na fase I foi de  $4,58 \pm 0,55$ . Durante a fase I o reator manteve-se estável na remoção de COT com uma eficiência média de 96,39%, já o nitrito teve algumas variações, chegando a uma eficiência média de remoção de 79,56%.

A relação de  $\text{COT/N-NO}_2^-$  consumido foi de  $5,18 \pm 0,98$ , mostrando ser bem maior que o resultado obtido no ensaio cinético de desnitrificação que foi de 2,9 (item 5.5).

Na fase II, com o objetivo de atingir uma desnitrificação completa, a  $L_{\text{N-NO}_2}$  foi reduzida para  $0,10 \pm 0,01 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , o TRH foi mantido em 34,66 horas.

Com a redução da carga de nitrito na entrada do sistema a relação  $\text{COT/N-NO}_2^-$  passou a ser  $6,81 \pm 0,39 \text{ (m/m)}$ , ocasionando logo no segundo dia uma desnitrificação completa. A relação de  $\text{COT/N-NO}_2^-$  consumido também aumentou e passou para  $7,44 \pm 1,93 \text{ (m/m)}$ .

Com 100% de desnitrificação na fase II, partiu-se para a fase III, na qual a carga de nitrito foi aumentada para  $L_{\text{N-NO}_2} = 0,12 \pm 0,005 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , e a  $L_{\text{COT}}$  passou para  $0,69 \pm 0,10 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Mantendo as mesmas condições de TRH. Com essa mudança o reator passou a trabalhar com uma relação  $\text{COT/N-NO}_2^-$  de  $5,88 \pm 0,97 \text{ (m/m)}$ . A eficiência média de remoção de COT foi de 98,53%, já a eficiência média na desnitrificação foi de 97,73%, com uma relação de consumo  $\text{COT/N-NO}_2^-$   $5,87 \pm 0,86 \text{ (m/m)}$ .

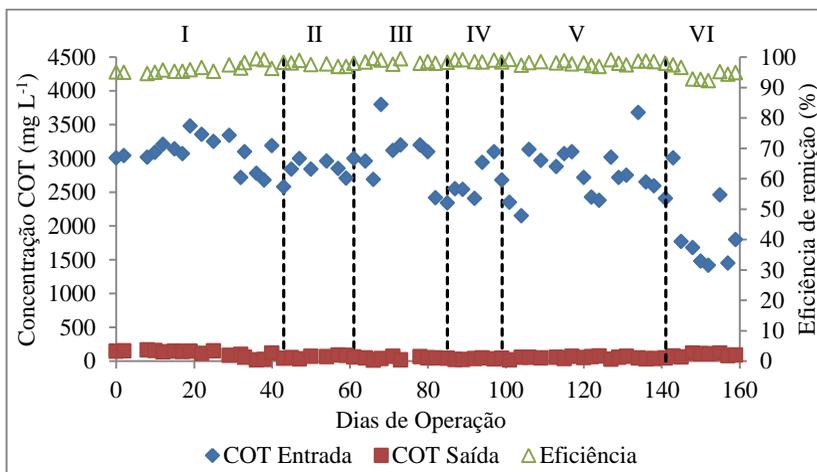
Na fase IV, a carga de nitrito foi aumentada para  $L_{\text{N-NO}_2} = 0,14 \pm 0,01 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , a carga média de COT foi de  $L_{\text{COT}} = 0,62 \pm 0,06 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  gerando uma relação  $\text{COT/N-NO}_2^-$  de  $4,48 \pm 0,73 \text{ (m/m)}$ . A eficiência de remoção de COT foi de 98,74% e a eficiência de desnitrificação foi de 91,33%, com uma relação de consumo de  $\text{COT/N-NO}_2^-$  de  $4,68 \pm 0,61 \text{ (m/m)}$ .

Na fase V, que compreende o dia de operação 101, o aumento da carga se deu pelo aumento da vazão de alimentação do efluente do BIO-ETDS que passou de 1,04 para  $1,20 \text{ ml min}^{-1}$ , já a vazão de alimentação do meio contendo nitrito passou de 2,08 para  $2,40 \text{ ml min}^{-1}$ , sendo que, o aumento foi proporcional. Essa mudança ocasionou uma diminuição no TRH do reator desnitrificante que passou de 34,72 para 30,09 horas. Com o aumento da vazão a  $L_{\text{COT}}$  passou para  $0,74 \pm 0,10 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  e a

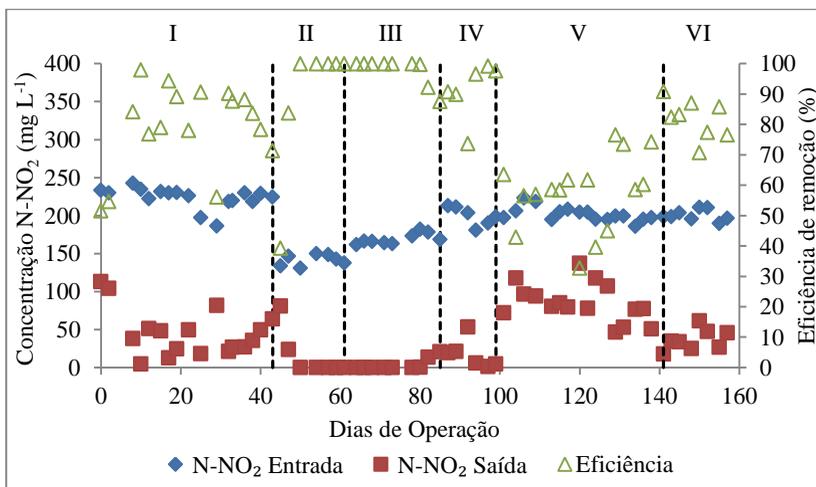
carga de nitrito passou para  $L_{N-NO_2}=0,16\pm 0,01 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . A relação  $COT/N-NO_2^-$  na alimentação passou para  $4,60\pm 0,67 \text{ (m/m)}$ , já a relação  $COT/N-NO_2^-$  consumida foi para  $6,21\pm 1,20 \text{ (m/m)}$ .

A eficiência de remoção de COT se manteve em 98,09% e a eficiência de desnitrificação decaiu para uma média 60,81%, sendo que no dia de operação 141 (40 dias após a mudança nas vazões) o reator chegou a uma eficiência de desnitrificação de 90,87%.

Pode-se observar de forma mais simplificada através da Figura 33 que mostra as eficiências do reator desnitrificante quanto a remoção de COT, e através da Figura 34 o comportamento do nitrito ao longo do experimento.



