

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA
FRIGORÍFICA ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DOS PROCESSOS DE
NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO EM BIORREATORES
UTILIZADOS EM UM SISTEMA DE LAGOAS DE TRATAMENTO**

Roberta Miranda Teixeira

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Prof. Orientador: Dr. Agenor Furigo Jr.

Prof. Co-orientador: Ph. D. Hugo M. Soares

Florianópolis, 2006.

AGRADECIMENTOS

A Eduardo pelo carinho, apoio e compreensão durante todas as etapas de minha pós-graduação.

Aos meus pais pela dedicação e confiança em mim depositadas durante minha formação.

Aos meus sogros Hugo e Ivone pela amizade e apoio durante minha trajetória na UFSC.

Ao professor Agenor pela orientação, apoio e confiança durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Hugo pela co-orientação e oportunidades de aperfeiçoamento proporcionadas.

Ao Edvilson pela simpatia e dedicação no atendimento de todos os alunos.

Ao Romeu Daroda pelo apoio e consideração viabilizando a finalização deste trabalho.

Á Valéria Reginatto pela amizade e contribuições essenciais acrescentadas a este trabalho.

Ao meu colega Ernandes Pereira pela amizade e colaboração durante todo o curso.

Á Francine Pereira pela colaboração na realização dos experimentos durante sua iniciação científica.

A todos os meus colegas pela amizade e colaboração em cada etapa deste curso tornando as dificuldades mais amenas.

Á empresa SADIA S/A pelo fornecimento do efluente e dados para o desenvolvimento do trabalho.

Á CASAN pelo fornecimento do lodo aeróbio para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao “Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik” da Universidade de Hannover (ISAH) - Alemanha, na pessoa da professora Kunst pela oportunidade de aperfeiçoamento na área de remoção de nitrogênio.

Á CAPES pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	1
LISTA DE TABELAS	3
LISTA DE SÍMBOLOS	5
RESUMO	11
ABSTRACT	12
1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Efluente da indústria frigorífica	15
2.2. Compostos nitrogenados	17
2.2.1. Nitrogênio amoniacal	18
2.2.2. Nitrito	19
2.2.3. Nitrato	19
2.3. Legislação	20
2.4. Processos biológicos de remoção de nitrogênio	20
2.4.1. Nitrificação biológica	21
2.4.2. Desnitrificação biológica	23
2.4.3. Nitrificação / Desnitrificação biológica	25
2.4.4. Desamonificação	27
2.4.5. ANAMMOX	27
2.5. Fatores que exercem influência na remoção biológica de nitrogênio	29
2.5.1. Oxigênio Dissolvido	29
2.5.2. Alcalinidade e pH	30
2.5.3. Temperatura	31
2.5.4. Concentração de carbono e nitrato na desnitrificação	33
2.5.5. Concentração de carbono, amônio e nitrito na nitrificação	34

2.6. Sistemas de nitrificação e desnitrificação biológica	35
2.6.1. Oxidação de carbono e nitrificação em estágio simples ("single stage")	35
2.6.2. Nitrificação em estágio separado	37
2.6.3. Desnitrificação em estágio separado ("separate sludge")	38
2.6.4. Sistemas de nitrificação e desnitrificação combinadas ("single sludge")	39
2.7. Estimativa de parâmetros na nitrificação e desnitrificação biológica	41
2.7.1. Determinação de parâmetros estequiométricos em reações microbiológicas	41
2.7.2. Determinação de parâmetros cinéticos da nitrificação biológica	44
2.7.3. Determinação de parâmetros cinéticos da desnitrificação biológica	46
2.8. Software DENIKAplus®	48
3. MATERIAL E MÉTODOS	55
3.1. Métodos analíticos	55
3.1.1. Demanda química de oxigênio (DQO)	55
3.1.2. Determinação do pH	55
3.1.3. Determinação de nitrogênio amoniacal	55
3.1.4. Determinação de nitrato e nitrito	55
3.1.5. Alcalinidade	55
3.1.6. Sólidos totais (ST) e Sólidos voláteis (SV)	55
3.2. Substrato natural utilizado na alimentação do sistema de reatores	56
3.3. Biorreatores	56
3.4. Partida dos reatores	57
3.4.1. Reator de nitrificação	57
3.4.2. Reator de desnitrificação	59
3.5. Operação dos reatores conectados	60
3.6. Ensaio cinético de desnitrificação	61
3.7. Balanço de massa e cálculo da eficiência do sistema de reatores na remoção de nitrogênio	63
3.7.1. Balanço de massa nos reatores	63
3.7.2. Cálculo da eficiência global de remoção de nitrogênio no sistema	63

3.8. Aplicação do balanço elementar na determinação de parâmetros estequiométricos	66
3.8.1. Reator de nitrificação	66
3.8.2. Reator de desnitrificação	70
3.8.3. Sistema de Reatores	74
3.8.3.1. Sistema de reatores – modelo macroscópico da nitrificação	74
3.8.3.2. Sistema de reatores – modelo macroscópico da desnitrificação	77
3.8.3.3. Sistema de reatores – modelo macroscópico único	80
3.9. Simulação do sistema de lagoas	83
4. RESULTADOS	87
4.1. Partida dos reatores	87
4.2. Operação dos reatores conectados	89
4.3. Ensaio cinético de desnitrificação	95
4.4. Aplicação do balanço elementar nos reatores	97
4.4.1. Reator de nitrificação	97
4.4.1.1. Estimativa das velocidades e parâmetros estequiométricos	97
4.4.1.2. Influência do consumo de alcalinidade na estimativa da produção celular e consumo de oxigênio	101
4.4.1.3. Análise de sensibilidade dos parâmetros estequiométricos estimados em relação às variáveis medidas	103
4.4.2. Reator de Desnitrificação	105
4.4.2.1. Estimativa das velocidades e parâmetros estequiométricos	105
4.4.2.2. Análise de sensibilidade dos parâmetros estequiométricos estimados em relação às variáveis medidas	108
4.4.3. Sistema de Reatores	111
4.4.3.1. Sistema de reatores – modelo macroscópico da nitrificação	111
4.4.3.1.1 Estimativa das velocidades e parâmetros estequiométricos	111
4.4.3.1.2. Análise de sensibilidade dos parâmetros estequiométricos estimados em relação às variáveis medidas	115
4.4.3.2. Sistema de reatores – modelo macroscópico da desnitrificação	117
4.4.3.2.1 Estimativa das velocidades e parâmetros estequiométricos	117

4.4.3.2.2. Análise de sensibilidade dos parâmetros estequiométricos estimados em relação às variáveis medidas	121
4.4.3.3. Sistema de reatores – modelo macroscópico único	124
4.5. Simulação do sistema de lagoas	128
4.5.1. Determinação dos parâmetros cinéticos das lagoas	128
4.5.2. Resultados de remoção de nitrogênio com a inclusão de sistema de lodo ativado	129
5. CONCLUSÕES	134
6. SUGESTÕES	136
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137
8. APÊNDICES	141
9. ANEXOS	147

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Ciclo do Nitrogênio (The Online Anammox Resource, 2004)	21
Figura 2.2	Relação entre fração de organismos nitrificantes e razão DBO_5/NTK (Metcalf & Eddy, 1991)	35
Figura 2.3	Representação esquemática de uma seção de biofiltro	36
Figura 2.4	Sistema de nitrificação e desnitrificação em separado	38
Figura 2.5	Sistema de nitrificação e desnitrificação: processo Bardenpho	40
Figura 2.6	Sistema de nitrificação e desnitrificação: valo de oxidação	40
Figura 2.7	Diagrama de análise macroscópica do crescimento microbiano	41
Figura 3.1	Reatores de nitrificação (vol. útil = 745 mL) e desnitrificação (vol. útil = 790 mL)	57
Figura 3.2	Esquema dos reatores utilizados no experimento	60
Figura 3.3	Reatores de nitrificação e des nitrificação conectados	61
Figura 3.4	Gráfico da eficiência teórica em função da razão de reciclo para o sistema utilizado no experimento	65
Figura 3.5	Representação esquemática do balanço de massa elementar no reator de nitrificação	66
Figura 3.6	Representação esquemática do balanço de massa elementar no reator de desnitrificação	70
Figura 3.7	Representação esquemática do balanço de massa elementar no sistema de reatores –reator de nitrificação	74
Figura 3.8	Representação esquemática do balanço de massa elementar no sistema de reatores –reator de desnitrificação	77
Figura 3.9	Representação esquemática do balanço de massa elementar no sistema de reatores	80
Figura 3.10	Sistema original de lagoas	83
Figura 3.11	Configurações propostas do sistema de lagoas com tanque de lodo ativado	84
Figura 4.1	Partida no reator de nitrificação	87
Figura 4.2	Partida no reator de desnitrificação	88
Figura 4.3	Controle de DQO no reator de desnitrificação	88
Figura 4.4	Monitoramento da concentração de $N-NH_4^+$ no sistema de reatores	89
Figura 4.5	Monitoramento da concentração de $N-NO_3^-$ no sistema de reatores	90
Figura 4.6	Monitoramento da concentração de $N-NO_2^-$ no sistema de reatores	90
Figura 4.7	Monitoramento da concentração de DQO no sistema de reatores	92
Figura 4.8	Monitoramento do pH no sistema de reatores	93
Figura 4.9	Monitoramento da alcalinidade no sistema de reatores	94

Figura 4.10	Gráfico comparativo entre a eficiência teórica e experimental ($R=1,8$)	94
Figura 4.11	Acompanhamento da concentração de $N-NO_3^-$	96
Figura 4.12	Acompanhamento da concentração de $N-NO_2^-$	96
Figura 4.13	Acompanhamento da DQO	97
Figura 4.14	Variação do consumo de oxigênio em função do consumo de alcalinidade	102
Figura 4.15	Velocidade de produção celular em função do consumo de alcalinidade	102
Figura 4.16	Variação coeficiente estequiométrico Y_{NH_4X} em função do consumo de NH_4	103
Figura 4.17	Variação coeficiente estequiométrico $Y_{O_2NH_4}$ em função consumo de NH_4	104
Figura 4.18	Variação coeficiente estequiométrico Y_{NH_4X} em função da produção de NO_3	104
Figura 4.19	Variação coeficiente estequiométrico $Y_{O_2NH_4}$ em função da produção de NO_3	104
Figura 4.20	Variação coeficiente estequiométrico Y_{NO_3X} em função do consumo de NO_3	109
Figura 4.21	Variação coeficiente estequiométrico $Y_{NO_3N_2}$ em função do consumo de NO_3	109
Figura 4.22	Variação coeficiente estequiométrico Y_{CH_2OX} em função do consumo de NO_3	110
Figura 4.23	Variação coeficiente estequiométrico Y_{NO_3X} em função do consumo de CH_2O	110
Figura 4.24	Variação coeficiente estequiométrico $Y_{NO_3N_2}$ em função do consumo de CH_2O	110
Figura 4.25	Variação coeficiente estequiométrico Y_{CH_2OX} em função do consumo de CH_2O	111
Figura 4.26	Variação coeficiente estequiométrico Y_{NH_4X} em função do consumo de amônio	115
Figura 4.27	Variação coeficiente estequiométrico $Y_{O_2NH_4}$ em função consumo de amônio	116
Figura 4.28	Variação coeficiente estequiométrico Y_{NH_4X} em função da produção de NO_3	116
Figura 4.29	Variação coeficiente estequiométrico $Y_{O_2NH_4}$ em função da produção de NO_3	116
Figura 4.30	Variação coeficiente estequiométrico Y_{NO_3X} em função do consumo de NO_3	122
Figura 4.31	Variação coeficiente estequiométrico $Y_{NO_3N_2}$ em função do consumo de NO_3	122
Figura 4.32	Variação coeficiente estequiométrico Y_{CH_2OX} em função do consumo de NO_3	122
Figura 4.33	Variação coeficiente estequiométrico Y_{NO_3X} em função do consumo de CH_2O	123
Figura 4.34	Variação coeficiente estequiométrico $Y_{NO_3N_2}$ em função do consumo de CH_2O	123
Figura 4.35	Variação coeficiente estequiométrico Y_{CH_2OX} em função do consumo de CH_2O	123
Figura 4.36	Variação produção de N_2 em função do consumo de O_2	127
Figura 4.37	Variação produção de células em função do consumo de O_2	127
Figura 4.38	Influência da taxa e reciclo no sistema 1	130
Figura 4.39	Proposta de configuração dos reatores e lagoas	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Caracterização de efluentes do processamento de suínos e bovinos	17
Tabela 2.2	Parâmetros cinéticos de nitrificação (Dinçer & Kargi ,2000)	45
Tabela 2.3	Parâmetros cinéticos de desnitrificação (Dinçer & Kargi ,2000)	47
Tabela 2.4	Parâmetros estequiométricos ASM1 (Henze <i>et al.</i> , 1987)	52
Tabela 2.5	Parâmetros cinéticos ASM1 (Henze <i>et al.</i> , 1987)	52
Tabela 3.1	Composição média da água residuária proveniente da primeira lagoa da ETE SADIA - Unidade Concórdia	56
Tabela 3.2	Condições de operação do lodo CASAN utilizado como inóculo no reator de nitrificação	58
Tabela 3.3	Concentrações de macro e micro nutrientes utilizadas nos meios sintéticos	58
Tabela 3.4	Evolução da concentração de N-NH_4^+ na alimentação durante a partida do reator de nitrificação	59
Tabela 3.5	Evolução da concentração de N-NO_3^- durante a partida do reator de desnitrificação	59
Tabela 3.6	Evolução da relação DQO/N-NO_3^- durante a partida do reator de desnitrificação	60
Tabela 3.7	Condições utilizadas no ensaio de desnitrificação	62
Tabela 3.8	Relações utilizadas no ensaio de desnitrificação	62
Tabela 3.9	Dimensões das três lagoas existentes na ETE	85
Tabela 3.10	Valores médios para as três lagoas no período de alta temperatura (temperatura média de 26,5°C)	85
Tabela 3.11	Valores médios para as três lagoas no período de baixa temperatura (temperatura média de 17,4°C)	86
Tabela 4.1	Dados utilizados para o balanço no estado estacionário do reator de nitrificação	98
Tabela 4.2	Graus de redução dos componentes utilizados no balanço de massa do reator de nitrificação – estimativa de ϕ_5	98
Tabela 4.3	Graus de redução dos componentes utilizados no balanço de massa do reator de nitrificação – estimativa de ϕ_1	100
Tabela 4.4	Coeficientes estequiométricos – Reator de nitrificação	101
Tabela 4.5	Dados utilizados para o balanço no estado estacionário do reator de desnitrificação	105
Tabela 4.6	Coeficientes estequiométricos – Reator de desnitrificação	107
Tabela 4.7	Dados utilizados para o balanço no estado estacionário do reator de nitrificação (sistema)	111
Tabela 4.8	Graus de redução para o balanço no sistema de reatores (nitrificação)– estimativa de ϕ_7	113
Tabela 4.9	Graus de redução para o balanço no sistema de reatores (nitrificação) – estimativa de ϕ_1	113

Tabela 4.10	Coeficientes estequiométricos – Reator de nitrificação (sistema)	114
Tabela 4.11	Dados utilizados para o balanço no estado estacionário do reator de desnitrificação (sistema)	117
Tabela 4.12	Grau de redução para o balanço no sistema de reatores (desnitrificação)– estimativa de ϕ_1	119
Tabela 4.13	Grau de redução para o balanço no sistema de reatores (desnitrificação) – estimativa de ϕ_6	119
Tabela 4.14	Coeficientes estequiométricos – Reator de desnitrificação (sistema)	120
Tabela 4.15	Dados utilizados para o balanço no estado estacionário do sistema de reatores	124
Tabela 4.16	Grau de redução para o balanço no sistema de reatores – estimativa de ϕ_6	125
Tabela 4.17	Grau de redução para o balanço no sistema de reatores – estimativa de ϕ_1	126
Tabela 4.18	Comparativo entre os balanços elementares no sistema de reatores	128
Tabela 4.19	Resultados obtidos a partir da simulação do sistema de lagoas nas temperaturas de 26,5°C e 17,4°C	129
Tabela 4.20	Resultados do efluente obtidos para os 5 sistemas em período de baixa temperatura (17,4°C)	130
Tabela 4.21	Comparativo entre os dados de dimensionamento do sistema de reatores com o AST (Denika)	132

LISTA DE SÍMBOLOS

DO	teor de oxigênio dissolvido no meio (mg/L)
μ_n	velocidade específica máxima de nitrificação (d^{-1})
μ'_n	velocidade específica de nitrificação (d^{-1})
K_{O_2}	constante de oxigênio dissolvido (mg/L)
K	velocidade de reação (mol/s)
A	constante de Arrhenius (mol/s)
E	energia de ativação (cal/mol)
R	constante dos gases = 0,08206 L.atm/(mol.K)
T	temperatura absoluta (K)
K_T	velocidade da reação a temperatura T °C (d^{-1})
K_{20}	velocidade da reação a 20 °C (d^{-1})
θ	coeficiente de temperatura
P	percentual da velocidade de desnitrificação a 20°C
T	temperatura (°C)
m_n	velocidade específica máxima de nitrificação a 20°C (d^{-1})
m'_n	velocidade específica de nitrificação na temperatura T (d^{-1})
K_n	constante de saturação para nitrificação (mg/L)
μ_{dn}	velocidade máxima de crescimento de desnitrificantes
μ'_{dn}	velocidade de crescimento de desnitrificantes
N	concentração de nitrato (mg/L)
K_N	constante da metade da concentração de saturação de nitrato (mg/L)
C	concentração de substrato orgânico (mg/L)
K_C	constante da metade da concentração de saturação de substrato orgânico (mg/L)
ϕ_1	fluxo do componente biomassa (c-moles/h)
ϕ_2	fluxo do componente substrato (c-moles/h)
ϕ_3	fluxo do componente produto (c-moles/h)
ϕ_4	fluxo do componente fonte de nitrogênio (moles/h)
ϕ_5	fluxo do componente oxigênio (c-moles/h)

ϕ_6	fluxo do componente dióxido de carbono (moles/h)
ϕ_7	fluxo do componente água (moles/h)
γ_1	grau de redução da biomassa
γ_2	grau de redução de produto
γ_3	grau de redução do substrato (fonte de carbono)
γ_4	grau de redução da fonte nitrogênio
ϕ_X	fluxo de biomassa (moles/h)
ϕ_S	fluxo de substrato (moles/h)
ϕ_P	fluxo de produto (moles/h)
ϕ_O	fluxo de oxigênio (moles/h)
Y_{SX}	coeficiente de conversão substrato em células (g/g)
Y_{SP}	coeficiente de conversão substrato em produto (g/g)
Q	vazão de alimentação de água residuária (L/d)
V	volume do tanque de aeração (L)
N_o	concentração de $N-NH_4^+$ na entrada do tanque (mg/L)
N	concentração de $N-NH_4^+$ na saída do tanque (mg/L)
X	concentração de biomassa no tanque de aeração (mg/L)
k	constante velocidade máxima de nitrificação (d^{-1})
K_N	constante de saturação de nitrogênio (mg/L)
Y_A	coeficiente de conversão em biomassa autotrófica (g/g)
Y_H	coeficiente de conversão em biomassa heterotrófica (g/g)
f_p	fração de biomassa particulada (adimensional)
i_{XB}	relação nitrogênio DQO em biomassa (g/g)
i_{XP}	relação nitrogênio DQO em massa endógena (g/g)
μ_H	velocidade específica de crescimento heterotrófico (d^{-1})
K_S	constante de saturação de DQO (g/m^3)
$K_{O,H}$	constante de saturação de oxigênio no crescimento heterotrófico (g/m^3)
K_{NO}	constante de saturação de $N-NO_3^-$ (g/m^3)
b_H	taxa de decaimento heterotrófico (d^{-1})

μ_A	velocidade específica de crescimento autotrófico (d^{-1})
K_{NH}	constante de saturação de $N-NH_3$ (g/m^3)
b_A	taxa de decaimento (d^{-1})
$K_{O,A}$	constante de saturação de oxigênio no crescimento autotrófico (g/m^3)
$t_{TS, aer}$	idade do lodo (d)
SF	fator de segurança (1,25)
m_N	velocidade máxima de crescimento de nitrificantes (d^{-1})
f_T	fator de temperatura para biomassa autotrófica (adimensional)
$NH_{4-e,m}$	concentração média de nitrogênio amoniacal no efluente (gN/m^3)
K_N	constante de saturação de nitrogênio amoniacal (mg/L)
r	velocidade de remoção do componente (mgL/d)
V	volume do reator (L)
Q	vazão de alimentação (L/d)
$[C]_e$	concentração do componente na entrada do sistema (mg/L)
$[C]_n$	concentração do componente na saída do reator de nitrificação (mg/L)
$[C]_d$	concentração do componente na saída do reator de desnitrificação (mg/L)
$[N]_e$	concentração de nitrogênio nas formas amoniacal, nitrato e nitrito na entrada do sistema de reatores (mg/L)
$[N]_s$	concentração de nitrogênio nas formas amoniacal, nitrato e nitrito na saída do sistema de reatores (mg/L)
$[N-NH_4^+]$	concentração de nitrogênio amoniacal (mg/L)
$[N-NO_3^-]$	concentração de nitrogênio em nitrato (mg/L)
R	razão de reciclo (adimensional)
e, d, n	entrada do sistema, saída do reator desnitrificante e saída do reator nitrificante
$[N]$	somatório das concentrações de nitrogênio nas formas de amônio, nitrato e nitrito
e, s	entrada e saída do sistema

REATOR DE NITRIFICAÇÃO

ϕ_1	velocidade de produção do componente biomassa (c-moles/dia)
ϕ_2	velocidade de produção do componente nitrato (moles/dia)
ϕ_3	velocidade de consumo bicarbonato (c-moles/dia)

ϕ_4	velocidade de consumo do componente amônio (moles/dia)
ϕ_5	velocidade de consumo do componente oxigênio gasoso (moles/dia)
ϕ_6	velocidade de produção do componente ácido carbônico (C-moles/dia)
ϕ_7	velocidade de produção do componente água (moles/dia)
λ_C	fator de multiplicação para o elemento carbono (adimensional)
λ_H	fator de multiplicação para o elemento hidrogênio (adimensional)
λ_O	fator de multiplicação para o elemento oxigênio (adimensional)
λ_N	fator de multiplicação para o elemento nitrogênio (adimensional)
γ_1	grau de redução do componente biomassa (adimensional)
γ_2	grau de redução do componente nitrato (adimensional)
γ_3	grau de redução do componente bicarbonato (adimensional)
γ_4	grau de redução do componente amônio (adimensional)
γ_5	grau de redução do componente oxigênio gasoso (adimensional)
γ_6	grau de redução do componente ácido carbônico (adimensional)
γ_7	grau de redução do componente água (adimensional)

REATOR DE DESNITRIFICAÇÃO

ϕ_1	velocidade de produção do componente biomassa (C-moles/dia)
ϕ_2	velocidade de produção do componente nitrogênio gasoso (moles/dia)
ϕ_3	velocidade de consumo do componente ácido acético (C-moles/dia)
ϕ_4	velocidade de consumo do componente nitrato (moles/dia)
ϕ_6	velocidade de produção do componente bicarbonato (C-moles/dia)
ϕ_7	velocidade de produção do componente água (moles/dia)
γ_1	grau de redução do componente biomassa (adimensional)
γ_2	grau de redução do componente nitrogênio gasoso (adimensional)
γ_3	grau de redução do componente ácido acético (adimensional)
γ_4	grau de redução do componente nitrato (adimensional)
γ_6	grau de redução do componente bicarbonato (adimensional)
γ_7	grau de redução do componente água (adimensional)

REATOR DE NITRIFICAÇÃO – SISTEMA

ϕ_1	velocidade do componente biomassa (c-moles/dia)
ϕ_2	velocidade do componente nitrato (moles/dia)
ϕ_3	velocidade do componente ácido carbônico (c-moles/dia)
ϕ_4	velocidade do componente água (moles/dia)
ϕ_5	velocidade do componente nitrito (moles/dia)
ϕ_7	velocidade do componente oxigênio (moles/dia)
ϕ_8	velocidade do componente bicarbonato (c-moles/dia)
ϕ_9	velocidade do componente ácido acético (c-moles/dia)
ϕ_{10}	velocidade do componente amônio (moles/dia)
γ_1	grau de redução do componente biomassa (adimensional)
γ_2	grau de redução do componente nitrato (adimensional);
γ_3	grau de redução do componente ácido carbônico (adimensional)
γ_4	grau de redução do componente água (adimensional)
γ_5	grau de redução do componente nitrito (adimensional)
γ_7	grau de redução do componente oxigênio (adimensional)
γ_8	grau de redução do componente bicarbonato (adimensional)
γ_9	grau de redução do componente ácido acético (adimensional)
γ_{10}	grau de redução do componente amônio (adimensional)

REATOR DE DESNITRIFICAÇÃO - SISTEMA

ϕ_1	velocidade do componente biomassa (c-moles/dia)
ϕ_2	velocidade do componente nitrato (moles/dia)
ϕ_3	velocidade do componente ácido carbônico (c-moles/dia)
ϕ_4	velocidade do componente água (moles/dia)
ϕ_5	velocidade do componente nitrito (moles/dia)
ϕ_6	velocidade do componente nitrogênio (moles/dia)
ϕ_8	velocidade do componente bicarbonato (c-moles/dia)
ϕ_9	velocidade do componente ácido acético (c-moles/dia)

ϕ_{10}	velocidade do componente amônio (moles/dia)
γ_1	grau de redução do componente biomassa (adimensional)
γ_2	grau de redução do componente nitrato (adimensional);
γ_3	grau de redução do componente ácido carbônico (adimensional)
γ_4	grau de redução do componente água (adimensional)
γ_5	grau de redução do componente nitrito (adimensional)
γ_6	grau de redução do componente nitrogênio (adimensional)
γ_8	grau de redução do componente bicarbonato (adimensional)
γ_9	grau de redução do componente ácido acético (adimensional)
γ_{10}	grau de redução do componente amônio (adimensional)

RESUMO

A utilização de biorreatores de nitrificação e desnitrificação foi avaliada na remoção de nitrogênio em efluente oriundo de uma indústria frigorífica, cuja ETE era composta por três lagoas: duas anaeróbias e uma facultativa. A aplicação do sistema envolveu duas etapas: a partida dos reatores individuais, alimentados com efluente sintético; e a operação dos reatores conectados alimentados com a água residuária oriunda da primeira lagoa da ETE da indústria frigorífica. Os parâmetros estequiométricos foram determinados através da aplicação da teoria do balanço elementar na estimativa das velocidades não determinadas experimentalmente, indicando que a ferramenta demonstrou-se bastante eficaz para este fim. Ao final do período de operação o reator aeróbio apresentava uma eficiência de 100% na nitrificação enquanto o reator de desnitrificação apresentava baixa remoção do nitrato. Já a remoção global no sistema era de 63%, valor este próximo ao teórico para a razão de reciclo aplicada (1,8). O software DENIKAplus® foi utilizado a fim de simular o sistema de lagoas já existentes incluindo sistemas convencionais de nitrificação e desnitrificação em diversas configurações. Os dados da simulação indicaram que a inclusão de um AST após a segunda lagoa foi a configuração que apresentou maior eficiência de remoção de nitrogênio. Os resultados de requerimentos operacionais obtidos pela aplicação do software apresentaram-se significativamente inferiores quando comparados aos dados obtidos a partir dos resultados experimentais. Avaliações do balanço de massa no reator de desnitrificação e a realização de ensaio em batelada utilizando lodo do mesmo reator demonstraram a ocorrência de oxidação anaeróbica de amônio (ANAMMOX).

PALAVRAS-CHAVE: remoção de nitrogênio, nitrificação, desnitrificação, ANAMMOX, efluente de indústria frigorífica, balanço elementar, DENIKAplus.

ABSTRACT

The utilization of nitrification and denitrification biorreactors was evaluated in the nitrogen removal in effluent from a meat processing industry, whose effluent treatment plant was composed by three lagoons: two anaerobic and one facultative. The application of the system involved two stages: the start of the individual reactors fed with synthetic effluent; and the operation of the reactors connected and fed with the effluent from the first lagoon of the effluent treatment plant. The stoichiometric parameters were determined by application of the elementary balance theory to estimate the not experimental velocity, indicating that this tool was demonstrated sufficiently efficient. In the end of the operation, the aerobic reactor shown nitrification efficiency equal to 100 % while the denitrification reactor presented low removal of nitrate. The total nitrogen removal in the system was 63%, this value was close to the theoretical efficiency for the applied recycle rate (1,8). DENIKAplus® software was used in order to simulate the existing lagoons system with inclusion of a nitrification/denitrification conventional system in different configurations. The data from the simulation indicated that the inclusion of AST after the second lagoon was the configuration that presented better efficiency of nitrogen removal. The operational requirements results obtained by the software application had been presented significantly lower than data from the experimental results. Evaluations of the mass elementary balance in the denitrification reactor and the data from batch assay using sludge of the same reactor had demonstrated the occurrence of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX).

Keywords: nitrogen removal, nitrification, denitrification, ANAMMOX, meat processing industry, elementary balance, DENIKAplus.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da competitividade do mercado internacional tem intensificado as exigências dos países importadores com relação aos processos industriais empregados visando assegurar, não apenas a qualidade do produto, mas a preservação do meio ambiente. Essa questão mundial levou à implementação de normas de qualidade e ambientais, tais como ISO 9000 e ISO 14000, as quais vêm incrementando o interesse de indústrias exportadoras no aprimoramento de processos industriais, levando em consideração a questão ambiental.

O Brasil é o maior exportador de carnes e derivados da América Latina, sendo que as maiores indústrias nacionais processadoras de carnes concentram-se no oeste catarinense. A SADIA S/A Indústria e Comércio é uma das maiores indústrias processadoras de carnes e aves do país, exportando anualmente cerca de 350 milhões de galinhas e 14,5 milhões de perus, principalmente para o Mercado Europeu e Oriente Médio.

Em 2005, segundo a ABEF (Associação Brasileira dos Exportadores e Produtores de Frangos), a produção brasileira foi de 10,2 milhões de toneladas, com aumento de mais de 7% em relação a 2004, mantendo o país como terceiro produtor mundial, perdendo apenas para os EUA e China.

Os efluentes industriais oriundos do processamento de carnes são caracterizados por seu alto teor de proteína, a qual é responsável pela alta concentração de nutrientes, principalmente nitrogênio em suas diferentes formas. O nitrogênio orgânico presente nestes efluentes é degradado principalmente à amônia, a qual não é oxidada em condições anaeróbicas. A descarga de efluentes contendo altas concentrações de amônia é indesejável, pois pode causar uma excessiva demanda de oxigênio nos corpos receptores, levando à eutrofização do meio. Além disso, pode proporcionar um aumento sensível do pH dos corpos hídricos, tornando-os tóxicos para muitas vidas aquáticas.

O efluente produzido pelo processamento de carnes da SADIA S/A Indústria e Comércio, objeto deste estudo, é tratado por sistemas convencionais de lagoas não aeradas. Tal sistema é utilizado normalmente para o tratamento de efluentes dessa natureza e exibe uma boa eficiência para a redução de valores de DQO e DBO. Entretanto, o sistema de lagoas, geralmente, não é capaz de promover a remoção de

nutrientes a limites aceitáveis. A elevada concentração de nutrientes encontrada no efluente, mesmo após o seu tratamento, pode causar a sua própria eutrofização.

O sistema de lagoas utilizado pela SADIA S/A apresenta um processo de nitrificação insuficiente produzindo um efluente final com elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal. Além disso, o efluente tratado também apresenta uma concentração de nitrato relativamente elevada, em torno de 30 mg/L, caracterizando um processo de desnitrificação incompleto durante o tratamento.

Este trabalho foi parte integrante de um projeto de cooperação internacional envolvendo três entidades: Departamento de Engenharia Química e Alimentos (UFSC), SADIA S/A (Concórdia e Faxinal dos Guedes) e “Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik – ISAH” da Universidade de Hannover (Alemanha). O projeto tinha como objetivo o desenvolvimento de tecnologias para tratamento, recuperação e reutilização dos efluentes gerados na indústria frigorífica.

Como objetivo geral o trabalho visou avaliar uma alternativa tecnológica de eliminação de nitrogênio dos efluentes provenientes do processamento de carnes, utilizando para tal um sistema de biorreatores contínuos de nitrificação e desnitrificação. Para tal foi estabelecida uma metodologia de partida e operação do sistema de biorreatores; aplicada a teoria do balanço elementar na estimativa das variáveis não medidas; determinados parâmetros estequiométricos para os reatores; desenvolvido o balanço de massa de nitrogênio no sistema; calibrados os modelos propostos pelo software DENIKAplus utilizando os valores médios das lagoas já existentes; determinada a melhor configuração do sistema de lagoas da ETE com reatores para remoção de nitrogênio a partir do software DENIKAplus; comparados os resultados obtidos experimentalmente com aqueles da simulação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. EFLUENTE DA INDÚSTRIA FRIGORÍFICA

No processamento de carnes, a água é utilizada na lavagem das carcaças, remoção de pêlos e penas, evisceração, limpeza e sanitização dos equipamentos e utensílios do processo e, ainda, no resfriamento em equipamentos tais como bombas e compressores. Durante o processamento desde as primeiras etapas até as operações de limpeza, as taxas de consumo de água e geração de efluente variam tanto durante o dia como ao longo da semana. A fim de cumprir os regulamentos dos órgãos fiscalizadores, para uma completa limpeza e sanitização dos equipamentos geralmente uma etapa de 8 a 10 horas de operação é seguida de 6 a 8 horas de limpeza por dia. Durante o processamento, o consumo de água e a geração de efluentes são relativamente constantes e baixos quando comparados aos períodos de limpeza subsequentes. O consumo de água cessa após a etapa de limpeza até o início do processo no dia seguinte. Desta forma, a vazão de efluente gerado pode ser altamente variável durante o decorrer do dia (EPA, 2002).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2002) o volume de água consumida e efluente gerado por produto acabado pode variar substancialmente entre diferentes plantas de processamento. Uma das variáveis é o reflexo dos diferentes níveis de investimentos para a minimização do consumo de água a fim de reduzir os custos de tratamento do efluente. O consumo de água pode variar de 2,6 a 5,0 m³ por 1000 kg de carne bovina produzida.

Geralmente, o processamento de aves tende a consumir maiores volumes de água por unidade processada quando comparado ao processamento de carne vermelha (Wardrop Engineering, 1998). O consumo de água varia de 15 a 91 m³ para 1000 aves processadas (Hrudey, 1984).

Em abatedouros de animais de carne vermelha, a água é utilizada inicialmente na lavagem das carcaças durante os vários estágios do processo e na limpeza no fim de cada etapa. De 80 a 95% da água utilizada nos abatedouros é descartada como efluente (MRC, 1985).

Os principais constituintes dos efluentes oriundos do processamento de carnes são uma variedade de componentes orgânicos biodegradáveis, primariamente gorduras e proteínas, presentes tanto na forma particulada quanto dissolvida. O peneiramento do

efluente é geralmente realizado na maioria das instalações a fim de reduzir a concentração de material particulado antes do pré-tratamento efetivo. Os efluentes de frigoríficos permanecem com alta carga de material orgânico mesmo após o peneiramento, quando comparados aos efluentes domésticos, baseados na concentração de DBO, DQO, sólidos suspensos totais, nitrogênio e fósforo (EPA, 2002).

O sangue não coletado, gordura solubilizada, urina e fezes são as fontes primárias de DBO nos efluentes das indústrias frigoríficas. A eficiência da separação de gordura e remoção de fezes do resíduo é um importante fator para a determinação da DBO nestes efluentes, já que tais componentes podem ser tratados separadamente como resíduos sólidos ou transformados em produtos secundários.

Sangue e fezes são também significativas fontes de nitrogênio nas águas residuárias provenientes do processamento de carnes. A principal forma deste componente antes do tratamento é nitrogênio orgânico com algum nitrogênio amoniacal. Nitrito e nitrato geralmente estão presentes somente em concentrações traços (inferior a 1 mg/L), entretanto suas concentrações podem aumentar quando são utilizados em processos de cura de bacon e presunto. O fósforo é proveniente principalmente do sangue, fezes e produtos de limpeza e sanitização tais como os que contém fosfato trissódico.

Devido a presença de fezes nos efluentes, estes contêm altas concentrações de coliformes totais e fecais e *streptococcus* fecais. Geralmente estes microrganismos não são patogênicos, mas podem indicar a presença de patogênicos de origem entérica como *Salmonella* ssp. e parasitas como *Ascaris* sp, *Giardia lamblia*, *Cryptosporidium parvum* e vírus entéricos.