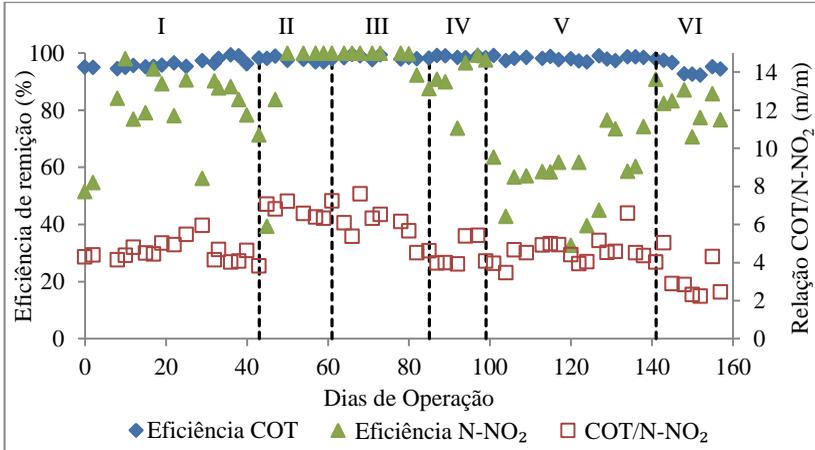
**Figura 33** - Acompanhamento do reator desnitrificante quanto a remoção de COT ao longo do experimento.



**Figura 34** - Acompanhamento do nitrito no reator desnitritante ao longo do experimento.

A relação  $COT/N-NO_2^-$  tem influência crucial na eficiência de desnitrificação, variando de acordo com a fonte de carbono. Efluentes de reatores anaeróbios são uma fonte de carbono mais recalcitrante que o efluente bruto (sem qualquer forma de tratamento), pois os microrganismos anaeróbios consomem o carbono facilmente disponível, restando um carbono de difícil degradação (recalcitrante).

Observa-se na Figura 35 que a maior eficiência de desnitrificação foi entre as fases II e III quando a relação  $COT/N-NO_2^-$  estava em  $6,30 \pm 0,89(m/m)$ .



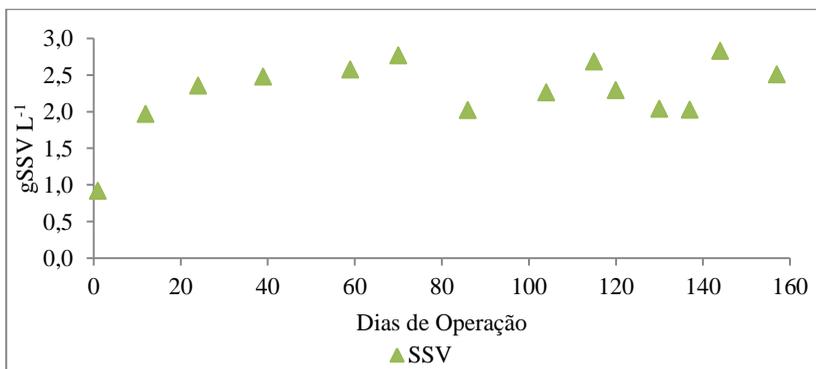
**Figura 35** – Relação COT/N-NO<sub>2</sub> e eficiências de remoção no reator desnitrificante.

Pode-se observar também através da Figura 35 que no dia de operação 141, quando a alimentação foi do lote 2, a eficiência de desnitrificação foi maior com uma relação COT/N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> menor, o que leva a inferir que a eficiência da desnitrificação está associada a eficiência do biodigestor em degradar o carbono. Assim, biodigestores de alto rendimento tendem a produzir um digestato mais biodegradado dificultando a desnitrificação.

Segundo o ensaio cinético de desnitrificação que utilizou uma fonte de carbono prontamente disponível, o acetato de sódio, o consumo máximo de COT teve uma relação de consumo de COT/N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>=2,91, demonstrando que a saída do biodigestor é uma fonte complexa (recalcitrante) de carbono, necessitando uma relação COT/N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> maior para que ocorra a desnitrificação.

#### 5.4 Evolução da biomassa no reator desnitrificante

Quando o reator desnitrificante foi separado a concentração de SSV era de 0,91 gSSV L<sup>-1</sup>, como pode ser observado na Figura 38 os SSV do reator desnitrificante evoluíram até o dia de operação 36, após esse dia o reator manteve estabilidade, mantendo com uma concentração média 2,47±0,30 gSSV L<sup>-1</sup> até o dia que os reatores foram unidos, ou seja, dia de operação 157.



**Figura 36** - Evolução da concentração de SSV no reator desnitrificante.

### 5.5 Estudo cinético de consumo de substrato no reator desnitrificante

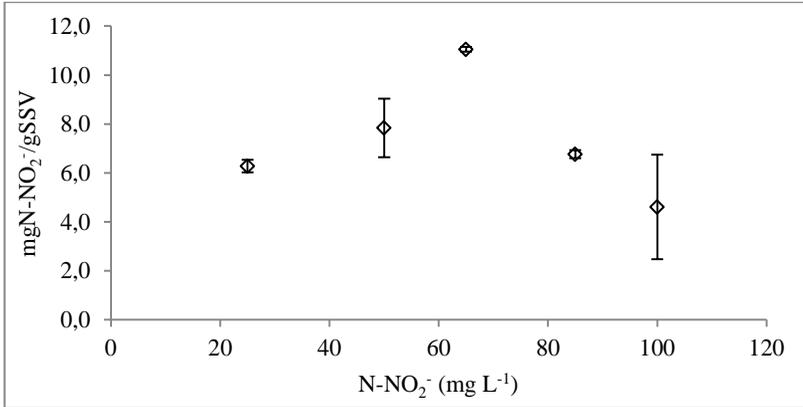
Os ensaios cinéticos foram realizados com várias concentrações de nitrito, afim de encontrar as velocidades máximas de consumo de substrato e a concentração de inibição pelo nitrito nos microrganismos desnitrificantes.

Os ensaios cinéticos foram realizados em duplicata com ajuste do pH em 8,50 e temperatura de  $30,0 \pm 1$  °C, as concentrações de nitrito e COT podem ser observadas na Tabela 22.