Os efluentes podem conter, ainda, uma variedade de elementos minerais presentes na água utilizada no processamento, do sistema de abastecimento e também oriundos dos equipamentos utilizados no processo como cobre, molibdênio, níquel, titânio e vanádio. As fezes, principalmente de suínos, podem conter cobre, arsênio e zinco, proveniente dos componentes adicionados à ração (EPA, 2002).

Resíduos de pesticidas podem estar presentes provenientes do tratamento dos animais ou de sua alimentação. Altos níveis de cloretos (acima de 77.000 mg/L) podem ser encontrados oriundos dos processos de cura e conserva. Processos de cozimento favorecem o aumento da concentração de óleos e graxas no efluente.

A Tabela 2.1 apresenta os valores médios de caracterização dos efluentes de indústrias frigoríficas relatados pela EPA.

Tabela 2.1 – Caracterização de efluentes do processamento de suínos e bovinos

Parâmetro	Suíno		Bovino	
	Abate e processo inicial	Processo final *	Abate e processo inicial	Processo final *
	Média	Média	Média	Média
Vazão (m ³ /dia)	7382	1136	7099	5527
Peso líquido abatido (ton/dia)	1651	197	1788	1834
DBO ₅ (mg/L)	2220	1492	7237	5038
Sólidos suspensos totais (mg/L)	3314	363	1153	2421
Óleos e graxas (mg/L)	674	162	146	1820
Nitrogênio total Kjeldahl (mg/L)	229	24	306	72
Fósforo total (mg/L)	72	82	35	44
Coliformes fecais (UFC/100mL)	1,6 x 10 ⁶	1,4 x 10 ⁶	7,3 x 10 ⁵	1,4 x 10 ⁶

UFC : unidade formadora de colônia; * produto final : 454 kg/dia
 Fonte : EPA (2002)

Os anexos A e B apresentam o fluxograma de disposição e caracterização das águas residuárias da SADIA unidade Concórdia cujo efluente foi utilizado neste estudo.

2.2. COMPOSTOS NITROGENADOS

Dentro do ciclo do nitrogênio na biosfera, este elemento químico altera-se de várias formas e estados de oxidação. No meio aquático, o nitrogênio pode ser encontrado nas seguintes formas químicas: nitrogênio molecular (N₂) em equilíbrio entre a água e a atmosfera; nitrogênio orgânico dissolvido e em suspensão; nitrito (NO₂⁻), nitrato (NO₃⁻) e nitrogênio amoniacal (NH₃ e NH₄⁺).

O nitrogênio é um elemento indispensável para o crescimento de vegetais e organismos em geral, pois é utilizado para síntese de aminoácidos. Quando em elevadas concentrações e associado ao fosfato em ambientes aquáticos conduz a um crescimento exagerado de alguns organismos, caracterizando o processo de eutrofização. Os processos bioquímicos de oxidação do amônio a nitrito e deste para nitrato implicam em

consumo de oxigênio dissolvido do meio, o que pode afetar a vida aquática quando a oxigenação do ambiente é menor que o consumo por esses processos (Sperling, 1995).

Em um corpo d'água, a determinação da forma predominante do nitrogênio pode fornecer informações sobre o estágio de poluição. Assim, uma poluição recente, caracteriza-se, em geral, pela predominância de nitrogênio nas formas orgânica e amoniacal. Em uma poluição remota, quando em condições aeróbias, o nitrogênio amoniacal passa às formas de nitrito e nitrato, menos tóxicas (Baungarten, 2001).

2.2.1. Nitrogênio Amoniacal

O nitrogênio amoniacal está presente em duas formas dissolvidas: o amoníaco ou amônia não ionizada (NH_3) e o íon amônio (NH_4^+), cujas proporções relativas dependem do pH, da temperatura e da salinidade do ambiente. Com o aumento da temperatura e diminuição do pH, as concentrações do íon amônio aumentam consideravelmente. Por convenção, diversos autores têm concordado em denominar o NH_4^+ de amônia ionizada e o NH_3 de amônia não ionizada. Por outro lado, o somatório das duas formas pode ser denominado simplesmente de nitrogênio amoniacal.

O equilíbrio entre íons amônio e amônia dissolvida são expressos pela Equação 2.1. (Koren *et al*, 2000).



Como o nitrogênio na forma de amônia livre ou não-ionizada (NH_3) é mais tóxico, as concentrações de NH_4^+ podem se elevar sem que sua toxicidade seja muito crítica, se o pH e a temperatura permanecerem dentro de certos limites. Altos valores do íon amônio são encontrados em meios anóxicos onde ocorre uma intensa mineralização anaeróbica da matéria orgânica e em locais próximos a despejos urbanos.

O nitrogênio amoniacal ocorre naturalmente nas águas de superfície e residuárias. O principal produto da excreção dos organismos aquáticos é a amônia, resultante do catabolismo das proteínas, produzida principalmente pela hidrólise da uréia (Campbell, 1973). Em águas de subsolo, sua concentração, geralmente, é baixa, pois é adsorvida pelas partículas do solo e argilas.

2.2.2. Nitrito

No ciclo do nitrogênio, o íon nitrito representa o estado intermediário entre o amônio e o nitrato, sendo também considerado nutriente. Em baixas concentrações de oxigênio, pode haver redução parcial do nitrato, elevando as concentrações de nitrito. O amônio presente em grande quantidade em águas fracamente oxigenadas transforma-se em nitrito. Portanto, a presença de altos teores de nitrito nas águas significa uma alta atividade bacteriana e carência de oxigênio. Valores altos podem ser encontrados para as águas de saídas de esgotos domésticos, sendo o nitrito considerado como indicador de poluição orgânica (Baungarten, 2001).

2.2.3. Nitrato

O nitrato é a forma oxidada mais estável do nitrogênio em solução aquosa, sendo um importante nutriente dissolvido para os produtores primários. É regenerado por via bacteriana a partir do nitrogênio orgânico, o qual, através da decomposição da matéria orgânica, transforma-se em nitrogênio amoniacal. Portanto, a produção do nitrato resulta da oxidação bacteriana do amônio, tendo o nitrito como intermediário. No processo fotossintético, o amônio é a forma diretamente assimilável pelos vegetais, enquanto que o nitrato, quando assimilado, deve reduzir-se obrigatoriamente à forma de amônia por via enzimática no interior da célula, havendo, neste caso, um alto consumo de energia por estes organismos.

A velocidade de regeneração ou formação de nitrato é, em geral, menor que a assimilação pelos produtores primários, resultando em baixas concentrações de nitrato no meio. Geralmente o nitrato ocorre em baixas concentrações em águas de superfície. Em efluentes domésticos recentes, a concentração de nitrato é baixa. Já em efluentes de estações de tratamento biológico com tanques de aeração, o nitrato é encontrado em níveis mais altos. Quantidades excessivas de nitrato em águas de abastecimento podem causar metaemoglobinemia (síndrome do bebê azul) que atinge crianças de até três meses de idade (Baungarten, 2001).

2.3. LEGISLAÇÃO

A legislação ambiental brasileira, sob responsabilidade do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), estipulava para o lançamento de efluentes em ambientes aquáticos o limite máximo de 5,0 mg/L de nitrogênio na forma de amônia (artigo 21, Resolução nº 20 – 1986). Em 17 de março de 2005, uma nova resolução de nº 357 (artigo 34) passou este limite para 20 mg/L, sendo esta ainda, a única forma de nitrogênio controlada em efluentes na qual se refere a legislação federal. Órgãos ambientais estaduais como a FATMA – SC (decreto nº 14.250/1981) e a SSMA – RS (norma técnica 01/1989) determinam um limite máximo de 10 mg/L de nitrogênio total para efluentes.

Já para fins de reuso, dependendo do destino, a qualidade da água poderá ser baseada nos padrões nacionais de potabilidade. Estes são indicados pelo Ministério da Saúde através Portaria nº 518 de 25 de maio de 2004 a qual determina concentrações máximas de 10 mg/L; 1,0 mg/L e 1,5 mg/L para N-NO_3^- , N-NO_2^- e amônia, respectivamente.

2.4. PROCESSOS BIOLÓGICOS DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

O nitrogênio passa por várias transformações durante o tratamento da água residuária (Figura 2.1), ou seja, a conversão do nitrogênio amoniacal a produtos de fácil remoção do efluente. Os dois principais mecanismos são a assimilação e nitrificação-desnitrificação. Como o nitrogênio é um nutriente, os microrganismos presentes nos tratamentos assimilam o nitrogênio amoniacal e incorporam em massa celular. Parte deste nitrogênio irá retornar à água residuária devido à morte e lise celular. Na nitrificação-desnitrificação a remoção de nitrogênio é realizada em duas etapas. Na primeira etapa, a nitrificação, a amônia é oxidada sendo convertida a nitrato. Na segunda etapa, a desnitrificação, o nitrato é convertido a nitrogênio gasoso (Metcalf & Eddy, 1991). A oxidação anaeróbia de amônio, ou seja, a conversão de amônio e nitrito a nitrogênio gasoso foi uma etapa recentemente adicionada ao ciclo do nitrogênio.

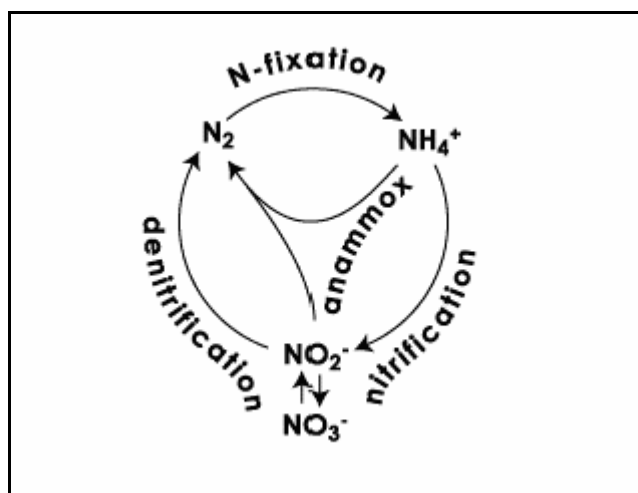
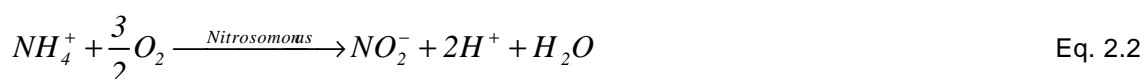


Figura 2.1 – Ciclo do Nitrogênio (The Online Anammox Resource, 2004).

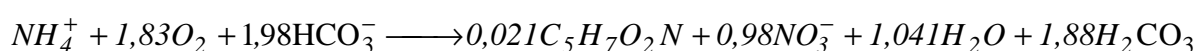
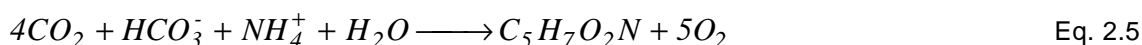
2.4.1. Nitrificação Biológica

A nitrificação é um processo autotrófico, ou seja, os organismos utilizam dióxido de carbono (carbono inorgânico) para a síntese celular. O rendimento celular por unidade de substrato metabolizado é inferior ao rendimento celular dos processos heterotróficos. Dois gêneros de bactérias são responsáveis pela nitrificação, *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. *Nitrosomonas* oxidam a amônia a um produto intermediário: o nitrito. O nitrito é convertido a nitrato pelas *Nitrobacter*. As Equações 2.2 e 2.3 representam as reações de conversão realizadas pelas bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, respectivamente. Estas bactérias utilizam a energia obtida a partir destas reações para o crescimento e manutenção celular. A reação global para a obtenção de energia é descrita pela Equação 2.4. Publicações mais recentes (Schmidt *et al.*, 2003) sugerem além das já conhecidas *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, outros gêneros de bactérias envolvidas na nitrificação: as nitrato-oxidantes *Nitrospira* e *Nitrosococcus* e nitrito-oxidantes *Nitrospira*.





Paralelamente à obtenção de energia, uma parcela de íons amônio é assimilada na formação de biomassa (Equação 2.5). Desta forma a reação global de oxidação e síntese é apresentada na Equação 2.6 (Metcalf & Eddy , 1991)



Eq. 2.6

De acordo com a Equação 2.6, aproximadamente 4,3 mg de O₂ são requeridos por mg de nitrogênio amoniacal oxidado a nitrato. Alguns autores recomendam o valor de 4,57 derivado da Equação 4, na qual a síntese celular não é considerada. No processo de conversão, uma grande quantidade de alcalinidade é consumida: 8,64 mg de HCO₃⁻ por mg de nitrogênio amoniacal oxidado. (Metcalf & Eddy, 1991; Dinçer & Kargi, 2000).

As bactérias nitrificantes são organismos sensíveis e extremamente susceptíveis a um grande número de inibidores. Uma variedade de agentes orgânicos e inorgânicos pode inibir o crescimento e a ação desses organismos. Altas concentrações de amônia e ácido nitroso podem ser inibitórias. O efeito do pH também é significativo. Uma faixa ótima de pH entre 7,5 e 8,6 existe, no entanto, sistemas aclimatados a condições de pH inferiores apresentam eficiente atividade nitrificante. Concentrações de oxigênio dissolvido acima de 1 mg/L são essenciais para que a reação de nitrificação ocorra, caso contrário o oxigênio torna-se um nutriente limitante e a reação torna-se lenta ou cessa (Metcalf & Eddy, 1991). A fração de organismos nitrificantes em culturas de lodo ativado aumenta com o aumento da relação N/DQO na água residuária (Dinçer e Kargi, 2000).

Os principais processos de nitrificação podem ser classificados em crescimento em suspensão e crescimento em biofilme. No processo de crescimento em suspensão, a

nitrificação pode ser levada a cabo no mesmo reator utilizado no tratamento da matéria orgânica carbonácea ou em um reator separado como em um tratamento convencional de lodo ativado. Quando a nitrificação em separado é utilizada, normalmente inclui-se um reator e um tanque de sedimentação ao processo. A oxidação da amônia a nitrato pode ser realizada tanto utilizando ar como oxigênio de alta pureza.

Como no caso de reatores de crescimento em suspensão, a nitrificação pode ser realizada no mesmo reator de crescimento em biofilme utilizado para a remoção da matéria orgânica carbonácea ou em um reator em separado. Filtros biológicos, discos rotativos e colunas empacotadas podem ser utilizadas nos sistemas de nitrificação. Estes sistemas são resistentes a choques de carga, no entanto, podem ser susceptíveis a vazões com picos de amônia. No sistema combinado de nitrificação e oxidação de carbono, os biofilmes são mais espessos que os filmes formados nos reatores de nitrificação. Baixas cargas de DBO carbonácea solúvel, necessária para promover o crescimento de culturas nitrificantes, estão relacionadas com a espessura do filme. Cargas maiores em sistemas combinados podem levar a um excessivo crescimento do biofilme.

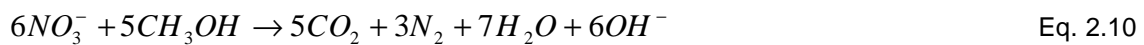
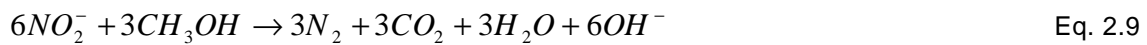
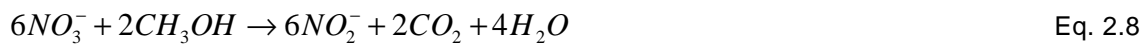
2.4.2. Desnitrificação Biológica

A desnitrificação é a segunda etapa na remoção de nitrogênio por nitrificação-desnitrificação. A remoção de nitrogênio na forma de nitrato por conversão a nitrogênio gasoso pode ser realizada biologicamente em condições anóxicas (ausência de oxigênio). O processo é conhecido como desnitrificação. Anteriormente, a conversão era freqüentemente identificada como desnitrificação anaeróbica. Entretanto, a principal via bioquímica não é anaeróbica, mas uma modificação das vias aeróbicas: o uso do termo “anóxico” no lugar de anaeróbico é considerado apropriado. A conversão de nitrogênio na forma de nitrato em uma forma de fácil remoção pode ser realizada por vários gêneros de bactérias: *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas* e *Spirillum*. Estas bactérias são heterotróficas capazes de realizar uma redução dissimilatória do nitrato em um processo de duas etapas. O primeiro passo é a conversão do nitrato a nitrito. Este estágio é seguido pela produção de componentes intermediários: óxido nítrico, óxido nitroso e nitrogênio gasoso de acordo com a

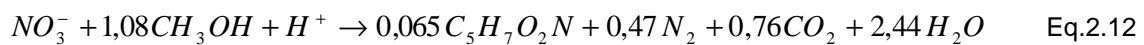
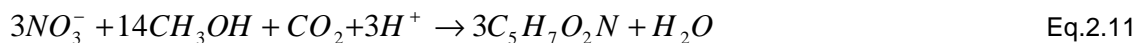
Equação 2.7. Os três últimos componentes são produtos gasosos, os quais podem ser liberados para a atmosfera.



As reações para a obtenção de energia utilizando metanol como fonte de carbono são demonstradas nas Equações 2.8 (primeira etapa) e 2.9 (segunda etapa). A reação global é expressa pela Equação 2.10.



MacCarty *apud* Metcalf & Eddy (1991) sugere a Equação 2.11 para representar a síntese de biomassa. De acordo com o autor, 25 a 30 % da quantidade de metanol requerida para produção de energia é utilizada na síntese de biomassa. Tal relação foi utilizada para a construção de uma equação empírica para representar a reação global de remoção de nitrogênio (Eq. 2.12).



Nos sistemas de desnitrificação, a concentração de oxigênio dissolvido é um parâmetro crítico. A presença de OD inibe o sistema enzimático responsável pela desnitrificação. Alcalinidade é produzida durante a conversão de nitrato a nitrogênio gasoso resultando em um aumento de pH. A faixa ótima de pH está entre 7 e 8 com diferentes valores ótimos para as diferentes populações bacterianas. A temperatura afeta as velocidades de remoção do nitrato e de crescimento microbiano. Os organismos são sensíveis a variações na temperatura do meio.

Como a nitrificação, os principais processos de desnitrificação podem ser classificados como crescimento em suspensão e em biofilmes. Geralmente, os processos de desnitrificação com crescimento em suspensão são realizados em reatores do tipo “plug-flow” com um sistema de lodo ativado. As bactérias anaeróbicas obtêm energia para o crescimento a partir da conversão do nitrato a nitrogênio gasoso, no entanto requerem uma fonte de carbono para a síntese celular. Muitas vezes, os efluentes nitrificados possuem baixas concentrações de matéria carbonácea, sendo requerida uma fonte externa de carbono. Em muitos sistemas de desnitrificação biológica, a água residuária da entrada do sistema pode ser utilizada para suprir o carbono necessário ao processo. Nos tratamentos de efluentes da agricultura, os quais são deficientes em carbono orgânico, metanol tem sido utilizado como fonte deste elemento. Resíduos industriais pobres em nutrientes, mas com conteúdo elevado de carbono orgânico têm sido utilizados. Devido ao nitrogênio gasoso formado nas reações de desnitrificação, um reator para a remoção de nitrogênio gasoso deve ser aplicado antes do clarificador.

Desnitrificação com crescimento fixo (biofilmes) é realizado em um reator em coluna contendo pedras ou algum material sintético no qual as bactérias possam aderir-se. Dependendo do tamanho das partículas, o processo pode ou não necessitar de um clarificador. Um despejo adequado é aquele que contém baixa concentração de sólidos suspensos carregados no efluente. Retrolavagens periódicas e/ou injeção de ar pressurizado são necessárias para prevenir um aumento dos sólidos da coluna. Como no processo com crescimento em suspensão, uma fonte externa de carbono geralmente faz-se necessária. A maioria das aplicações destes processos utiliza o sistema de fluxo descendente, mas técnicas de leito expandido (fluxo ascendente) também são utilizadas (Metcalf & Eddy, 1991).

2.4.3. Nitrificação / Desnitrificação Biológica

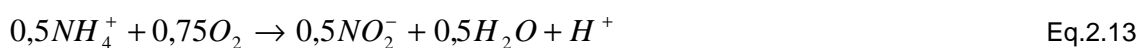
Koren *et al.* (2000) cita dois tipos de combinações possíveis para os processos de nitrificação e desnitrificação. O primeiro é a nitrificação seguida da desnitrificação, o qual geralmente requer a adição de uma fonte externa de carbono para atuar como doador de elétrons na etapa de desnitrificação. O segundo utiliza a desnitrificação seguida da nitrificação, onde uma grande porção do efluente nitrificado é recirculado para o primeiro reator, tendo como vantagens: a utilização da matéria orgânica do

efluente como fonte de carbono na desnitrificação e compostos orgânicos os quais podem ser tóxicos aos microrganismos nitrificantes são removidos no primeiro estágio.

Vários novos processos e configurações de reatores vêm sendo estudados a fim de aumentar a eficiência na remoção de nitrogênio de águas residuárias, dentre elas o processo SHARON (Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite) desenvolvido em 1997. O princípio deste é baseado em um curto circuito na etapa de desnitrificação. De acordo com a literatura este processo poderia economizar energia e doadores de elétrons, pois a etapa de nitrificação poderia ser realizada somente até a formação de nitrito (Van Dongen *et al*, 2001).

Estudos recentes ainda encontram dificuldades para realizar a nitrificação incompleta, já que a maioria das *Nitrobacter* convertem o nitrito rapidamente a nitrato. Para a indução do processo SHARON, Verstraete & Philips (1998) citam a manutenção do processo a temperaturas acima de 28°C, já que as bactérias do gênero *Nitrobacter* possuem uma velocidade de crescimento muito inferior às *Nitrosomonas*. Também a implementação de reatores de mistura completa com curtos tempos de residência (em torno de 1 dia) e altas temperaturas a fim de “lavar” os microrganismos *Nitrobacter*. Através da aplicação de aeração intermitente, é possível realizar também a desnitrificação e o controle do pH. O processo global é capaz de economizar, segundo os autores, oxigênio e substrato redutor na ordem de 25 a 40%, respectivamente.

Verstraete & Philips (1998) citam o processo OLAND (Oxygen Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification) como uma alternativa ao processo de nitrificação e desnitrificação convencionais. O princípio do processo é a utilização de uma cultura enriquecida em nitrificantes autotróficos para tratar efluentes contendo altas concentrações de amônio sob condições limitantes em oxigênio, onde o fornecimento de oxigênio é realizado para que a nitrificação prossiga somente até a formação de nitrito. Devido à carência de aceptores de elétrons, as bactérias consomem o nitrito produzido para oxidar amônio. As reações descritas pelas Equações 3.13 a 3.15 demonstram que o parâmetro chave para controlar o processo é o oxigênio, mas estudos recentes ainda encontram dificuldades na manutenção destas condições em culturas de mistura contínua.





2.4.4. Desamonificação

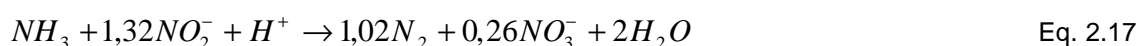
O processo de desamonificação foi desenvolvido por pesquisadores da Universidade de Hannover e está relacionado particularmente a efluentes contendo altas concentrações de nitrogênio (Helmer *et al.*, 2001). Tal processo é definido como uma reação em duas etapas: uma parte do íon amônio é utilizado na nitrificação, a outra parte é utilizada na oxidação anaeróbia de amônio. De acordo com Jetten *et al.* (2001) o processo possibilita a conversão de amônio a nitrogênio gasoso sem requerimento estequiométrico de doadores de elétrons. Esta conversão especial é denominada deamonificação aeróbica. Os microrganismos responsáveis por este processo ainda não são conhecidos. O ponto chave do processo é o rigoroso controle no fornecimento de oxigênio. Segundo Verstraete & Philips (1998) lodos nitrificantes autotróficos são capazes de produzir nitrogênio gasoso sob pressões muito baixas de oxigênio (1kPa ou 0,2 % O₂ na fase gasosa).

2.4.5. ANAMMOX

Durante a última década foi descoberto em uma planta piloto de desnitrificação um processo capaz de remover amônia e nitrito simultaneamente sob condições anaeróbias. A partir deste sistema, foi obtida uma flora microbiana altamente enriquecida por planctomicetos da espécie *Candidatus Brocadia*. Alguns pesquisadores sugerem que ao menos dois gêneros de Planctomicetos podem catalisar o processo Anammox. De acordo com Jetten *et al.* (2001) a hidroxilamina oxidorreductase é a enzima chave deste processo.

Neste processo, conhecido como ANAMMOX (Oxidação Anaeróbia de Amônia), amônia e nitrito são convertidos a nitrogênio gasoso (N₂), com produção de biomassa a partir de CO₂ (Sliemers *et al.*, 2002). É um processo autotrófico, ou seja não necessita de complementação de DQO para o processo de desnitrificação. O componente chave é o nitrito que atuará como acceptor de elétrons (Verstraete & Philips, 1998).

Microrganismos capazes de realizar o processo Anammox tem se mostrado presentes em uma variedade de reatores. Trabalhos recentes têm demonstrado que é possível ocorrer reduções substanciais de nitrogênio em reatores com baixas concentrações de oxigênio dissolvido alimentados com águas residuárias contendo baixas quantidades de DQO. Nestes sistemas, um processo de desnitrificação autotrófica ocorre e bactérias capazes de realizar Anammox podem estar envolvidas nesse processo. Em alguns casos, amônia poderia ser convertida parcialmente a nitrito (Eq. 2.16) em condições de limitação de oxigênio por microrganismos aeróbios. Simultaneamente microrganismos oxidantes anaeróbios (Eq. 2.17) converteriam amônia com nitrito a nitrogênio gasoso (Jetten *et al*, 1999). Combinados, estes dois sistemas podem ser descritos pela Equação 2.18.



Já que as bactérias Anammox são reversivelmente inibidas por baixas concentrações de oxigênio (0,5% de saturação de ar), o processo descrito pela Equação 2.17 deverá se realizar sob condições de limitação de oxigênio, ou seja, microrganismos aeróbicos oxidantes de amônia irão remover todo o oxigênio do meio. Entretanto, estes microrganismos são conhecidos por produzir N₂O e NO em condições de baixas concentrações de oxigênio. A combinação dos processos Anammox e nitrificação em um único reator pode levar à formação de uma variedade de compostos nitrogenados (Sliemers *et al.*, 2002).

Sliemers *et al.* (2002) descreveram um processo no qual microrganismos oxidantes de amônia aeróbicos e anaeróbicos oxidam simultaneamente o componente a nitrogênio gasoso (N₂) e a uma pequena quantidade de nitrato (NO₃⁻). O processo ocorre em um único reator sob condições limitantes em oxigênio, sem produção de N₂O e NO. Tal sistema vem sendo chamado de CANON (Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite).

Segundo Jetten *et al* (2001), a principal diferença dos processos Oland e Deamonificação para o processo CANON refere-se à utilização da atividade de desnitrificação de organismos nitrificantes convencionais, enquanto o CANON

incorpora o processo Anammox. Conversões estáveis de amônio a nitrogênio gasoso têm sido alcançadas em sistemas onde os organismos anammox e nitrificantes são co-immobilizados em alginato em reatores do tipo air-lift.

O processo SHARON (Single Reactor System for High Rate Ammonium Removal over Nitrite) foi aplicado recentemente para a remoção de amônia através da chamada “rota do nitrito”. A combinação deste sistema com o processo Anammox foi investigada por Jetten *et al* (2001). SHARON é um reator do tipo quemostato (sem retenção de biomassa) com uma taxa de diluição maior que a velocidade de crescimento máxima das bactérias nitrito-oxidantes, mas inferior à velocidade das bactérias oxidantes de amônio. Sob estas condições o nitrito passa a ser um produto final estável da nitrificação. O processo Anammox necessita de amônio e nitrito em uma razão de 1:1. Quando metade da quantidade de amônia é convertida, a alcalinidade do meio decresce originando uma queda no pH inibindo uma possível pós-nitrificação (Equação 2.19).



2.5. FATORES QUE EXERCEM INFLUÊNCIA NA REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO

2.5.1. Oxigênio Dissolvido

De acordo com Metcalf & Eddy (1991), o teor de oxigênio dissolvido no meio (DO) afeta a velocidade específica de crescimento dos organismos nitrificantes, o qual não deverá ser inferior a 2 mg/L. O modelo proposto pelos autores para este efeito é expresso pela Equação 2.20. Nogueira *et al.* (1998) observaram limitações no processo de nitrificação quando a relação $O_2/N-NH_4^+$ no meio era inferior a 2,0.

$$m'_n = m_n \cdot \frac{DO}{K_{O_2} + DO} \quad \text{Eq. 2.20}$$

onde:

DO: teor de oxigênio dissolvido no meio (mg/L);

μ_n : velocidade específica máxima de nitrificação (d^{-1});

μ'_n : velocidade específica de nitrificação para a concentração de oxigênio dissolvido DO (d^{-1});

K_{O_2} : constante de oxigênio dissolvido de 1,3 (Metcalf & Eddy, 1991).

O oxigênio é responsável pela inibição da produção de uma enzima essencial no sistema de transporte de elétrons requerido pela desnitrificação. O uso de oxigênio como acceptor de elétrons favorece um maior rendimento energético que o nitrato. Já a respiração é favorecida quando ambos estão presentes no meio.

Vários pesquisadores, entretanto, tem observado que a desnitrificação é possível na presença de oxigênio dissolvido no meio. A ocorrência de desnitrificação em condições aparentemente aeróbicas é explicada pela existência de um gradiente de oxigênio através do floco de bactérias, o que resulta em uma baixa concentração de oxigênio no centro do mesmo. Em alguns casos, este fenômeno pode ocasionar um aumento na eficiência de remoção de nitrogênio nos processos combinados de desnitrificação e nitrificação (Water Pollution Control Federation, 1983).

2.5.2. Alcalinidade e pH

O processo de desnitrificação produz alcalinidade. O ácido carbônico é convertido a bicarbonato como resultado da desnitrificação do nitrato a nitrogênio gasoso. Segundo pesquisadores a produção de alcalinidade é da ordem de 2,9 a 3,0 mg de $CaCO_3$ por mg de nitrogênio reduzido. O aumento de alcalinidade gerado durante a desnitrificação é compensado pelo consumo desta em sistemas combinados com a nitrificação.

O pH ótimo para a desnitrificação determinado por vários trabalhos está em torno de 7,0 a 8,0. Organismos desnitrificantes podem tolerar uma faixa de pH entre 6,0 e 9,0 (Dinçer e Kargi, 2000). O valor ótimo específico é variável de acordo com o tipo de bactéria presente no meio (Water Pollution Control Federation, 1983). O pH aumenta

como resultado do consumo de íons H^+ do meio paralelamente ao aumento de alcalinidade (Dinçer e Kargi, 2000).

Dinçer e Kargi. (2000) reportaram pH ótimo em torno de $8,0 \pm 0,5$ para o processo de nitrificação. Entretanto, o pH do meio decresce como resultado da liberação de íons H^+ fazendo-se necessária a adição de alcalinidade, a qual pode ser conseguida quando opera-se um sistema de reatores de nitrificação e desnitrificação. Teoricamente 7,14 mg de alcalinidade são consumidas por 1 mg de $N-NH_4^+$ oxidado.

Metcalf & Eddy (1991) citam velocidades máximas de nitrificação ocorrendo em valores de pH entre 7,2 e 9,0. Em sistemas combinados de oxidação de carbono e nitrificação, os autores descrevem esta relação de acordo com a Equação 2.21.

$$m'_n = m_n [1 - 0,833 \cdot (7,2 - pH)] \quad \text{Eq. 2.21}$$

onde:

μ_n : velocidade específica máxima de nitrificação (d^{-1});

μ'_n : velocidade específica de nitrificação para o valor de pH (d^{-1});

2.5.3. Temperatura

A desnitrificação vem sendo reportada na literatura em uma faixa de 0 a 50 °C. A temperatura afeta tanto o crescimento microbiano quanto a velocidade de remoção de nitrato. Em águas residuárias com temperatura na faixa de 5 a 30°C, a desnitrificação segue a equação de Arrhenius (Equação 2.22).

$$K = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{Eq. 2.22}$$

onde:

K: velocidade de reação (mol/s);

A: constante de Arrhenius;

E: energia de ativação (cal/mol);

R: constante dos gases (0,08206 L.atm/(mol.K));

T: temperatura absoluta (K).

McCarty (1973) propôs uma relação modificada de Arrhenius para expressar a velocidade da desnitrificação como uma função da temperatura (Equação 2.23).

$$K_T = K_{20} q^{T-20} \quad \text{Eq. 2.23}$$

onde:

K_T : velocidade da reação a temperatura T (°C), dia⁻¹;

K_{20} : velocidade da reação a 20 °C, dia⁻¹;

θ : coeficiente de temperatura (1,025 a 1,15) determinado experimentalmente.

Metcalf & Eddy (1991) expressam o efeito da temperatura estimando um percentual da velocidade de desnitrificação a 20°C como uma relação quadrática da temperatura (Eq. 2.24).

$$P = 0,25.T^2 \quad \text{Eq. 2.24}$$

onde:

P: percentual da velocidade de desnitrificação a 20°C;

T: temperatura (°C).

Os autores citam também o efeito da temperatura nas constantes de nitrificação, verificando que a velocidade global da reação decresce com o decréscimo da temperatura. Esta relação é expressa pelas Equações 2.25 e 2.26.

$$m'_n = m_n e^{0,098.(T-15)} \quad \text{Eq. 2.25}$$

$$K_n = 10^{0,051.T-1,158} \quad \text{Eq. 2.26}$$

onde:

T: temperatura (°C);

m_n : velocidade específica máxima de nitrificação a 20°C (d⁻¹);

m'_n : velocidade específica de nitrificação na temperatura T (d⁻¹);

K_n : constante de saturação para nitrificação (mg/L).

2.5.4. Concentração de carbono e nitrato na desnitrificação

Metcalf & Eddy (1991) reportam que as concentrações de nitrato e carbono afetam a velocidade máxima de crescimento dos organismos desnitrificantes sugerindo que os efeitos para cada um dos substratos pode ser modelado pela cinética de Monod.

De acordo com Water Pollution Control Federation (1983) a relação cinética para expressar a combinação da remoção de nitrato e crescimento celular pode ser descrita pela Equação 2.27.

$$\mu'_{dn} = \mu_{dn} \frac{N}{K_N + N} \cdot \frac{C}{K_C + C} \quad \text{Eq. 2.27}$$

onde:

μ_{dn} : velocidade máxima de crescimento a uma dada temperatura e pH;

μ'_{dn} : velocidade de crescimento determinada pela temperatura, pH e concentrações de nitrato e carbono;

N : concentração de nitrato (mg/L);

K_N : constante da metade da concentração de saturação de nitrato (mg/L);

C: concentração de substrato orgânico (mg/L);

K_C : constante da metade da concentração de saturação de substrato orgânico (mg/L).

Estudos desenvolvidos em sistemas de desnitrificação utilizando metanol têm demonstrado que pequenos excessos de carbono orgânico podem aumentar a velocidade de desnitrificação próxima ao máximo. A K_C para o metanol foi determinada como sendo 0,1 mg/L. Este baixo valor significa que um excesso de 1 mg/L de metanol ou outro substrato orgânico em condições anóxicas proporcionarão velocidades de desnitrificação acima de 90% do valor máximo (EPA, 1975).

O mesmo pode ser aplicado a concentração de nitrato. A K_N foi determinada em torno de 0,16 mg/L de $N\text{-NO}_3^-$ em um sistema de crescimento em suspensão com reciclo de lodo a 20 °C (Requa *et al.*, 1975). Parker *et al.* (1975) estudando crescimento em biofilme determinaram um valor de 0,06 mg/L de $N\text{-NO}_3^-$ para K_N . Devido ao fato de K_N ser tão baixo, as concentrações de $N\text{-NO}_3^-$ em torno de 1 mg/L exercem um efeito muito pequeno na velocidade de reação, a qual pode ser considerada de ordem zero operando-se nestas condições.

Glass e Silverstein (1998) observaram efeito por altas concentrações de nitrato e nitrito em organismos desnitrificantes. A velocidade de reação foi reportada como sendo de ordem zero para concentrações inferiores a 5 mg/L de N-NO₃⁻.

2.5.5. Concentração de carbono, amônio e nitrito na nitrificação

Segundo Dinçer e Kargi. (2000), cinéticas de nitrificação de ordem zero podem ser encontradas em efluentes contendo concentrações de amônio abaixo de 10 mg/L. Já a relação C/N deverá ser inferior a 0,25 para que ocorra uma efetiva nitrificação.