**Tabela 22**- Concentrações de nitrito e COT nos ensaios cinéticos de desnitrificação.

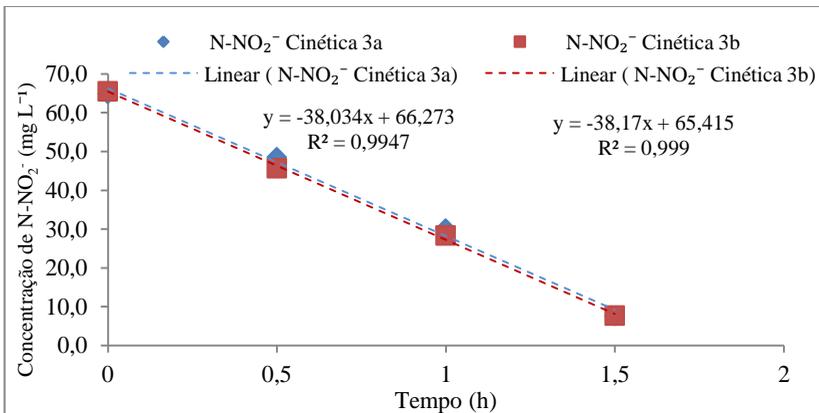
Ensaio Cinético	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	COT (mg L <sup>-1</sup> )
1	23,25±0,35	126,6±2,12
2	45,33±1,65	241,85±0,92
3	65,17±0,47	347,4±8,34
4	84,33±0,24	323,8±19,1
5	100,5±0,70	399,3±23,1

Pode-se observar através da Figura 37 que a biomassa desnitrificante sofre inibição pelo nitrito em concentrações acima de  $64,17 \text{ mg L}^{-1}$ . Atingindo o valor máximo de consumo de nitrito na concentração de  $65,17 \text{ mg L}^{-1}$ .

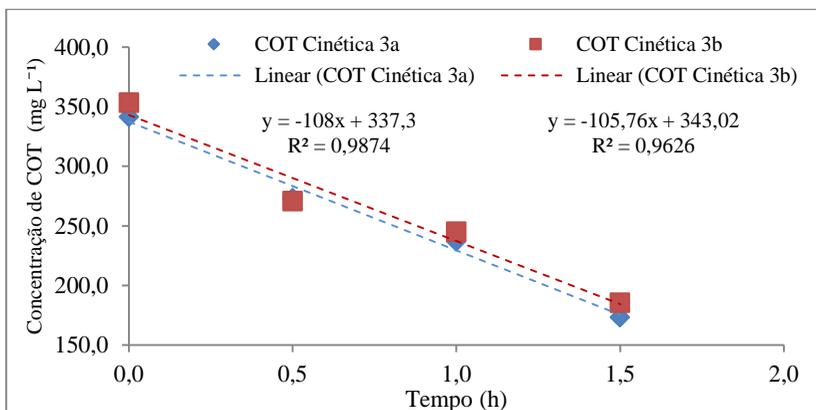


**Figura37-** Inibição por nitrito no reator desnitritante.

Nas Figuras 38 e 39, são apresentados os intervalos de tempo no ensaio cinético 3, no qual se obteve as velocidades máximas de consumo de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e COT respectivamente, através da inclinação máxima da tangente da curva dos pontos experimentais.



**Figura 38-** Velocidades máximas de consumo de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e seus respectivos intervalos de tempo.



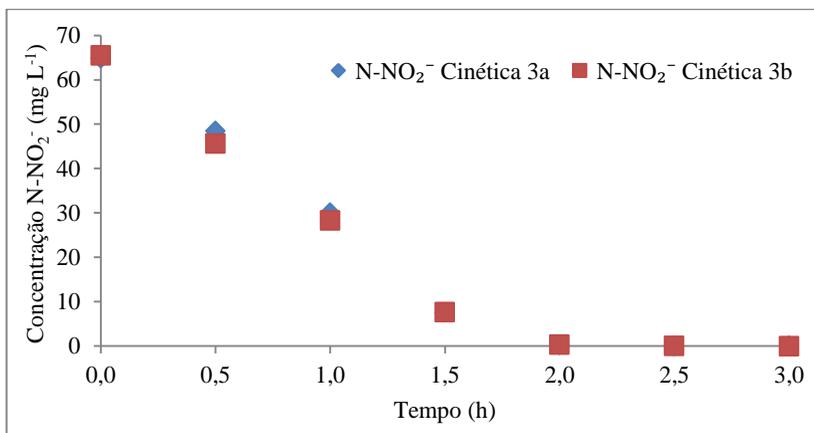
**Figura 39-** Velocidades máximas de consumo de COT e seus respectivos intervalos de tempo.

As velocidades máximas específicas de consumo de  $\text{N-NO}_2^-$  e COT foram calculadas através da razão entre a velocidade máxima de consumo de substrato pela concentração de biomassa no intervalo de tempo onde ocorreu o maior consumo de substrato.

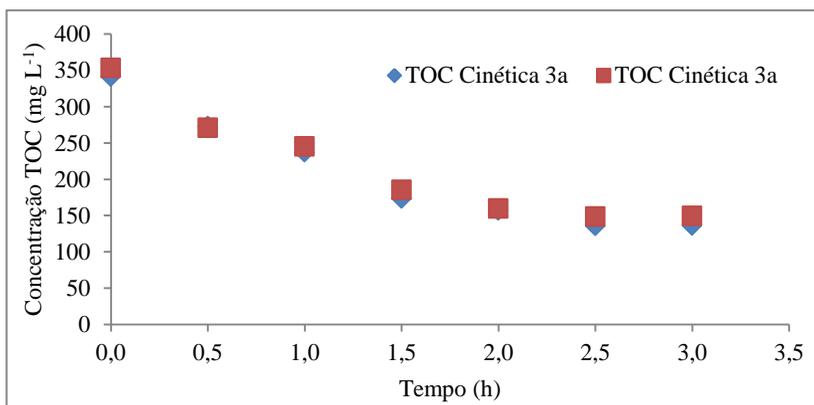
Portanto a velocidade máxima de consumo de substrato para a cinética 1 foi de  $0,112 \text{ gCOT L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  e  $0,038 \text{ gN-NO}_2^- \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , sendo assim, as velocidades específicas de consumo de substrato foram de  $0,032 \text{ gCOTgSSV h}^{-1}$  e  $0,011 \text{ gN-NO}_2^- \text{ gSSV h}^{-1}$ .

Já para o ensaio cinético 2 a velocidade máxima de consumo de substrato foi de  $0,111 \text{ gCOT L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  e  $0,038 \text{ gN-NO}_2^- \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , e portanto as velocidades específicas de consumo de substrato foram de  $0,032 \text{ gCOTgSSV h}^{-1}$  e  $0,011 \text{ gN-NO}_2^- \text{ gSSV h}^{-1}$ .