Metcalf & Eddy (1991) observaram que a concentração de amônio e nitrito afetam a velocidade específica máxima de crescimento de *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. O efeito destas duas formas de nitrogênio pode ser expresso pela cinética de Monod (Eq. 2.28). Sendo a velocidade de nitrificação das *Nitrobacter* ser consideravelmente superior à velocidade das *Nitrosomonas*, a velocidade de nitrificação é geralmente modelada utilizando a conversão de amônia em nitrito como etapa limitante.

$$m'_n = m_n \frac{S}{K_s + S} \quad \text{Eq. 2.28}$$

onde:

μ'_n : velocidade específica na nitrificação (d⁻¹);

μ_n : velocidade específica máxima na nitrificação (d⁻¹).

Segundo os autores, a fração de organismos nitrificantes pode ser relacionada a razão DBO₅/NTK. Para razões superiores a 5, esta fração decresce para valores inferiores a 0,054. A Figura 2.2 apresenta a relação entre a fração de organismos nitrificantes e a razão DBO₅/NTK no meio.

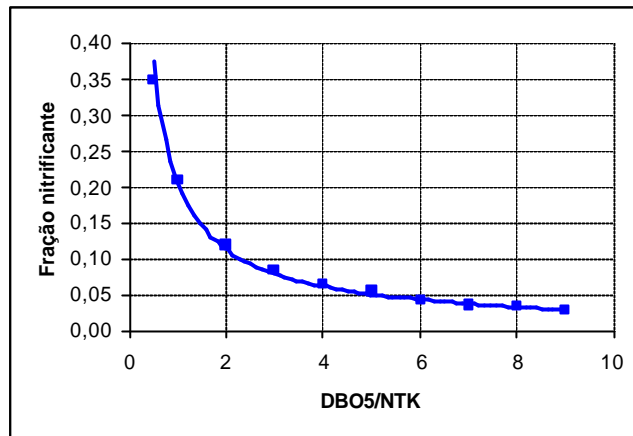


Figura 2.2 – Relação entre fração de organismos nitrificantes e razão DBO_5/NTK (Metcalf & Eddy, 1991)

2.6. SISTEMAS DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO BIOLÓGICA

2.6.1. Oxidação de carbono e nitrificação em estágio simples (“Single stage”)

Em sistemas de oxidação em estágio simples a nitrificação e a oxidação de carbono ocorrem em um único reator. Pode ser aplicado em reatores de lodo ativado (crescimento em suspensão) ou crescimento em biofilme.

Os reatores mais utilizados em lodo ativado são “plug-flow” convencional, mistura completa e várias modificações de valos de oxidação. A fração de organismos nitrificantes neste sistema é inversamente dependente da relação DBO_5/TKN na alimentação do reator (Metcalf & Eddy, 1991). Segundo os autores esta fração pode variar de 0,35 a 0,029 para razões de DBO_5/TKN de 0,5 a 9, respectivamente. Metcalf & Eddy (1991) citam, ainda, que o aumento do tempo de residência hidráulica e aeração em climas quentes favorecem o desenvolvimento da flora nitrificante.

Os reatores que utilizam crescimento em biofilme passíveis de ser aplicados no sistema “single stage” são do tipo biofiltro (“trickling filters”) e discos biológicos rotativos (“rotating biological contactors”).

O reator do tipo biofiltro consiste em um leito contendo um meio altamente permeável onde os microrganismos fixam-se formando um filme biológico. Através deste leito a água residuária a ser tratada é, então, percolada. O meio filtrante consiste

geralmente de pedras e uma variedade de materiais plásticos. No biofilme a matéria orgânica é degradada por uma população de microrganismos aderidos ao meio filtrante: o material orgânico é adsorvido pelo filme biológico e degradado por microrganismos aeróbicos localizados nas camadas mais externas do filme (Figura 2.3). Com o crescimento microbiano a espessura do filme aumenta fazendo com que o oxigênio transferido por difusão através do filme seja totalmente consumido antes de alcançar as camadas mais profundas. Desta forma, um ambiente anaeróbico é estabelecido próximo à superfície do meio. O aumento da espessura do filme faz com que a matéria orgânica seja metabolizada antes de alcançar os microrganismos próximos à superfície do meio filtrante levando estes microrganismos a uma fase de metabolismo endógeno e perda da capacidade de adesão à superfície. O biofilme é, então, removido, e um novo filme começa a ser formado. Este fenômeno é uma função primária da concentração da carga orgânica e hidráulica aplicadas ao sistema, as quais devem ser ajustadas a fim de manter uma espessura de filme constante.

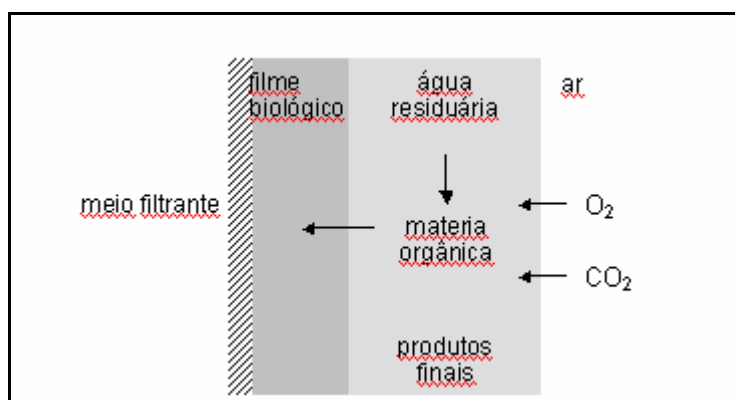


Figura 2.3 – Representação esquemática de uma seção de biofiltro

Nos biofiltros que utilizam pedra como meio filtrante, a carga orgânica aplicada afeta a eficiência da nitrificação, já que o biofilme será dominado por bactérias heterotróficas. Já os filtros formados por material plástico possuem maiores superfícies de contato (e maiores quantidades de microrganismos ativos), desta forma maiores cargas orgânicas podem ser aplicadas alcançando, ainda, boas taxas de nitrificação. Outro fator que favorece a utilização de material plástico é a melhor ventilação do sistema já que permite maior transferência de oxigênio.

Os discos biológicos rotativos consistem em uma série de discos de poliestireno ou cloreto de polivinila dispostos os quais são dispostos parcialmente submersos a girar lentamente através da água residuária a ser tratada. Os microrganismos formam um filme na superfície destes discos, onde a rotação proporciona um contato alternado da biomassa com a matéria orgânica da água e com a atmosfera para adsorção de oxigênio (Metcalf & Eddy, 1991).

2.6.2. Nitrificação em estágio separado

A realização da nitrificação e oxidação carbonácea em reatores separados fornece maior flexibilidade no sistema permitindo a operação independente a fim de alcançar melhores performances. Os potenciais efeitos tóxicos podem ser reduzidos devido à remoção da matéria orgânica, a qual pode ser tóxica às bactérias nitrificantes, no estágio de oxidação carbonácea. No processo de nitrificação em reator separado podem ser aplicados tanto os sistemas de crescimento em suspensão quanto biofilmes.

Os reatores utilizados para nitrificação com células em suspensão são similares aos utilizados em processos de lodo ativado. Quando concentrações muito baixas de amônio na saída do reator são requeridas, os reatores do tipo mistura completa ou “plug-flow” são favorecidos.

Os processos de nitrificação com crescimento em biofilme utilizam frequentemente reatores do tipo biofiltro e discos biológicos rotativos. Reatores de leito empacotado também podem ser utilizados em algumas aplicações, o qual é similar a um filtro de areia de fluxo ascendente com injeção de ar ou oxigênio de alta pureza no fundo do reator para prover o processo de nitrificação.

O grau de remoção de carbono orgânico no estágio de oxidação carbonácea exerce grande influência na escolha e operação do processo de nitrificação. Baixos níveis de carbono orgânico na alimentação do reator de nitrificação pode ser vantajoso nos sistemas de biofilmes, já que pode excluir a necessidade de um clarificador após a nitrificação. Já nos reatores com células em suspensão, baixas cargas de carbono orgânico na alimentação podem ocasionar uma perda excessiva de sólidos sintetizados no reator (células) na etapa de sedimentação (Metcalf & Eddy, 1991).

2.6.3. Desnitrificação em estágio separado (“*separate sludge*”)

Devido à oxidação de carbono e a nitrificação ocorrerem em reatores separados da desnitrificação, biomassa é gerada separadamente em cada reator. Neste sistema faz-se necessária a adição de fonte de carbono para a redução de nitrato (Metcalf & Eddy, 1991). A matéria orgânica utilizada como fonte de doadores de elétrons nas reações de desnitrificação pode ser suprida pelo carbono orgânico existente na água residuária, fontes externas ou respiração endógena. A fonte de carbono mais comum citada na literatura internacional é o metanol, sendo esta a mais utilizada na década de 70. Devido ao alto custo dos produtos petroquímicos, outras fontes de carbono vêm sendo utilizadas na redução do nitrato fornecendo velocidades específicas de desnitrificação (k) iguais ou superiores às fornecidas pela utilização do metanol. WPCF (1983) cita valores de 0,22 a 0,25 d^{-1} em temperaturas de 19 e 24°C, respectivamente, utilizando efluentes de cervejarias contra 0,18 d^{-1} utilizando metanol. Outras fontes alternativas de carbono, além da água residuária, vêm sendo utilizadas na desnitrificação como açúcar (glicose, sacarose) e etanol.

A desnitrificação pode ser conduzida em sistemas de sólidos em suspensão ou em biofilmes. No primeiro caso, o sistema é similar ao lodo ativado, onde podem ser utilizados reatores do tipo mistura completa ou “plug-flow”. Nos sistemas de biofilmes, leito fluidizado e discos de contato são os mais utilizados. Sendo que nessa aplicação os discos de contato são totalmente submersos (Metcalf & Eddy, 1991). O sistema tem como principal desvantagem a necessidade de construção de um maior número de unidades de processo. A Figura 2.4 apresenta um diagrama de um sistema com desnitrificação em separado.

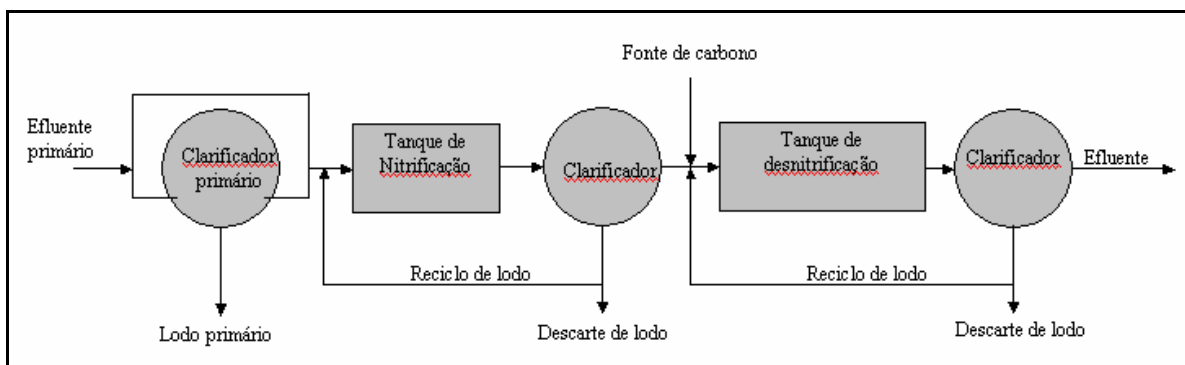


Figura 2.4 – Sistema de nitrificação e desnitrificação em separado

2.6.4. Sistemas de nitrificação e desnitrificação combinadas (“single sludge”)

Devido ao alto custo de fontes externas de carbono, processos vem sendo desenvolvidos nos quais as etapas de oxidação de carbono, nitrificação e desnitrificação são combinadas em um único processo, utilizando o carbono proveniente da própria água residuária utilizada na alimentação do sistema. As principais vantagens destes sistemas são a redução do volume de ar requerido para a nitrificação e remoção de DBO₅, a eliminação da necessidade de suplementação de carbono orgânico para a desnitrificação e a eliminação de clarificadores intermediários e sistemas de reciclo de lodo no estágio de nitrificação/desnitrificação (Metcalf & Eddy, 1991). Segundo os autores a maioria destes sistemas é capazes de remover cerca de 60 a 80 % do nitrogênio total, sendo que taxas de remoção de 85 a 95% já foram reportadas na literatura.

O processo *Bardenpho* (Figura 2.5) consiste em quatro zonas de reação para oxidação carbonácea, nitrificação e desnitrificação anóxica. A alimentação ocorre inicialmente na zona de desnitrificação anóxica na qual é misturada com o reciclo proveniente de um subsequente zona de nitrificação e oxidação carbonácea combinadas. O carbono existente na alimentação é utilizado para desnitrificar o nitrato proveniente do reciclo. Devido à alta carga orgânica este processo ocorre rapidamente. O nitrogênio amoniacal passa através da zona anóxica sem sofrer transformações para ser nitrificado na primeira zona de aeração. O efluente nitrificado proveniente da primeira zona de aeração passa para uma segunda zona anóxica, onde uma desnitrificação adicional ocorre utilizando o carbono oriundo do metabolismo endógeno. A segunda zona aeróbica é relativamente pequena, sendo utilizada principalmente para remover o nitrogênio gasoso antes da clarificação. O nitrogênio amoniacal remanescente da segunda zona anóxica é também nitrificado nesta zona (Metcalf & Eddy, 1991).

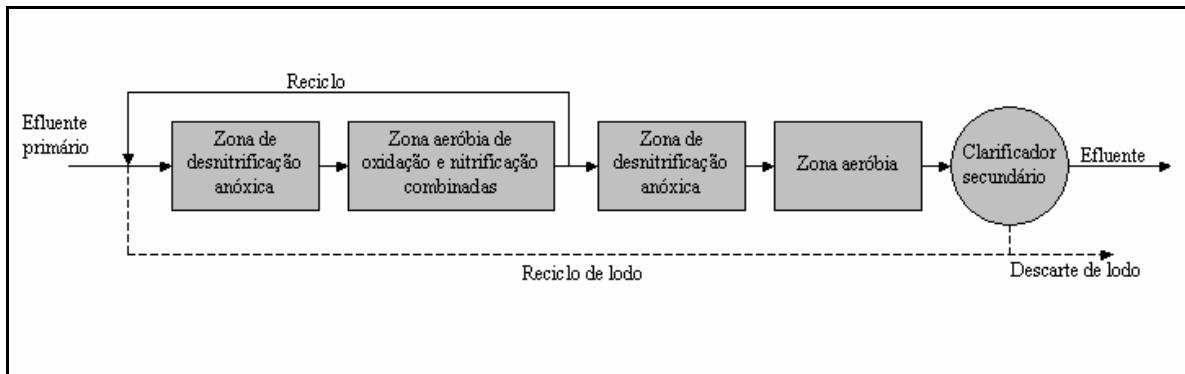


Figura 2.5 – Sistema de nitrificação e desnitrificação: processo Bardenpho

Outro processo que vem sendo utilizado para nitrificação e desnitrificação é o valo de oxidação (Figura 2.6). Neste sistema, a água residuária flui em torno de um canal do tipo “loop”, impulsionada e aerada por um mecanismo de pás. Para a nitrificação/desnitrificação, uma zona aeróbia é estabelecida imediatamente após o aerador, e uma zona anóxica é formada antes do aerador. Devido à descarga do efluente bruto ser realizada no limite da zona anóxica, uma parcela de carbono é utilizada na desnitrificação. O efluente oriundo do final da zona aeróbia do reator passa ao clarificador secundário. Este sistema fornece uma eficiência de remoção de nitrogênio inferior ao processo Bardenpho, já que possui uma única zona anóxica (Metcalf & Eddy, 1991).

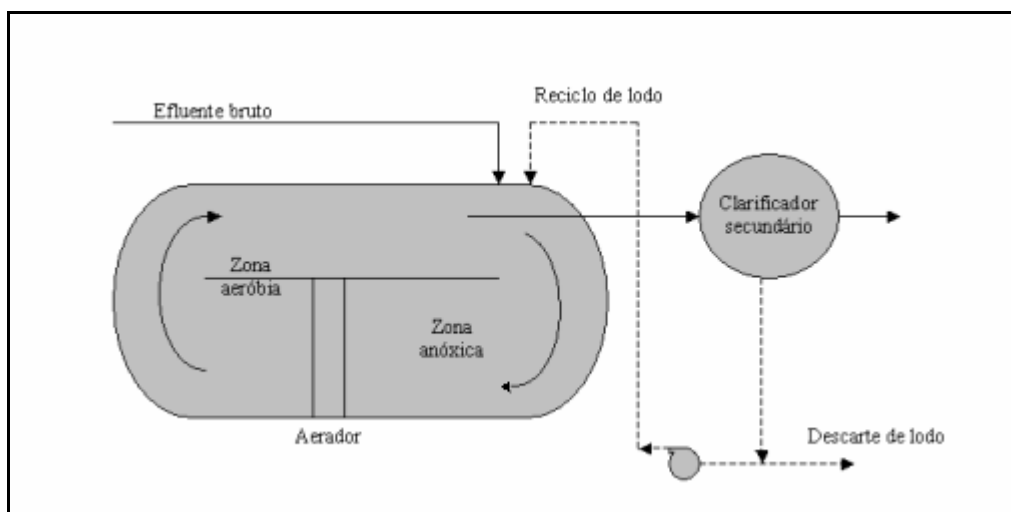


Figura 2.6 – Sistema de nitrificação e desnitrificação: valo de oxidação

2.7. ESTIMATIVA DE PARÂMETROS NA NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO BIOLÓGICA

2.7.1. Determinação de parâmetros estequiométricos em reações microbiológicas

Segundo Roels (1983), as leis da termodinâmica e o princípio da conservação das espécies atômicas podem ser aplicados aos processos bioquímicos, considerando-se o sistema macroscópico como sendo uma dada quantidade de organismos. O sistema em estado estacionário não tem sua composição atômica alterada. Nesta linha, o conceito de carbono-mol é introduzido, sendo este uma quantidade contida em um mol de carbono. A composição atômica dos microrganismos é caracterizada por sua fórmula de composição elemental $CH_{a1}O_{b1}N_{c1}$. É válido considerar somente os elementos C, H e N na composição celular já que na maioria dos casos estes compreendem acima de 95% da biomassa seca. Assume-se que o crescimento celular utiliza fontes de carbono e nitrogênio e produto contendo carbono e nitrogênio é formado. De posse destas considerações é possível desenvolver equações de balanço elemental a partir de um modelo macroscópico do processo (Figura 2.7).