Os resultados dos ensaios de desnitrificação podem ser observados nas Figuras 40 e 41 para  $\text{N-NO}_2^-$  e COT, respectivamente.



**Figura 40-** Resultados dos ensaios cinéticos de consumo de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> para o reator desnitrificante.



**Figura 41-** Resultados dos ensaios cinéticos de consumo de COT para o reator desnitrificante.

A concentração de SSV dos ensaios cinéticos não sofreram alteração, e o consumo de substrato se deu logo nas primeiras horas dos ensaios.

Os ensaios cinéticos apresentaram uma relação de consumo de COT/N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> de 2,93 e 2,90 para cinética 3a e 3b respectivamente, demonstrando um consumo menor que obtido no reator desnitrificante que manteve-se em  $5,98 \pm 1,56$ .

## 5.6 Avaliação de outras variáveis de processo

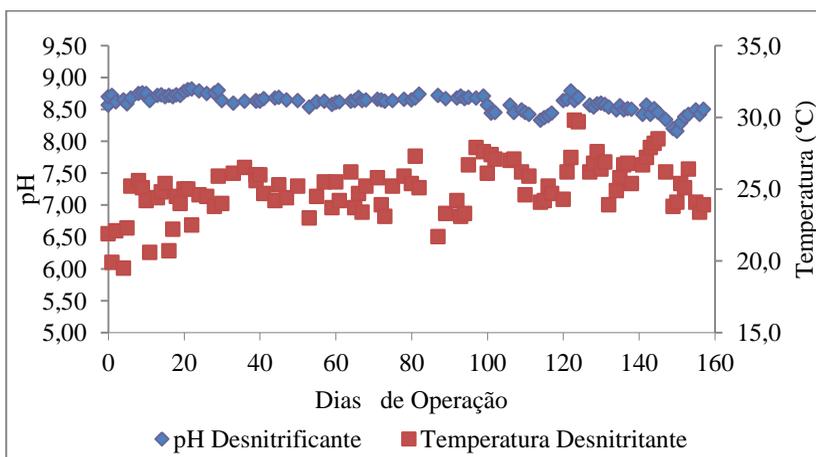
### 5.6.1 Temperatura e pH

O reator desnitrificante foi mantido a temperatura ambiente, durante todo experimento. A temperatura média do reator desnitrificante foi de  $25,01 \pm 1,92$  °C.

Na Figura 42, visualiza-se o acompanhamento da temperatura ao longo de todo experimento no reator desnitrificante.

A desnitrificação possui uma faixa de temperatura bastante ampla quanto a temperatura, contudo, Surampalli *et al.* (1997) relataram que a faixa ótima se encontra no intervalo de 10 a 30°C. Mas segundo Wiesmann (1994) as condições ótimas de temperatura para bactérias desnitrificante é de 35°C.

O pH do reator desnitrificante manteve-se muito estável ao longo do experimento, como pode ser observado na Figura 42. O pH do reator desnitrificante é extremamente importante quando se trabalha com desnitrificação via nitrito, pelo fato das bactérias desnitrificantes serem sensíveis a baixas concentrações de ácido nitroso livre ( $0,02 \text{ mgHNO}_2 \text{ L}^{-1}$ ).



**Figura 42** – Acompanhamento do pH e da temperatura no reator desnitrificante ao longo do experimento.

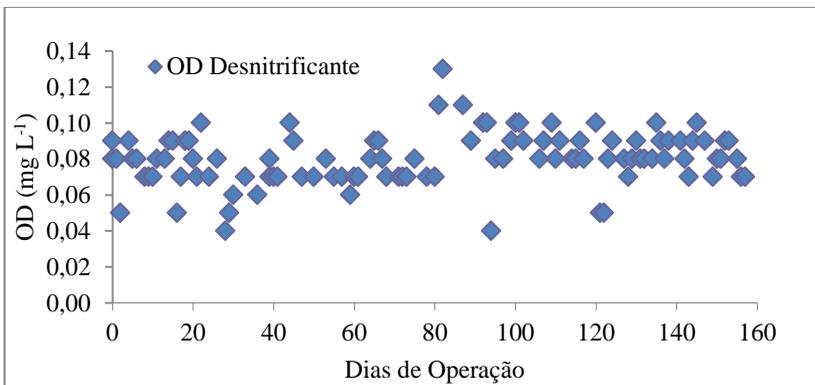
Segundo Zhu (2011), a concentração de ácido nitroso livre que causa inibição é de  $0,02 \text{ mgHNO}_2 \text{ L}^{-1}$ , portanto a toxicidade do nitrito no reator desnitrificante é modulada pela concentração de nitrito e pelo pH.

Devido ao alto pH as concentração de ácido nitroso livre no reator desnitrificante são desprezíveis.

### 5.6.2 Oxigênio dissolvido (OD)

O oxigênio dissolvido é uma variável muito importante no processo de desnitrificação, pois o oxigênio compete com o nitrito e o nitrato como aceptor final de eletros. O oxigênio é energeticamente mais favorável, dificultando a desnitrificação na presença de altas concentrações de oxigênio dissolvido.

O OD do reator desnitrificante manteve-se em média a  $0,08 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ , como pode ser observado na Figura 43.



**Figura 43** - Acompanhamento do oxigênio dissolvido (OD) no reator desnitrificante ao longo do experimento.

Observando a Figura 43, pode-se concluir que o reator desnitrificante não teve influência do OD no processo, pois segundo Schmidell e Reginatto (2007), o reator anóxico não sofre influência na eficiência em concentrações de OD abaixo de  $0,30 \text{ mg L}^{-1}$ .

## 5.7 Acoplamento dos reatores

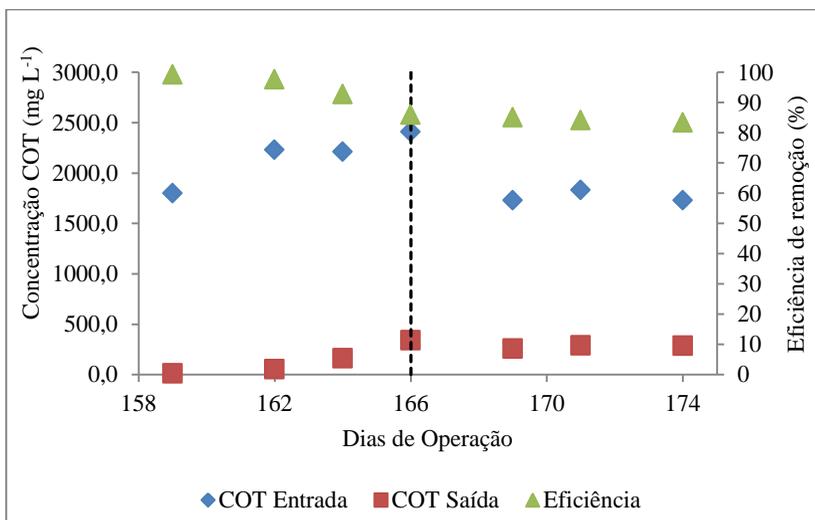
Após um período de 157 dias de operação, e estabelecidos os respectivos processos (nitrificação no reator aeróbio e desnitrificação no reator anóxico) os reatores foram unidos, baseando-se no processo MLE conforme descrito no fluxograma representado pela Figura 21.

Com a junção dos reatores, o sistema passou a ser alimentado somente com o efluente do BIO-ETDS do lote 2, com uma vazão de

1,04 ml min<sup>-1</sup>, ocasionando um TRH de 6 dias, a relação de retorno de nitrito foi estabelecida em 1:1(v/v) e a relação de retorno de lodo do decantador por questões operacionais também foi de 1:1(v/v). Com isso o reator desnitrificante passou a operar com um TRH de 34,6 horas e o reator nitrificante passou de 5 para 13,3 horas. Após o dia 166 a relação de retorno de nitrito passou para 2:1, alterando o TRH dos reatores para 26 horas no reator desnitrificante e 10 horas no reator nitrificante.

Com a junção dos reatores, o controle da IL no reator nitrificante parou com o intuito de verificar se o reator continuaria gerando apenas nitrito, já que o lodo seria retornado para o reator desnitrificante e utilizado como fonte de carbono.

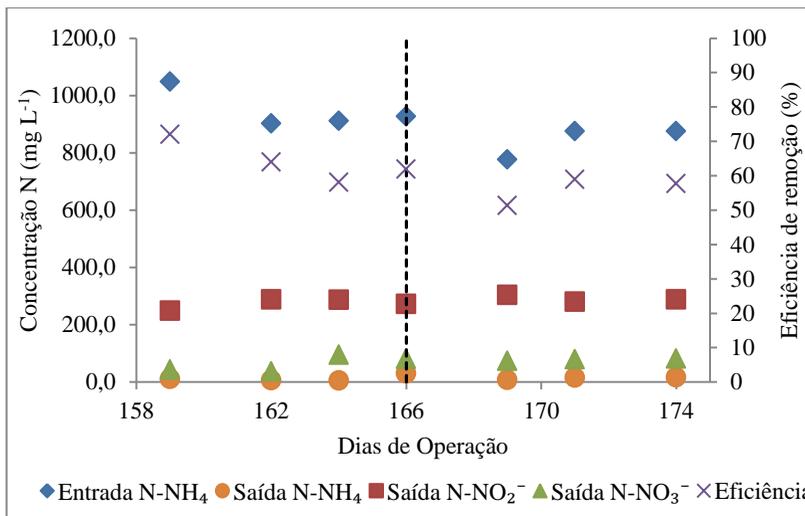
Pode-se observar através da Figura 44a evolução das concentrações de COT e eficiências de remoção no sistema de reatores. Em função da baixa relação C/N do efluente do BIO-ETDS o reator desnitrificante necessitou de suplementação de COT, que foi realizada com acetato de sódio, com uma relação de 1:1 (COT/N-NO<sub>x</sub>), sendo que, no dia 166 com o aumento do retorno de nitrito a relação COT/N-NO<sub>x</sub> na forma de acetato de sódio passou a ser de 0,5:1 em função do aumento da vazão de retorno.



**Figura 44-** Acompanhamento da concentração de COT na entrada e saída do sistema de reatores.

Com a junção dos reatores pode-se observar através da Figura 45 que o reator aeróbio manteve a produção de nitrito, pois na saída do

sistema uma grande concentração de nitrito e uma pequena parcela de nitrato. Quanto a remoção de nitrogênio, o sistema manteve uma média de remoção de 60,5%.



**Figura 45** - Acompanhamento das formas nitrogenadas no sistema de reatores.

Na Tabela 23 são apresentados os parâmetros de acompanhamento do sistema de reatores no período que trabalharam juntos.

**Tabela 23** - Monitoramento do sistema de reatores.

Reator	pH	OD (mg L <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Alcalinidade (mg L <sup>-1</sup> )
Desnitrante	8,71±0,10	0,09±0,02	26,5±2,15	4740,6±374,7
Nitritante	8,68±0,08	2,38±0,77	35,0	1992,5±423,5

Após a junção dos reatores o reator nitritante não necessitou mais suplementação de alcalinidade, pois a alcalinidade na saída do reator desnitrante era suficiente.

Os sólidos suspensos voláteis dos reatores se mantiveram em 2,98 gSSV L<sup>-1</sup> no reator desnitrante, próximo as concentrações de quando estes operaram separadamente e a concentração no reator nitritante manteve-se em 2,39 gSSV L<sup>-1</sup>, tendo um leve aumento comparado ao período que estava trabalhando individualmente.

Segundo os resultados obtidos após o acoplamento dos reatores, o sistema manteve estabilidade na geração de nitrito, obteve uma média de

remoção de nitrogênio em torno de 60% podendo ser aprimorada, otimizando as taxas de retorno de nitrito, o qual não era o objetivo do trabalho. Os resultados mostram também a importância da disponibilidade da matéria orgânica para a desnitrificação, pois é o fator limitante na eficiência de remoção de nitrogênio de efluentes que já passaram por algum tratamento biológico.



## 6 CONCLUSÕES

O sistema de lodos ativados para tratamento de dejetos de suínos da Embrapa Suínos e Aves mostrou-se uma boa fonte de microrganismos nitrificantes e desnitrificantes para ser utilizada como inóculo de outros reatores.

O reator nitritante não teve influência na inibição por amônia livre, pois chegou a concentrações próximas a  $14,29 \text{ mgNH}_3 \text{ L}^{-1}$  sem qualquer inibição tanto das BOA quanto das BON.

A seleção das BOA pelo TRH foi atingida, mas o sistema manteve instabilidade na geração de nitrito.

O reator nitritante atingiu altas cargas de remoção de amônia com um TRH baixo, chegando a carga de  $L_{\text{N-NH}_3} = 2,10 \pm 0,21 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , com e pH de 8,50, temperatura de  $35^\circ\text{C}$ , aeração  $> 1,50 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ .