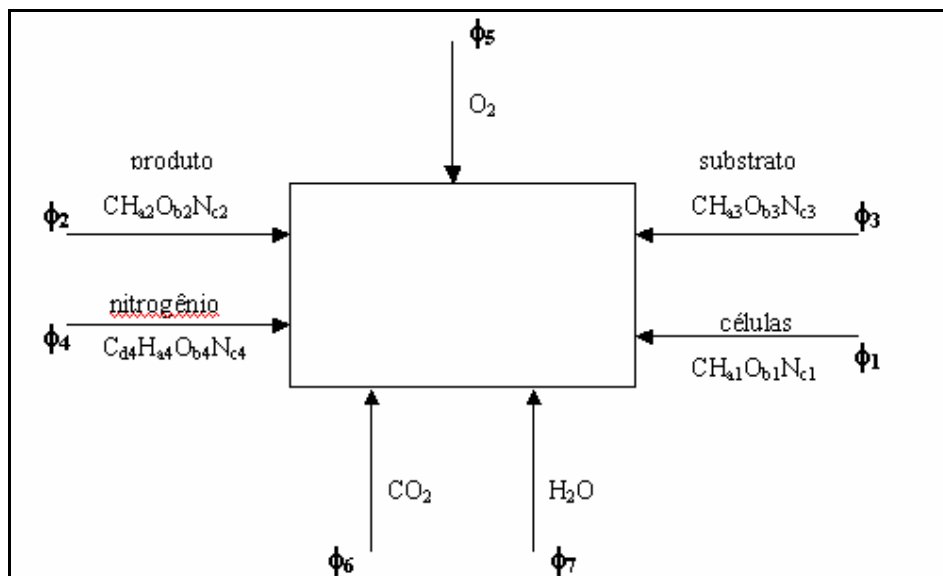


Figura 2.7 – Diagrama de análise macroscópica do crescimento microbiano

O balanço de massa elementar em estado estacionário é dado pelas Equações 2.29 a 2.32.

$$\text{Carbono (C): } \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + d_4\phi_4 + \phi_6 = 0 \quad \text{Eq. 2.29}$$

$$\text{Hidrogênio (H): } a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + a_3\phi_3 + a_4\phi_4 + 2\phi_7 = 0 \quad \text{Eq. 2.30}$$

$$\text{Oxigênio (O): } b_1\phi_1 + b_2\phi_2 + b_3\phi_3 + b_4\phi_4 + 2\phi_5 + 2\phi_6 + \phi_7 = 0 \quad \text{Eq. 2.31}$$

$$\text{Nitrogênio (N): } c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 = 0 \quad \text{Eq. 2.32}$$

onde:

ϕ_1 : fluxo do componente biomassa (c-moles/h);

ϕ_2 : fluxo do componente substrato (c-moles/h);

ϕ_3 : fluxo do componente produto (c-moles/h);

ϕ_4 : fluxo do componente fonte de nitrogênio (moles/h);

ϕ_5 : fluxo do componente oxigênio (c-moles/h);

ϕ_6 : fluxo do componente dióxido de carbono (moles/h);

ϕ_7 : fluxo do componente água (moles/h).

Utilizando-se fatores de multiplicação (λ) para cada uma das equações e rearranjando o sistema tem-se a Equação 2.33.

$$\begin{aligned} &\phi_1(\lambda_C + \lambda_H a_1 + \lambda_O b_1 + \lambda_N c_1) + \phi_2(\lambda_C + \lambda_H a_2 + \lambda_O b_2 + \lambda_N c_2) + \\ &\phi_3(\lambda_C + \lambda_H a_3 + \lambda_O b_3 + \lambda_N c_3) + \phi_4(\lambda_C d_4 + \lambda_H a_4 + \lambda_O b_4 + \lambda_N c_4) + \\ &\phi_5(2\lambda_O) + \phi_6(\lambda_C + 2\lambda_O) + \phi_7(2\lambda_H + \lambda_O) = 0 \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.33}$$

Roels (1983) recomenda a utilização dos fatores de multiplicação 4 para carbono, 1 para hidrogênio, -2 para oxigênio e -3 para nitrogênio baseado nas valências desses elementos, assumindo a valência predominante do nitrogênio na biomassa e amônia. Um fator de multiplicação generalizado para nitrogênio (Equação 2.34) é obtido a partir da parcela correspondente ao fluxo de nitrogênio (ϕ_4) contida na Equação 2.33.

$$\lambda_N = \frac{-4d_4 - a_4 + 2b_4}{c_4} \quad \text{Eq. 2.34}$$

Associado a estas considerações utiliza-se o conceito de grau de redução (γ) originalmente introduzido por Minkevich & Eroshin (1973) citado por Roels (1983), o qual é definido como o número de elétrons disponíveis para a transferência de oxigênio na combustão de um componente (Equações 2.35 a 2.38), o qual é obtido para cada fluxo diretamente da Equação 2.33.

$$\gamma_1 = \lambda_C + \lambda_H a_1 + \lambda_O b_1 + \lambda_N c_1 \quad \text{Eq. 2.35}$$

$$\gamma_2 = \lambda_C + \lambda_H a_2 + \lambda_O b_2 + \lambda_N c_2 \quad \text{Eq. 2.36}$$

$$\gamma_3 = \lambda_C + \lambda_H a_3 + \lambda_O b_3 + \lambda_N c_3 \quad \text{Eq. 2.37}$$

$$\gamma_4 = \lambda_C d_4 + \lambda_H a_4 + \lambda_O b_4 + \lambda_N c_4 \quad \text{Eq. 2.38}$$

onde:

γ_1 : grau de redução da biomassa;

γ_2 : grau de redução de produto;

γ_3 : grau de redução do substrato (fonte de carbono);

γ_4 : grau de redução da fonte nírogênio.

Com base no balanço macroscópico podemos utilizar as definições expressas nas Equações 2.39 a 2.42.

$$\phi_1 = -\phi_X \quad \text{Eq. 2.39}$$

$$\phi_2 = \phi_S \quad \text{Eq. 2.40}$$

$$\phi_3 = -\phi_P \quad \text{Eq. 2.41}$$

$$\phi_5 = \phi_O \quad \text{Eq. 2.42}$$

onde:

ϕ_X : fluxo de biomassa (moles/h);

ϕ_S : fluxo de substrato (moles/h);

ϕ_P : fluxo de produto (moles/h);

ϕ_O : fluxo de oxigênio (moles/h).

O coeficiente estequiométrico é definido pelas Equações 2.43 e 2.44, para conversão C-moles de substrato em biomassa e C-moles substrato em produto, respectivamente.

$$Y_{SX} = \frac{\phi_X}{\phi_S} \quad \text{Eq. 2.43}$$

$$Y_{SP} = \frac{\phi_P}{\phi_S} \quad \text{Eq. 2.44}$$

2.7.2. Determinação de parâmetros cinéticos da nitrificação biológica

Dinçer & Kargi (2000) utilizaram a cinética de Monod para expressar o balanço em um tanque de aeração em sistema de lodo ativado descrita pela Equação 2.45.

$$m'_n = \frac{Q(N_o - N)}{VX} = \frac{kN}{K_N + N} \quad \text{Eq. 2.45}$$

onde:

m'_n : velocidade específica de nitrificação (mgN / mgX.d);

Q: vazão de alimentação de água residuária (L/d);

V: volume do tanque de aeração (L);

N_o e N : concentração de $N-NH_4^+$ na entrada e saída do tanque, respectivamente (mg/L);

X: concentração de biomassa no tanque de aeração (mg/L);

k: constante velocidade máxima de nitrificação (d^{-1});

K_N : constante de saturação (mg/L).

A forma inversa da Equação 2.45 é descrita pela Equação 2.46.

$$\frac{1}{m'_n} = \frac{q_H X}{(N_o - N)} = \frac{1}{k} + \frac{K_N}{k} \frac{1}{N} \quad \text{Eq. 2.46}$$

onde: q_H : tempo de residência hidráulico (d).

Plotando-se $1/\mu'_n$ versus $1/N$ é possível determinar os parâmetros cinéticos ajustando-se os pontos a uma reta determinado-se a inclinação (K_N / k) e o intercepto ($1/k$).

Utilizando-se definição da idade do lodo a Equação 2.47 pode ser descrita. Plotando-se $1/q_c$ versus μ tem-se como resultado uma reta de inclinação Y e intercepto $-b$.

$$m = \frac{1}{q_c} = \frac{YkN}{K_N + N} - b = YU - b \quad \text{Eq. 2.47}$$

onde:

m : velocidade específica de crescimento dos microrganismos (d^{-1});

q_c : idade do lodo (d^{-1});

Y : fator de conversão de nitrogênio em biomassa (gX/gN);

b : constante velocidade de morte dos microrganismos (d^{-1}).

A Tabela 2.2 apresenta os resultados encontrados por Dinçer & Kargi (2000) para os parâmetros cinéticos de nitrificação a partir dos dados experimentais utilizando 100 mg/L de $N-NH_4^+$ na alimentação do reator e diferentes idades de lodo (3 a 20 dias) e tempos de residência hidráulica (3 a 30 horas). De acordo com a literatura as constantes de nitrificação podem variar de 2 a 5 d^{-1} para k , 1 a 5 mg/L para K_N , 0,2 a 0,3 gX/gN para Y e 0,02 a 0,06 d^{-1} para b (Metcalf & Eddy, 1991).

Tabela 2.2 – Parâmetros cinéticos de nitrificação (Dinçer & Kargi ,2000)

Parâmetro	Valor experimental
k (d^{-1})	1,15
K_N (mg/L)	5,14
Y (gX/gN)	0,34
b (d^{-1})	0,021

2.7.3. Determinação de parâmetros cinéticos da desnitrificação biológica

Dinçer & Kargi (2000) utilizaram um reator do tipo biofiltro para a desnitrificação, após o tanque de lodo ativado. Este foi operado em diferentes tempos de residência hidráulica, onde os dados experimentais foram utilizados para a determinação das constantes cinéticas do processo. O sistema foi alimentado com uma relação DQO/N de aproximadamente 4,8.

O balanço de nitrogênio no volume diferencial da coluna de desnitrificação é apresentado pela Equação 2.48.

$$-QdN = m'_{dn} \cdot dV = \frac{m_{dn} \cdot N}{K_{DN} + N} dV = \frac{kX \cdot N}{K_{DN} + N} dV \quad \text{Eq. 2.48}$$

Ao rearranjar a Equação 2.48 foi obtida a Equação 2.49.

$$\frac{dV}{Q} = \frac{1}{m_{dn}} \left(\frac{K_{DN} + N}{N} \right) dN = -\frac{1}{m_{dn}} \left(\frac{K_{DN}}{N} + 1 \right) dN \quad \text{Eq. 2.49}$$

A integração da Equação 2.49 de $V=0$ a V e $N=N_0$ a N resultou na Equação 2.50.

$$\frac{m_{dn}}{K_{DN}} - \frac{1}{K_{DN}} \frac{(N_0 - N)}{q_H} = \frac{1}{q_H} \ln \frac{N_0}{N} \quad \text{Eq. 2.50}$$

onde:

μ_{dn} ($=kX$) : velocidade máxima de desnitrificação (mgN/L.h);

K_{DN} : constante de saturação da desnitrificação (mg/L);

N_0 : concentração de N-NO_x (nitrogênio em nitrato + nitrito) na alimentação do reator em mg/L;

N : concentração de N-NO_x (nitrogênio em nitrato + nitrito) no efluente do reator em mg/L;

θ_H ($=V/Q$) : tempo de residência hidráulica (h).

Os dados experimentais obtidos por Dinçer e Kargi (2000) a diferentes tempos e residência hidráulica foram plotados na forma $1/\theta_H \ln(N_o/N)$ versus $(N_o-N)/\theta_H$ e ajustados a uma reta de inclinação $-1/K_{DN}$ e intercepto μ_{dn}/K_{DN} , onde foram obtidos valores de $\mu_{dn} = 11,7 \text{ mgN/L.h}$ e $K_{DN} = 0,27 \text{ mg/L}$.

A partir da definição de $\mu_{dn} = kX$ e da concentração média de biomassa na coluna ($X=1200 \text{ mg/L}$), os autores encontraram a velocidade específica máxima de desnitrificação (k) expressa na Tabela 2.3 utilizando glicose como fonte de carbono.

Metcalf & Eddy (1991) cita valores de k entre 0,2 e 0,8 d^{-1} e K_{DN} de 0,1 a 0,3 mg/L para a desnitrificação. WPCF (1983) fornece valores para K_{DN} de 0,16 e 0,06 mg/L a $20^\circ C$ para desnitrificação em sistemas de crescimento em suspensão e em biofilmes, respectivamente. Já para a velocidade específica de desnitrificação (k), os autores citam valores de 0,25 e 0,18 d^{-1} , utilizando efluente de cervejaria e metanol como fonte de carbono, respectivamente.

Tabela 2.3 – Parâmetros cinéticos de desnitrificação (Dinçer & Kargi ,2000)

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor experimental</i>
$k \text{ (d}^{-1}\text{)}$	0,23
$K_{DN} \text{ (mg/L)}$	0,27

Os estudos de Dinçer e Kargi (2000) indicaram uma variação hiperbólica das velocidades de nitrificação e desnitrificação com as concentrações de nitrogênio no efluente em diferentes estados estacionários do efluente, como sugerido pela cinética de Monod. Ou seja, acréscimos nas cargas de nitrogênio resultaram em significativos aumentos nas velocidades de nitrificação e desnitrificação, especialmente quando os reatores eram operados com baixas cargas do componente. Entretanto, as velocidades aproximavam-se de níveis constantes na operação a altas cargas de nitrogênio. De acordo com WPCF (1983), na operação de reatores alimentados com concentrações de $N\text{-NO}_3^-$ acima de 1 mg/L , as velocidades de reação de desnitrificação podem ser consideradas de ordem zero devido aos baixos valores de K_{DN} .

2.8. SOFTWARE DENIKAplus®

Desenvolvido pelo Instituto de Engenharia Sanitária e Gerenciamento de Resíduos da Universidade de Hannover (ISAH), o software DENIKAplus® (2001) é uma ferramenta aplicável à simulação e dimensionamento de sistemas de tratamento de efluentes. Pode ser aplicado, ainda, na otimização de sistemas já existentes.

Os modelos utilizados na remoção de DBO em lagoas anaeróbias são descritos pelas Equações 2.51 e 2.52 (Wichern *et al.*, 2003).

$$DBO_{e,sol} = \frac{DBO_0}{(1 + m_{lag} \cdot t_R)^n} \quad \text{Eq. 2.51}$$

onde:

$DBO_{e,sol}$: DBO solúvel no efluente do sistema (gDBO/m³);

DBO_0 : DBO na entrada do sistema (gDBO/m³);

m_{lag} : velocidade específica de crescimento em lagoas a 20°C (fator $1,07^{T-20}$), d⁻¹;

t_R : tempo de retenção de lodo em uma lagoa (d);

n : número de lagoas do sistema.

$$h_{DBO} = 42 + 0,45 \cdot T_W \quad \text{Eq. 2.52}$$

onde:

h_{DBO} : eficiência de remoção de DBO (%);

T_W : temperatura da água da lagoa (°C).

Em lagoas facultativas a DBO solúvel é calculada através de uma cinética de primeira ordem (Equação 2.53), segundo Metcalf & Eddy (1991).

$$DBO_{e,sol} = \frac{DBO_0}{(1 + m_{lag} \cdot t_R)} \quad \text{Eq. 2.53}$$

A DBO particulada ($DBO_{e,part}$) é calculada através de uma equação empírica (Eq. 2.54), a qual considera o tempo de retenção, coeficiente de conversão e eliminação de DBO.

$$DBO_{e,part} = \frac{(X_{H,0} + Y_{H,Lag} \cdot (DBO_0 - DBO_{e,total}))}{1 + b_{Lag} \cdot t_R} \cdot y \quad (\text{gDBO/m}^3) \quad \text{Eq. 2.54}$$

onde:

$$DBO_{e,total} = DBO_{e,sol} + DBO_{e,part} \quad (\text{gDBO/m}^3);$$

$X_{H,0}$: biomassa heterotrófica na entrada do sistema (gSSV/m³);

$X_{H,Lag}$: biomassa heterotrófica na lagoa (gSSV/m³);

$Y_{H,Lag}$: coeficiente de conversão de DBO em biomassa heterotrófica na lagoa (gSSV/gDBO);

b_{Lag} : velocidade de decaimento em lagoas a 20°C (fator $1,03^{T-20}$), d⁻¹.

y : fator de correção de SSV em DBO. Varia normalmente entre 0,4 e 0,7 gDBO/gST.

Para os sistemas aeróbios normalmente são utilizadas equações para o cálculo da DBO solúvel. Wichern (2003) emprega as três equações abaixo (Eq. 2.55 a 2.57), sendo consideradas as de maior utilização.

$$DBO_{e,sol} = \frac{DBO_0}{1 + m_{Lag} \cdot t_R} \quad (\text{gDBO/m}^3) \quad \text{Eq. 2.55}$$

$$DBO_{e,sol} = \frac{1 + b_{Lag} \cdot t_R}{Y_{H,Lag} \cdot m_{Lag,x} \cdot X_{H,e} \cdot t_R} \quad (\text{gDBO/m}^3) \quad \text{Eq. 2.56}$$

$$DBO_{e,sol} = \frac{1 + b_{Lag} \cdot t_R}{Y_{H,Lag} \cdot m_{Lag,y} \cdot t_R} \quad (\text{gDBO/m}^3) \quad \text{Eq. 2.57}$$

onde:

$X_{H,e}$: biomassa heterotrófica na entrada da lagoa (gSSV/m³);

$\mu_{ag,x}$: velocidade específica de crescimento referente à biomassa heterotrófica (d^{-1});

$\mu_{ag,y}$: velocidade específica de crescimento referente ao coeficiente de conversão em biomassa (d^{-1}).

Na aplicação do sistema de lodo ativado para as diferentes configurações o software utiliza como referência o “Activated Sludge Model” nº 1 (Henze *et al.*, 1987). O ASM1 é baseado em balanços de DQO e nitrogênio, tornando balanços de massa extremamente úteis na estimativa dos parâmetros do modelo para o estado estacionário (Nowak *et al.*, 1999). Henze *et al.* (1987) descreveu as equações (2.58 a 2.69) referentes ao ASM1.