O controle da idade do lodo mostrou-se a melhor alternativa para atingir a nitrificação (em condições de  $\text{pH}=8,5$  e temperatura de  $35^\circ\text{C}$ ), partindo de um reator trabalhando com nitrificação total, sendo que a estabilidade na nitrificação foi atingida com a idade do lodo de 10 dias,  $\text{pH}$  de  $8,50 \pm 0,1$  e temperatura de  $35^\circ\text{C}$ .

O efluente da saída do BIO-ETDS possui carbono que não é prontamente disponível mesmo para desnitrificação via nitrito, pois nos experimentos obteve-se uma média de consumo de  $5,5 \text{ gCOT/gN-NO}_2^-$ , valor bem acima do que demonstrou o valor máximo de consumo na cinética de desnitrificação que foi de  $2,9 \text{ gCOT/gN-NO}_2^-$ .

A cultura de microrganismos desenvolvida no reator desnitrificante começa a sofrer inibição por nitrito em concentrações acima de  $65 \text{ mg L}^{-1}$ .

Após o acoplamento dos reatores, o sistema se manteve estável, o reator nitritante mesmo sem descarte de sólidos manteve estabilidade na geração de nitrito.



## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Promover a otimização das proporções de reciclo, a fim de encontrar as eficiências máximas de remoção.
- Avaliar a capacidade do sistema desnitrificante em consumir lodo anaeróbio como fonte de carbono.
- Avaliar a atividade da biomassa aeróbia após o reator desnitrificante.
- Avaliar a influência do maior tempo de retenção hidráulico no reator desnitrificante no consumo do carbono recalcitrante.
- Caracterizar as espécies de microrganismos específicas do sistema através de técnicas de FISH e PCR.



## 8 REFERÊNCIAS

- ANTHONISEN, A.C., LOEHR R.C., PRAKASAM, T.B.S., SRINATH, E.G. (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal WPCF*. Vol 48. p. 835-852.
- APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th ed. American Public Health Association. Washington, DC. 1995.
- BORTOLI, M.; Partida, Operação e Otimização de um Sistema de Nitrificação/Desnitrificação Visando a Remoção de Nitrogênio de Efluente da Suinicultura pelo Processo Ludzack-Ettinger Modificado, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, 2010.
- CAMPOS, J. L.; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J. M.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. Nitrification at high ammonia loading rates in an activated sludge unit. *Bioresource Technology*, v. 68, p. 141-145. 1999.
- CERVANTES, F.J.; Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution. London, NY: IWA Publishing, 2009, 420 p.
- DE LA TORRE, A.I.; CARBALHO, J.M.; ROSET, F.J.; MUÑOS, M.J. Ecotoxicological evaluation of pig slurry. *Chemosphere*, 41, 1629-1635, 2000.
- GRADY, C. P. L. Jr.; DAIGGER, G. T.; LIM, C. H.; Biological Wastewater Treatment, 2. ed., New York-NY, Ed. Marcel Dekker, Inc, 1999, 1039p, ISBN 0-8247-8919-9.
- GERARDI, M.H.; Nitrification and denitrification in the activated sludge process, New York, Wiley-Interscience, 2002, 193p.
- HAGOPIAN, D. S.; RILEY, J. G. A closer look at the bacteriology of nitrification. *Aquacultural Engineering*, v. 18, p. 223-244, 1998.

- HELLINGA C.; SCHELLEN, A.A.J.C.; MULDER, J.W.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HEIJNEN, J.J. (1998) The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium rich wastewater. *Water Science Technology*.vol. 37.p. 135 a 142.
- HENZE, M.; HARREMOES, P.; JANSEN, J. C.; ARVIN, E. Wastewater treatment – Biological and chemical process. Springer Verlag, 2ª Edição, Alemanha, 1997.
- HER, J. -J. e HUANG, J. -S.; Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. *Biore-sourceTechnology*, Nº 54, p.45-51, 1995.
- IBGE, Sistema de Recuperação Automática de Dados. IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br>. Acesso em 25 de dez. de 2011.
- JETTEN, M.S.M; STROUS, M.; VAN DE PAS-SCHOONEN, K.T.; SCHALK, J.; VAN DONGEN, U.G.J.M.; VAN DE GRAAF, A.A.; LOGEMANN, S.; MUYZER, G.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; KUENEN, J.G.; The anaerobicoxidationofammonium. *FEMS Microbiol Rev*. Vol 22. p. 421-437, 1999.
- KUNZ, A.; PERDOMO, C. C; OLIVEIRA, P. A. V.; Biodigestores: avanços e retrocessos. *Suinocultura Industrial*, Porto Feliz, n.178, p.14-16. Junho-Julho/2004
- KUNZ, A.; BORTOLI, M.; HIGARASHI, M. M.; Avaliação do manejo de diferentes substratos para compostagem de dejetos líquidos de suínos. *ActaAmbientalCatarinense*, v. 5, p. 7-19, 2008.
- KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. *Bioresource Technology*, v.100, p.5485-5489, 2009.
- KUNZ, A.; HIGARASHI, M. M.; OLIVEIRA, P. A.; Tecnologias de manejo e tratamento de dejetos de suínos estudadas no Brasil. *Cadernos de Ciência e Tecnologia (EMBRAPA)*, v. 22, n. 1, p. 651-665, 2005.; Série: 3; ISSN 01041096.

- KUNZ, A.; OLIVEIRA, P. A. V. Aproveitamento de dejetos animais para geração de biogás. *Revista de Política Agrícola*, v.15, n.3, p.28-35, 2006.
- LEITE, D. C.; Remoção Conjunta de Carbono e Nitrogênio de Dejetos de Suínos pelo Processo de Nitrificação e Desnitrificação, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, 2007.
- LUDZACK, F. J.; ETTINGER, M. B.; Controlling operation to minimize activated sludge effluent nitrogen. *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol.34, p. 920–931, 1962.
- MADIGAN, T.M.; MARTINKO, J.M.; PARKER, J. *Brock biology of microorganism*. 8. ed. N.Y: Prentice Hall, Inc, 1997.
- MEDRI, W. Modelagem e otimização de sistemas de lagoas de estabilização para tratamento de dejetos suínos. 1997. 20f. Tese (Doutorado), Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.
- METCALF & EDDY; *Wastewater Engineering: Treatment and reuse*. 4<sup>th</sup>ed. New York, Ed. McGraw Hill USA, 2003, 1819p.
- OLIVEIRA, P. A. V. Sistema de produção de suínos em cama sobreposta “deepbedding”. In: IX Seminário Nacional de Desenvolvimento da Suinocultura, Gramado, 2001.
- PAREDES, D.; KUSCHK, P.; MWETTE, T.S.A.; STANGE, F.; MÜLLER, R.A.; KÖSER, H. New Aspects of Microbial Nitrogen Transformation in the Context of Wastewater Treatment: A Review. *Eng. Life Sci.*, v. 7, n. 1, p. 13-25, 2007.
- PARK, S. M.; JUN, H. B.; CHUNG, Y. J.; LEE, S. H.; Biological nitrogen removal using bio-sorbed internal organic carbon from pig-gery wastewater in a post-denitrification MLE process. *Water Science and Technology*. Vol 49. Nº 5. P.373-386. 2004.

- PENG, Y.; ZHU, G. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v. 73, p.15-26, 2006.
- PERDOMO, C. C.; OLIVEIRA, P. A. V.; KUNZ, A.; Metodologia sugerida para estimar o volume e a carga de poluentes gerados em uma granja de suínos. *Comunicado Técnico 332*, 2003, ISSN 0100-8862.
- PHILIPS, S.; LAANBROEK, H.J.; VERSTRAETE, W. Origin, cause and effects of increased nitrite concentrations in aquatic environments. (Reviews). *Environmental Science and Biotechnology*, n.01, p.115-141, 2002.
- PHILIPS, A. M. L. Utilização de reator de biodiscos para tratamento de efluentes com altas concentrações de nitrogênio. 2007. 158f. Tese (Doutorado), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- POLICE, A.; TANDOI, V.; LESTINGI. C. Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Research*, v. 36, p. 2541-2546, 2002.
- REGINATTO, V.; SANTANA, F. B. ; SCHMIDELL, W. ; SOARES, H. M. Avaliação de um reator de lodo ativado aplicado à nitrificação utilizando ensaios cinéticos. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 30, p. 49- 55, 2008.
- RONGSAYAMANONTAB, C.; LIMPIYAKORNC, T. LAWD, B.; KHAN, E.; Relationship between respirometric activity and community of entrapped nitrifying bacteria: Implications for partial nitrification. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 46, p.229-236, 2010.
- SCHEEREN, M. B.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; DRESSLER, V. L..O processo ANANMOX como alternativa para tratamento de águas residuárias, contendo alta concentração de nitrogênio. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental (Online)*, v. 15, p.1289-1297, 2011.

- SCHIERHOLT NETO, G.F.; KUNZ, A.; HIGARASHI, M.M.; MATTEI, R.M.; MENOZZO, G.F.; Análise por injeção em fluxo para determinação de nitrato e nitrito em amostras de águas e dejetos de animais. In: XI Encontro Nacional sobre Metodologias de Laboratório da Embrapa - ANAIS - Documentos 112. Concórdia: EMBRAPA, 2006. p. 35-35.2006.
- SCHMIDELL, W e REGINATTO, V.S. (2005) Remoção de Nitrogênio. In: V Curso de Tratamento Biológico de Resíduos. Florianópolis. 40 p.
- SCHMIDELL, W.; REGINATTO, V. (2007) Processos de Eliminação de Nitrogênio. In: Tratamento Biológico de Resíduos, Cap. VI.2. 1ª Edição. Florianópolis- SC, p. 449-508.
- SEGANFREDO, M.A.; Gestão ambiental na suinocultura, Embrapa informação tecnológica, Brasília, 2007, 302 p.
- TURK, O.; MAVINIC, D.S. (1987) Selective inhibition a novel concept for removing nitrogen from highly nitrogenous wastes. Environ. Technol. Letters v. 8, pp. 419-426.
- VAN HULLE, S.W.H.; VOLCKE, E.I.P.; LÓPEZ TERUEL, J.; DONCKELS, B.; Van LOOSDRECHT, M.C.M.; VANROLLEGHEM, P. A. (2005) Influence of temperature and pH on the kinetics of the SHARON nitrification process.
- VANOTTI, M.B., SZOGI, A.A., MILLNER, P.D., LOUGHRIN J. H.; Development of a second-generation environmentally superior technology for treatment of swine manure in the USA, Biore-source Technology, 100, 5406–5416. 2009.
- VERSTRAETE, W. e PHILIPS, S.: Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts. Environmental Pollution 102, p.717-726, 1998.
- VON SPERLING, M. Princípio do tratamento biológico de águas residuais: lodos ativados. 2. ed. Belo Horizonte (Minas Gerais): Ed. da FCO-UFMG. 1997. v. 4.

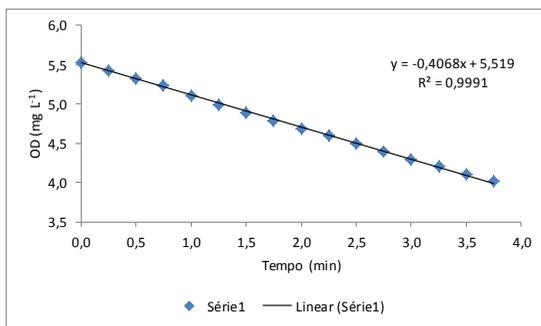
- WANG, J.; BALTZIS, B.; LEWANDOWSKI, G., Fundamental denitrification kinetic studies with *Pseudomonas denitrificans*. *Biotech. Bioeng.* V 47, p. 27 – 41. 1995.
- WIESMANN, U.; CHOI, I. S.; DOMBROWSKI, E. M.; Fundamentals of Biological Wastewater Treatment, Berlin, Ed. WILEY-VCH, 2007, 393p, ISBN 978-3-527-31219-1.
- WIESMANN, U. Biological nitrogen removal from wastewater. In: FLETCHER, A. (Ed.). *Advances in Biochemical Engineering*. Verlag (Berlin): Springer, 1994. v. 51, p. 113-154.
- WRAGE, N.; VELTHOF, G. L.; van BEUSICHEM, M. L.; OENEMA, O.; Role of nitrifierdenitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology & Biochemistry*, N° 33, p. 1723-1732, 2001.
- ZDRADEK, C. P. Seleção de linhagens oxidadoras de amônio e remoção de nitrogênio via nitrito em reator descontínuo alimentado (SBR), sob condições de limitação de oxigênio. 2005. 217f. Tese (Doutorado), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