Concentração de biomassa heterotrófica

$$\frac{dX_{B,H}}{dt} = \left[\hat{\mu}_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left\{ \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) + \eta_g \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right\} - b_H \right] X_{B,H} \quad \text{Eq. 2.58}$$

Concentração de biomassa autotrófica

$$\frac{dX_{B,A}}{dt} = \left[\hat{\mu}_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_O + S_O} \right) - b_A \right] X_{B,A} \quad \text{Eq. 2.59}$$

Concentração de substrato de fácil degradação

$$\frac{dS_S}{dt} = \left[-\frac{\hat{\mu}_H}{Y} \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left\{ \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) + \eta_g \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right\} + k_r \frac{X_S/X_{B,H}}{K_X + (X_S/X_{B,H})} \left\{ \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) + \eta_h \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right\} \right] X_{B,H} \quad \text{Eq. 2.60}$$

Concentração de substrato de difícil degradação

$$\frac{dX_S}{dt} = (1 - f_p) (b_H X_{B,H} + b_A X_{B,A}) - k_h \frac{X_S/X_{B,H}}{K_X + (X_S/X_{B,H})} \left\{ \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) + \eta_h \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right\} X_{B,H} \quad \text{Eq. 2.61}$$

Concentração de material particulado inerte oriundo da degradação celular

$$\frac{dX_P}{dt} = f_P (b_H X_{B,H} + b_A X_{B,A}) \quad \text{Eq. 2.62}$$

Concentração de nitrogênio orgânico particulado

$$\begin{aligned} \frac{dX_{ND}}{dt} = & (i_{XB} - f_P i_{XP}) (b_H X_{B,H} + b_A X_{B,A}) - \\ & k_h \frac{X_S / X_{B,H}}{K_X + (X_S / X_{B,H})} \left\{ \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) + \eta_h \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right\} X_{B,H} \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.63}$$

Concentração de nitrogênio orgânico solúvel

$$\begin{aligned} \frac{dS_{ND}}{dt} = & \left[-k_a S_{ND} + k_b \frac{X_S / X_{B,H}}{K_X + (X_S / X_{B,H})} \left\{ \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. \eta_h \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right\} \right] X_{B,H} \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.64}$$

Concentração amônia

$$\begin{aligned} \frac{dS_{NH}}{dt} = & \left[-i_{XB} \hat{\mu}_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left\{ \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) + \eta_B \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right\} + k_a S_{ND} \right] X_{B,H} - \\ & \hat{\mu}_A \left(i_{XB} + \frac{1}{Y_A} \right) \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,A} + S_O} \right) X_{B,A} \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.65}$$

Concentração de nitrato

$$\begin{aligned} \frac{dS_{NO}}{dt} = & -\hat{\mu}_H \eta_B \left(\frac{1 - Y_H}{2.86 Y_H} \right) \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) X_{B,H} + \\ & \frac{\hat{\mu}_A}{Y_A} \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,A} + S_O} \right) X_{B,A} \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.66}$$

Concentração de oxigênio

$$\begin{aligned} \frac{dS_O}{dt} = & -\hat{\mu}_H \left(\frac{1 - Y_H}{Y_H} \right) \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) X_{B,H} - \\ & \hat{\mu}_A \left(\frac{4.57 - Y_A}{Y_A} \right) \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,A} + S_O} \right) X_{B,A} \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.67}$$

Taxa de decaimento

$$b_H = \frac{b'_H}{1 - Y_H(1 - f_P)} \quad \text{Eq. 2.68}$$

Fração de material inerte

$$f_P = \frac{(1 - Y_H)}{1 - Y_H f'_P} f'_P \quad \text{Eq. 2.69}$$

As Tabelas 2.4 e 2.5 apresentam os parâmetros determinados por Henze *et al.* (1987) a partir da calibração do ASM1.

Tabela 2.4 – Parâmetros estequiométricos ASM1 (Henze *et al.*, 1987)

Parâmetro	Valor	Unidade
Y_A (coeficiente de conversão em biomassa autotrófica)	0,24	g células / g N
Y_H (coeficiente de conversão em biomassa heterotrófica)	0,67	g células / g DQO
f_p (fração de biomassa particulada)	0,08	adimensional
i_{XB} (relação nitrogênio DQO em biomassa)	0,08	g N / g DQO
i_{XP} (relação nitrogênio DQO em massa endógena)	0,06	g N / g DQO

Tabela 2.5 – Parâmetros cinéticos ASM1 (Henze *et al.*, 1987)

Parâmetro	Valor	Unidade
μ_H (velocidade específica de crescimento heterotrófico)	4,0	d^{-1}
K_s (constante de saturação de DQO)	10,0	g DQO / m^3
$K_{O,H}$ (constante de saturação de oxigênio no crescimento heterotrófico)	0,2	g O_2 / m^3
K_{NO} (constante de saturação de $N-NO_3^-$)	0,5	g $N-NO_3^-$ / m^3
b_H (taxa de decaimento heterotrófico)	0,3	d^{-1}
μ_A (velocidade específica de crescimento autotrófico)	0,5	d^{-1}
K_{NH} (constante de saturação de $N-NH_3$)	1,0	g $N-NH_3$ / m^3
b_A (taxa de decaimento heterotrófico)	0,05	d^{-1}
$K_{O,A}$ (constante de saturação de oxigênio no crescimento autotrófico)	0,4	g O_2 / m^3

Para o dimensionamento do tanque de lodo ativado, o software permite optar por dois modelos amplamente utilizados: HSG e ATV-A131, os quais baseiam-se no parâmetro idade do lodo, onde a zona de nitrificação é dimensionada sob a consideração de biomassa autotrófica constante conforme descrito por Wichern e Rosenwinkel (1999). Os modelos para idade do lodo são descritos pelas Equações 2.70 (HSG) e 2.71 (ATV-A131).

HSG

$$t_{TS,aer} = \frac{SF}{\mu_N \cdot f_T \frac{NH_{4-e,m}}{K_N + NH_{4-e,m}} - b_A \cdot f_T} \quad \text{Eq. 2.70}$$

onde:

$t_{TS,aer}$: idade do lodo (d);

SF: fator de segurança (1,25);

μ_N : velocidade máxima de crescimento de nitrificantes (0,52 d⁻¹);

f_T : fator de temperatura para biomassa autotrófica (1,103^{T-15});

$NH_{4-e,m}$: concentração média de nitrogênio amoniacal no efluente (gN/m³);

K_N : constante de saturação de nitrogênio amoniacal (0,7 – 1,0 mg/L);

b_A : taxa de decaimento de nitrificantes (0,05 d⁻¹).

ATV-A131

$$t_{TS,aer} = \frac{SF}{\mu_{N,max} \cdot f_T - b_A \cdot f_T} \quad \text{Eq. 2.71}$$

onde:

$t_{TS,aer}$: idade do lodo (d);

$\mu_{N,max}$: velocidade máxima de crescimento de nitrificantes (0,52 d⁻¹);

f_T : fator de temperatura para biomassa autotrófica (1,103^{T-15});

b_A : taxa de decaimento de nitrificantes (0,05 d⁻¹).

Ao contrário do modelo HSG, o A131 não considera a concentração de nitrogênio amoniacal no cálculo da idade do lodo, assumindo-se que a concentração no efluente está próxima de 1 mg/L. Para o A131, o emprego dos fatores de segurança utiliza como critério a carga de DBO na entrada do sistema: para 1.200 Kg/d, SF = 2,9 e para 6.000 Kg/d, SF = 2,3, diferentemente do HSG, o qual utiliza SF=1,25.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MÉTODOS ANALÍTICOS

3.1.1. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é determinada pelo método do refluxo fechado de acordo com *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 1995).

3.1.2. Determinação do pH

O pH é determinado com o auxílio de um potenciômetro com eletrodo prata/cloreto de prata.

3.1.3. Determinação de Nitrogênio amoniacal

O nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+) é analisado pelo método colorimétrico de Nessler segundo VOGEL (1981).

3.1.4. Determinação de Nitrato e Nitrito

Os íons nitrato (NO_3^-) são determinados por colorimetria utilizando kits de reagente *Permachem reagents*[®] (HACH[®]).

3.1.5. Alcalinidade

A alcalinidade é determinada por titulação potenciométrica de acordo com *Standard Methods for Examination of Water na Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 1995).

3.1.6. Sólidos Totais (ST) e Sólidos Voláteis (SV)

Os sólidos totais (ST) e voláteis (SV) são determinados por secagem e posterior calcinação de acordo com *Standard Methods for Examination of Water na Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 1995).

3.2. Substrato natural utilizado na alimentação do sistema de reatores

A Tabela 3.1 apresenta a composição média da saída da primeira lagoa (anaeróbia) da estação de tratamento de efluentes (ETE) da SADIA - unidade Concórdia. Esta água residuária foi utilizada na alimentação do sistema de reatores de nitrificação e desnitrificação.

Tabela 3.1 – Composição média da água residuária proveniente da primeira lagoa da ETE SADIA - Unidade Concórdia

COMPONENTE	
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	163,74
N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	nd
N-NO ₂ ⁻ (mg/L)	nd
DQO (mgO ₂ /L)	614,48
pH	7,20
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	780,85

* nd: não detectado

O efluente foi fornecido pela empresa em 4 lotes durante o período do experimento. Cada lote foi acondicionado em frascos de 2 litros, sendo estes armazenados a -20°C até sua utilização.

3.3. BIORREATORES

Os dois reatores foram construídos em vidro com 6 cm de diâmetro e 40 cm de altura (Figura 3.1), e preenchidos com tubos corrugados de PVC de ½ polegada de diâmetro para a fixação do biofilme. Optou-se pela utilização de reatores com biofilmes com o objetivo de evitar a necessidade de decantadores secundários.

Os reatores aeróbio e anaeróbio têm como volume útil 745 mL e 790 mL, respectivamente.

O reator anaeróbico híbrido possui uma zona anaeróbica e outra anóxica. O reator aeróbio é do tipo filtro biológico de fluxo ascendente com aeração submersa.

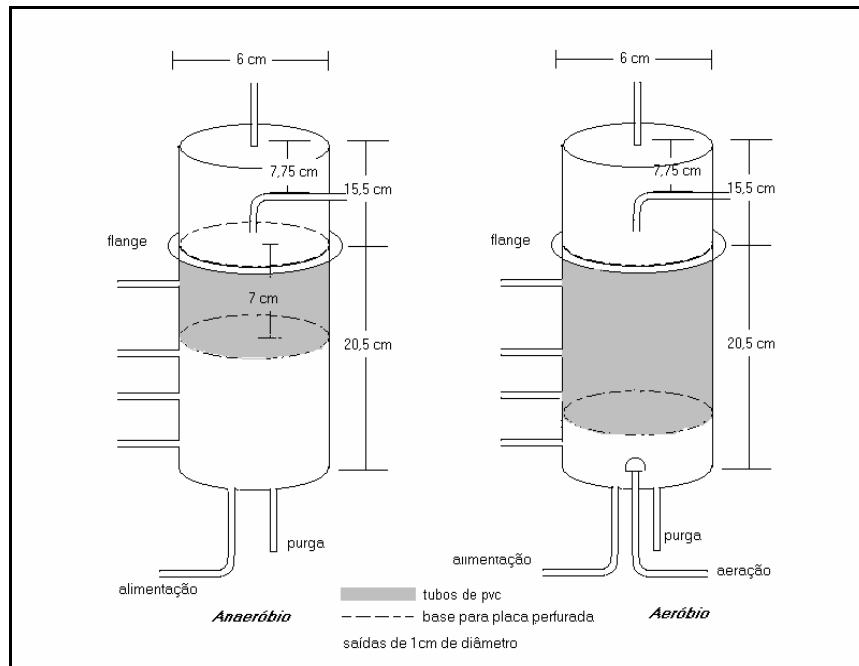


Figura 3.1 – Reatores de nitrificação (volume útil = 745 mL) e desnitrificação (volume útil = 790 mL)

3.4. PARTIDA DOS REATORES

3.4.1. Reator de nitrificação

A partida no reator de nitrificação foi realizada utilizando-se 700 mL de inóculo (SSV= 11,89g/L) proveniente da planta de lodo ativado de uma estação de tratamento de esgoto doméstico localizada na cidade de Florianópolis (CASAN).

Em um primeiro momento optou-se por realizar a partida do sistema utilizando-se água residuária sintética contendo 200 mg/L de $N-NH_4^+$. Após um período de 4 dias de operação foi verificado um aumento do pH do sistema até o valor de 9,34 sugerindo que tal procedimento tenha provocado um choque por excesso do nutriente. A flora existente no reator não suportou tal condição, já que a mesma era proveniente de um sistema que operava em uma faixa de aproximadamente 25 mg/L de $N-NH_4^+$. A Tabela 3.2 apresenta os dados fornecidos pela CASAN referente ao lodo utilizado como inóculo para o reator.

Tabela 3.2 – Condições de operação do lodo CASAN utilizado como inóculo no reator de nitrificação

Parâmetro	
Idade do lodo	20 dias
Concentração de N-NH ₄ ⁺	Aprox. 25 mg/L
pH	6,6
TRH	9 horas

Logo após optou-se, então, por realizar uma partida com aumento gradual na carga de N-NH₄⁺ (Pelisser M. *et al*, 2001) utilizando água residuária sintética contendo concentrações de N-NH₄⁺ que variaram de 30 a 150 mg/L (Tabela 3.4). Um novo inóculo oriundo da mesma ETE (CASAN) foi utilizado nesta fase. A alcalinidade foi fornecida em NaHCO₃ na relação de HCO₃⁻/N-NH₄⁺ igual a 8,62 g/g. Os macro e micro nutrientes foram fornecidos de acordo com a Tabela 3.3. O pH do meio foi ajustado em torno de 7,0. Durante o período utilizado para a partida do reator, a vazão de alimentação foi aumentada gradativamente de 100 até 400 mL/dia, conforme apresentado na Tabela 3.4.

Tabela 3.3 – Concentrações de macro e micro nutrientes utilizadas nos meios sintéticos

Componente	
<i>Macronutrientes</i>	<i>mg/L</i>
KH ₂ PO ₄	74
MgSO ₄ .7H ₂ O	23
CaCl ₂ .2H ₂ O	16
<i>Micronutrientes</i>	<i>mg/L</i>
FeCl ₃ .4H ₂ O	800
CoCl ₂	435,2
MnCl ₂ .4H ₂ O	200
CuSO ₄ .5H ₂ O	15,2
ZnSO ₄ .7H ₂ O	42,4
H ₃ BO ₃	20
Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O	40
NiCl ₂ .6H ₂ O	20
EDTA	400

Fonte: Zehnder et al. (1982)

Amostragens periódicas eram realizadas na saída do reator onde eram analisadas as concentrações de N-NH_4^+ , N-NO_3^- e pH. A partida do reator foi realizada durante 210 dias.

Tabela 3.4 – Evolução da concentração de N-NH_4^+ na alimentação durante a partida do reator de nitrificação

<i>Período</i>	<i>Vazão de alimentação (mL/dia)</i>	<i>Concentração de N-NH_4^+ (mg/L)</i>	
0 ao 14° dia	100	30	
15° ao 28° dia		60	
29° ao 40° dia		70	
41° ao 51° dia		75	
52° ao 61° dia		90	
62° ao 70° dia		120	
71° ao 76° dia		150	150
77° ao 85° dia	150		
86° ao 112° dia	200		
113° ao 139° dia	300		
140° ao 210° dia	400		

3.4.2. Reator de desnitrificação

A partida do reator de desnitrificação foi realizada utilizando inóculo oriundo da planta de tratamento anaeróbico de efluente da SADIA - unidade Concórdia. A alimentação foi realizada com meio sintético com concentrações N-NO_3^- variando de 50 a 150 mg/L (Tabela 3.5) em fluxo contínuo, utilizando para tal uma bomba peristáltica a qual fornecia uma vazão de aproximadamente 700 mL/dia. A DQO foi fornecida em ácido acético com relações de DQO/N-NO_3^- que variaram entre 3,7 e 7,0 g/g (Tabela 3.6). Os macro e micronutrientes são descritos na Tabela 3.3. O pH foi ajustado em torno de 5,0.

Tabela 3.5 – Evolução da concentração de N-NO_3^- durante a partida do reator de desnitrificação

<i>Período</i>	<i>N-NO_3^- (mg/L)</i>
0 ao 103° dia	50
104° ao 118° dia	75
119° ao 129° dia	100
130° ao 145° dia	150

Tabela 3.6 – Evolução da relação DQO/N-NO₃⁻ durante a partida do reator de desnitrificação

Período	DQO/N-NO ₃ ⁻
0 ao 33º dia	3,7
34º ao 57º dia	5,0
58º ao 145º dia	7,0

O acompanhamento do processo foi realizado por amostragens periódicas da saída do reator onde foram analisadas as concentrações de N-NO₃⁻, DQO e pH. O reator foi operado durante 145 dias antes de ser conectado ao reator de nitrificação.

3.5. OPERAÇÃO DOS REATORES CONECTADOS

Ao final do período de adaptação os reatores foram conectados como mostrado na Figura 3.2. A configuração onde o reator anaeróbio recebe a alimentação foi escolhida a fim de evitar a necessidade de adição de fonte externa de carbono orgânico para a desnitrificação. A razão de reciclo (R) utilizada foi de aproximadamente 1,8 com uma vazão de alimentação (Q) em torno de 480 mL/dia. O TRH (Tempo de Residência Hidráulico) era de 20,7 horas para o reator aeróbio e 21,1 horas para o reator anóxico.

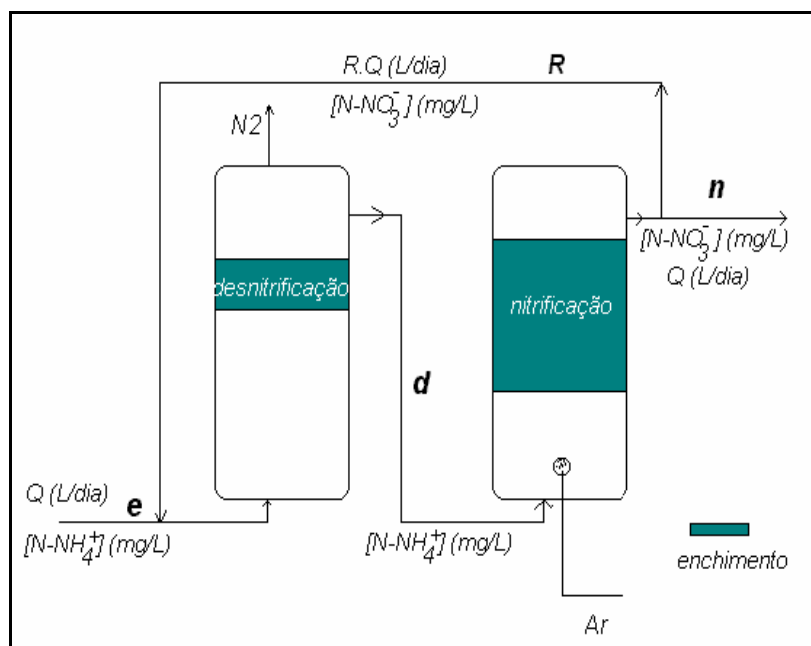


Figura 3.2 – Esquema dos reatores utilizados no experimento

A Figura 3.3 apresenta os reatores de nitrificação e desnitrificação em operação. A água residuária utilizada na alimentação é proveniente da saída da primeira lagoa anaeróbica da planta de tratamento de efluentes da SADIA- unidade Concórdia (Tabela 3.1). A alcalinidade era adicionada em NaHCO_3 na relação $\text{HCO}_3^- / \text{N-NH}_4^+$ de 8,62 g/g.