## ANEXOS

### Anexo 1: Ensaios de respirometria do lodo nitritante.

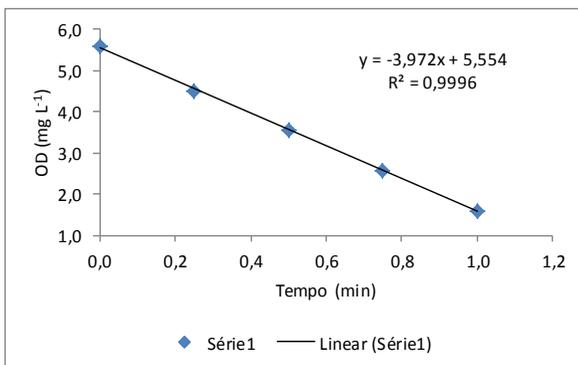
Tempo (s)		Sem amônia
min	s	
0,00	0	5,53
0,25	15	5,43
0,50	30	5,33
0,75	45	5,23
1,00	60	5,11
1,25	75	4,99
1,50	90	4,89
1,75	105	4,79
2,00	120	4,69
2,25	135	4,60
2,50	150	4,50
2,75	165	4,39
3,00	180	4,29
3,25	195	4,20
3,50	210	4,11
3,75	225	4,02

$QO_2X$             0,407  
 $X$                     4,370  
 $QO_2$               0,093



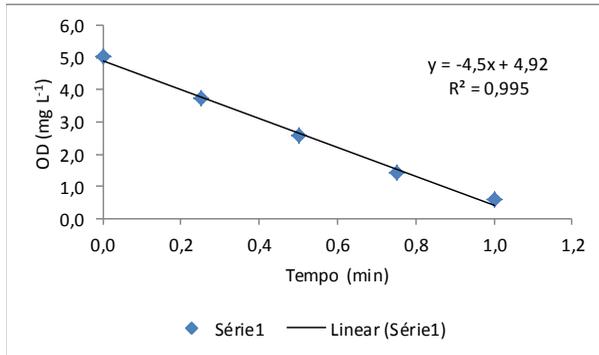
Tempo		N-NH <sub>3</sub> (mg/L)
(min)	(s)	
0,00	0	5,59
0,25	15	4,51
0,50	30	3,57
0,75	45	2,58
1,00	60	1,59

$QO_2X$             3,972  
 $X$                     4,370  
 $QO_{2\text{ total}}$         0,909  
 $QO_{2\text{ endógena}}$     0,093  
 $QO_2$               0,816



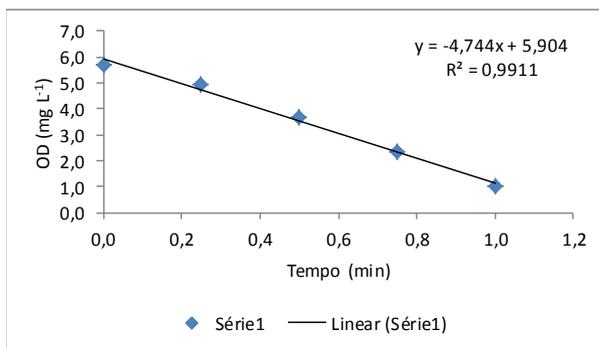
Tempo (s)		N-NH <sub>3</sub> (mg/L)
min	s	97,2
0,00	0	5,04
0,25	15	3,73
0,50	30	2,59
0,75	45	1,42
1,00	60	0,57

QO <sub>2</sub> X	4,500
X	4,370
QO <sub>2</sub> total	1,030
QO <sub>2</sub> endógena	0,093
QO <sub>2</sub>	0,937



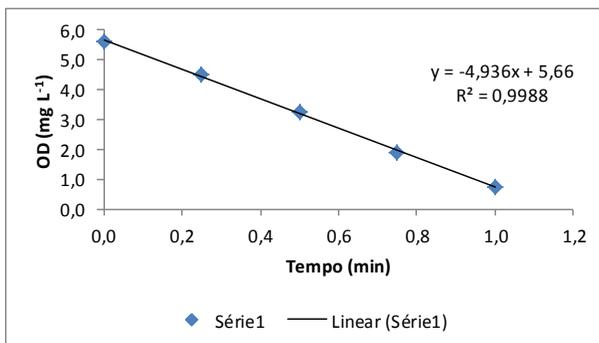
Tempo (s)		N-NH <sub>3</sub> (mg/L)
min	s	197,5
0,00	0	5,68
0,25	15	4,93
0,50	30	3,67
0,75	45	2,33
1,00	60	1,05

QO <sub>2</sub> X	4,744
X	4,370
QO <sub>2</sub> total	1,086
QO <sub>2</sub> endógena	0,093
QO <sub>2</sub>	0,993



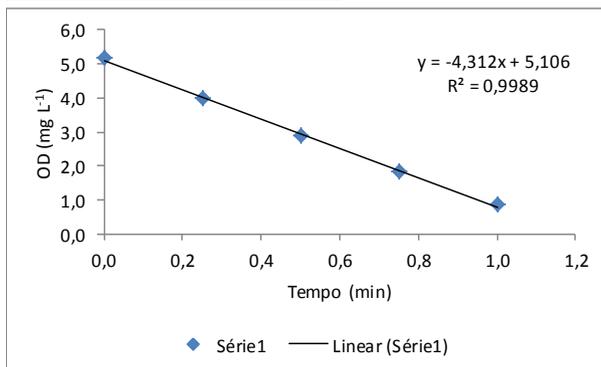
Tempo (s)		N-NH <sub>3</sub> (mg/L)
min	s	299,7
0,00	0	5,6
0,25	15	4,5
0,50	30	3,24
0,75	45	1,88
1,00	60	0,74

QO <sub>2</sub> X	4,936
X	4,370
QO <sub>2</sub> total	1,130
QO <sub>2</sub> endógena	0,093
QO <sub>2</sub>	1,037



Tempo (s)		N-NH <sub>3</sub> (mg/L)
min	s	444,4
0,00	0	5,16
0,25	15	4
0,50	30	2,91
0,75	45	1,82
1,00	60	0,86

QO <sub>2</sub> X	4,312
X	4,370
QO <sub>2</sub> total	0,987
QO <sub>2</sub> endógena	0,093
QO <sub>2</sub>	0,894



Tempo (s)		N-NH <sub>3</sub> (mg/L)
min	s	599,4
0,00	0	5,69
0,25	15	4,75
0,50	30	3,77
0,75	45	2,77
1,00	60	1,82
1,25	75	0,86

QO <sub>2</sub> X	3,879
X	4,370
QO <sub>2</sub> total	0,888
QO <sub>2</sub> endógena	0,093
QO <sub>2</sub>	0,795