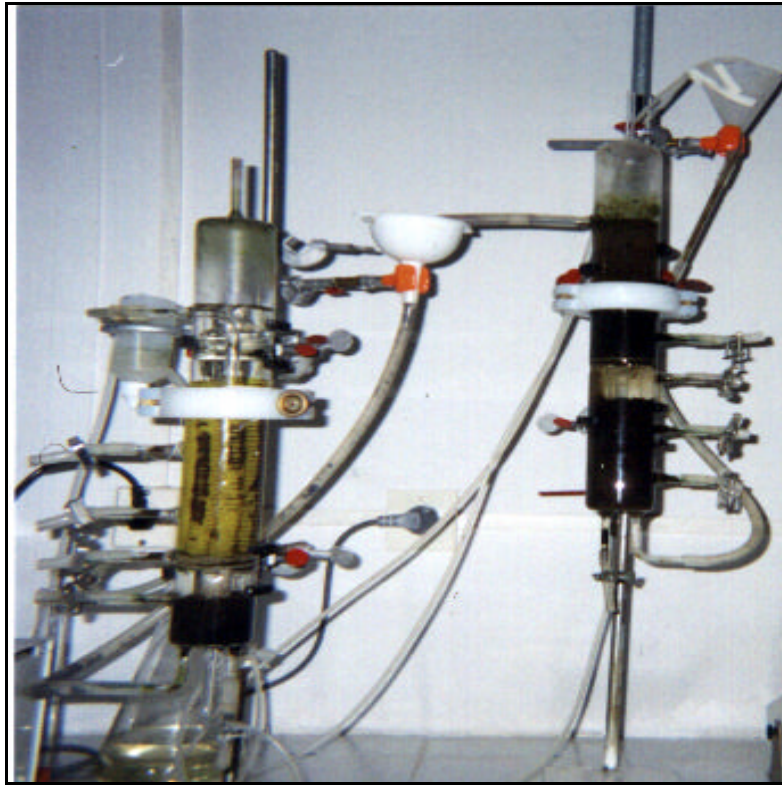


Figura 3.3 - Reatores de nitrificação e desnitrificação conectados

3.6. ENSAIO CINÉTICO DE DESNITRIFICAÇÃO

A fim de verificar a capacidade de desnitrificação do lodo contido no reator anóxico realizou-se um experimento de desnitrificação em batelada, retirando-se lodo do fundo do reator no 170º dia de operação. O experimento foi dividido em dois ensaios, os quais transcorreram simultaneamente. Um ensaio utilizando meio sintético e outro utilizando o efluente da primeira lagoa da ETE da SADIA - unidade Concórdia. As condições dos ensaios estão descritas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Condições utilizadas no ensaio de desnitrificação

Ensaio	Natural	Sintético
Meio	Efluente da lagoa 1	Sintético (ácido acético)
N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	48,77	43,03
Volume de meio (mL)	500	500
Volume de inóculo (mL)	50	50
Volume total (mL)	550	550
DQO _{meio} (mgO ₂ /L)	477,67	452,12
SSV _{inóculo} (g/L)	8,35	8,35
SST _{inóculo} (g/L)	15,5	15,5
Temperatura (°C)	30 ± 1	30 ± 1
pH	7,5	7,5
SSV _{ensaio} (g/L)	0,759	0,759

O experimento foi realizado em frascos de Becker utilizando agitação magnética suave durante 9 horas com um período de amostragem de 1 hora. Após 25 horas foi retirada a última amostra. A Tabela 3.8 apresenta as relações utilizadas nos ensaios.

Tabela 3.8 - Relações utilizadas no ensaio de desnitrificação

Ensaio	Natural	Sintético
N-NO ₃ ⁻ / SSV (g/g)	0,006	0,005
DQO / SSV (g/g)	0,057	0,054
DQO / N-NO ₃ ⁻ (g/g)	9,79	10,51

No decorrer do experimento foram analisadas as concentrações de N-NO₃⁻, N-NO₂⁻ e DQO. O pH foi controlado entre 7,5 e 8,0 utilizando solução de ácido sulfúrico.

3.7. BALANÇO DE MASSA E CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DO SISTEMA DE REATORES NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

3.7.1. Balanço de massa nos reatores

Baseando-se na configuração do sistema de reatores apresentado na Figura 3.2 foi realizado um balanço de massa em cada um dos reatores de acordo com as equações 3.1 e 3.2, para desnitrificação e nitrificação, respectivamente.

$$r.V = Q.[C]_e + RQ.[C]_n - (Q + RQ).[C]_d \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$r.V = (Q + RQ).[C]_d - (Q + RQ).[C]_n \quad \text{Eq. 3.2}$$

onde:

r: velocidade de remoção do componente (mgL/d);

V: volume do reator (L);

Q: vazão de alimentação (L/d);

$[C]_e$: concentração do componente na entrada do sistema (mg/L);

$[C]_n$: concentração do componente na saída do reator de nitrificação (mg/L);

$[C]_d$: concentração do componente na saída do reator de desnitrificação (mg/L).

3.7.2. Cálculo da eficiência global de remoção de nitrogênio no sistema

A eficiência na remoção de nitrogênio foi determinada de acordo com a Equação 3.3.

$$\text{Eficiência} = \frac{[N]_e - [N]_s}{[N]_e} \quad \text{Eq. 3.3}$$

onde:

$[N]_e$: concentração de nitrogênio nas formas amoniacal, nitrato e nitrito na entrada do sistema de reatores (mg/L);

$[N]_s$: concentração de nitrogênio nas formas amoniacal, nitrato e nitrito na saída do sistema de reatores (mg/L).

A eficiência de remoção de nitrogênio é dependente da razão de reciclo entre os reatores. A partir de um balanço de massa na configuração representada pela Figura 3.2 calculou-se a eficiência teórica máxima para a razão de reciclo utilizada. As considerações realizadas foram: que o sistema opere em estado estacionário sem limitação de carbono e oxigênio, que ocorre 100% de nitrificação e desnitrificação nos reatores, que o nitrogênio incorporado em biomassa é desprezível, e que todo o nitrogênio da alimentação se encontra na forma de amônio.

De acordo com as hipóteses consideradas, os íons amônio não sofrem alteração no reator anaeróbio. Assim, a Equação 3.4 pode representar o balanço de massa para o nitrogênio na forma de amônio no reator anaeróbio.

$$Q \cdot [N - NH_4^+]_e = (Q + R \cdot Q) \cdot [N - NH_4^+]_d \quad \text{Eq. 3.4}$$

onde:

$[N - NH_4^+]$: concentração de nitrogênio amoniacal (mg/L);

$[N - NO_3^-]$: concentração de nitrogênio em nitrato (mg/L);

Q: vazão de alimentação (L/dia);

R: razão de reciclo;

e, d, n : entrada do sistema, saída do reator desnitrificante e saída do reator nitrificante, respectivamente.

A Equação 3.5 apresenta o balanço de massa para o nitrogênio no reator aeróbio.

$$(Q + R \cdot Q) \cdot [N - NH_4^+]_d = Q \cdot [N - NO_3^-]_e + R \cdot Q \cdot [N - NO_3^-]_n \quad \text{Eq. 3.5}$$

A Equação 3.4 fornece a Equação 3.6.

$$[N - NH_4^+]_d = [N - NO_3^-]_n \quad \text{Eq. 3.6}$$

Substituindo a Equação 3.6 na Equação 3.4 teremos a Equação 3.7.

$$[N - NO_3^-]_n = \frac{[N - NH_4^+]_e}{1 + R} \quad \text{Eq. 3.7}$$

A substituição da Equação 3.7 na Equação 3.3 fornece a Equação 3.8, a qual representa a eficiência teórica máxima na remoção de nitrogênio para a configuração da Figura 3.2.

$$\text{Eficiência} = \frac{R}{1 + R} \quad \text{Eq. 3.8}$$

A Figura 3.4 apresenta o gráfico da eficiência teórica em função da razão de reciclo entre os reatores. Podemos verificar que para a razão de reciclo utilizada no experimento ($R=1,8$) a eficiência máxima teórica de remoção de nitrogênio será de 64,3%.

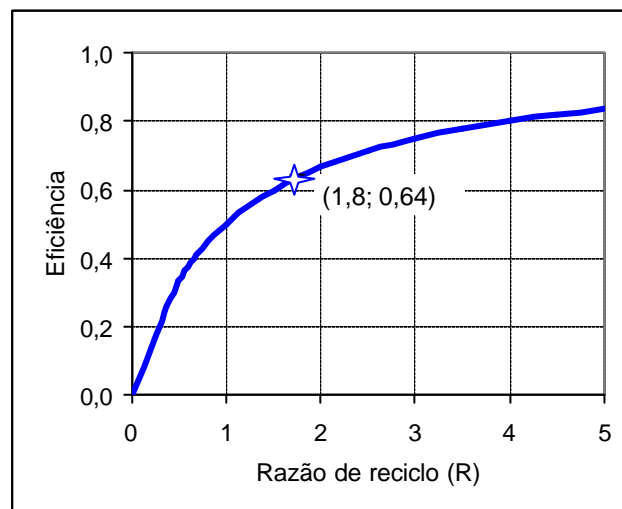


Figura 3.4 – Gráfico da eficiência teórica em função da razão de reciclo para o sistema utilizado no experimento

A eficiência experimental é calculada de acordo com a Equação 3.9.

$$E = \frac{[N]_e - [N]_s}{[N]_e} \quad \text{Eq.3.9}$$

onde:

[N] : somatório das concentrações de nitrogênio nas formas de amônio (N-NH_4^+), nitrato (N-NO_3^-) e nitrito (N-NO_2^-);

e, s : entrada e saída do sistema, respectivamente.

3.8. APLICAÇÃO DO BALANÇO ELEMENTAR NA DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS ESTEQUIOMÉTRICOS

A teoria do balanço elementar (Roels, 1983) é aplicada nos reatores de nitrificação e desnitrificação considerando-se os mesmos em estado estacionário. Metcalf & Eddy (1991) cita a fórmula química $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ para representar a média das células microbianas utilizadas em tratamento de efluentes. Sendo assim, baseando-se no conceito de C-mol (Roels, 1983), podemos convertê-la para a fórmula elementar $\text{CH}_{1,4}\text{O}_{0,4}\text{N}_{0,2}$ a ser utilizada neste estudo. Os fluxos passam aqui a ser chamados de velocidades, sendo este termo mais apropriado para a grandeza cuja unidade é massa por tempo.

3.8.1. Reator de Nitrificação

Para o reator de nitrificação são considerados como dados de entrada as velocidades molares: amônio, oxigênio e bicarbonato; e dados de saída: células, nitrato, água e ácido carbônico. As Equações 3.10 a 3.13 apresentam o balanço de massa elementar representado pela Figura 3.5.

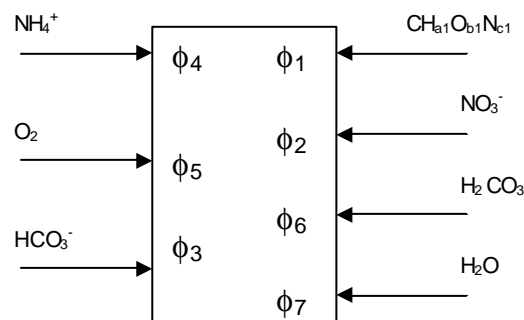


Figura 3.5 – Representação esquemática do balanço de massa elementar no reator de nitrificação

$$\text{Carbono (C): } \mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_3 + \mathbf{f}_6 = 0 \quad \text{Eq. 3.10}$$

$$\text{Hidrogênio (H): } a_1\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_3 + 4\mathbf{f}_4 + 2\mathbf{f}_6 + 2\mathbf{f}_7 = 0 \quad \text{Eq. 3.11}$$

$$\text{Oxigênio (O): } b_1\mathbf{f}_1 + 3\mathbf{f}_2 + 3\mathbf{f}_3 + 2\mathbf{f}_5 + 3\mathbf{f}_6 + \mathbf{f}_7 = 0 \quad \text{Eq. 3.12}$$

$$\text{Nitrogênio (N): } c_1\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2 + \mathbf{f}_4 = 0 \quad \text{Eq. 3.13}$$

onde:

ϕ_1 : velocidade de produção do componente biomassa (c-moles/dia);

ϕ_2 : velocidade de produção do componente nitrato (moles/dia);

ϕ_3 : velocidade de consumo bicarbonato (c-moles/dia);

ϕ_4 : velocidade de consumo do componente amônio (moles/dia);

ϕ_5 : velocidade de consumo do componente oxigênio gasoso (moles/dia);

ϕ_6 : velocidade de produção do componente ácido carbônico (C-moles/dia);

ϕ_7 : velocidade de produção do componente água (moles/dia).

A partir das equações elementares determina-se o balanço macroscópico para o reator de nitrificação (Equação 3.14) utilizando-se fatores de multiplicação (λ). Estes fatores são valores associados a cada elemento e escolhidos de forma a permitir a estimativa das velocidades de interesse.

$$\begin{aligned} & \mathbf{f}_1(\mathbf{I}_C + \mathbf{I}_H a_1 + \mathbf{I}_O b_1 + \mathbf{I}_N c_1) + \mathbf{f}_2(3\mathbf{I}_O + \mathbf{I}_N) + \\ & \mathbf{f}_3(\mathbf{I}_C + \mathbf{I}_H + 3\mathbf{I}_O) + \mathbf{f}_4(4\mathbf{I}_H + \mathbf{I}_N) + \\ & \mathbf{f}_5(2\mathbf{I}_O) + \mathbf{f}_6(\mathbf{I}_C + 2\mathbf{I}_H + 3\mathbf{I}_O) + \mathbf{f}_7(2\mathbf{I}_H + \mathbf{I}_O) = 0 \end{aligned} \quad \text{Eq.3.14}$$

onde:

λ_C : fator de multiplicação para o elemento carbono (adimensional);

λ_H : fator de multiplicação para o elemento hidrogênio (adimensional);

λ_O : fator de multiplicação para o elemento oxigênio (adimensional);

λ_N : fator de multiplicação para o elemento nitrogênio (adimensional).

Baseando-se na Equação 3.14 determina-se o grau de redução para cada componente os quais são apresentados pelas Equações 3.15 a 3.21.

$$\mathbf{g}_1 = \mathbf{l}_C + \mathbf{l}_H a_1 + \mathbf{l}_O b_1 + \mathbf{l}_N c_1 \quad \text{Eq. 3.15}$$

$$\mathbf{g}_2 = 3\mathbf{l}_O + \mathbf{l}_N \quad \text{Eq. 3.16}$$

$$\mathbf{g}_3 = \mathbf{l}_C + \mathbf{l}_H + 3\mathbf{l}_O \quad \text{Eq. 3.17}$$

$$\mathbf{g}_4 = 4\mathbf{l}_H + \mathbf{l}_N \quad \text{Eq. 3.18}$$

$$\mathbf{g}_5 = 2\mathbf{l}_O \quad \text{Eq. 3.19}$$

$$\mathbf{g}_6 = \mathbf{l}_C + 2\mathbf{l}_H + 3\mathbf{l}_O \quad \text{Eq. 3.20}$$

$$\mathbf{g}_7 = 2\mathbf{l}_H + \mathbf{l}_O \quad \text{Eq. 3.21}$$

onde:

γ_1 : grau de redução do componente biomassa (adimensional);

γ_2 : grau de redução do componente nitrato (adimensional);

γ_3 : grau de redução do componente bicarbonato (adimensional);

γ_4 : grau de redução do componente amônio (adimensional);

γ_5 : grau de redução do componente oxigênio gasoso (adimensional);

γ_6 : grau de redução do componente ácido carbônico (adimensional);

γ_7 : grau de redução do componente água (adimensional).

A escolha dos fatores de multiplicação para os elementos é realizada objetivando-se anular o grau de redução referente ao fluxo de células (γ_1), ácido carbônico (γ_6) e água (γ_7), já que não foram coletados dados experimentais destas correntes. Desta forma adota-se: 1, -2 e 4 para λ_H , λ_O e λ_C , respectivamente. O fator de multiplicação de nitrogênio é apresentado na Equação 3.22. Os valores de $a=1,4$; $b_1=0,4$ e $c_1=0,2$ são extraídos da composição média das células utilizadas em tratamentos de efluentes (Metcalf & Eddy, 1991) e convertidas para a fórmula elementar de carbono-mol (Roels, 1983).

$$\mathbf{l}_N = \frac{-4 - a_1 + 2b_1}{c_1} \quad \text{Eq. 3.22}$$

Rearranjando-se a Equação 3.14 obtém-se a Equação 3.23, através da qual estima-se o consumo de oxigênio a partir da produção de nitrato, do consumo de bicarbonato (alcalinidade) e amônio.

$$f_5 = -\frac{1}{g_5}(f_2g_2 + f_3g_3 + f_4g_4) \quad \text{Eq. 3.23}$$

onde: $\phi_5 = \phi_{O_2}$; $\phi_2 = -\phi_{NO_3}$; $\phi_3 = \phi_{HCO_3}$; $\phi_4 = \phi_{NH_4}$.

De posse da estimativa do consumo de oxigênio, passa-se então a adotar os fatores de multiplicação 1, -2, 4 e -3 para λ_H , λ_O , λ_C e λ_N (Roels, 1983) na Equação 3.14 a fim de se obter uma estimativa da produção de biomassa a partir do consumo de oxigênio, bicarbonato amônio e produção de nitrato (Equação 3.24).

$$\phi_1 = \frac{4\phi_5 + \phi_2\gamma_2 + \phi_3\gamma_3 + \phi_4\gamma_4}{\gamma_1} \quad \text{Eq. 3.24}$$

onde: $\phi_1 = -\phi_X$; $\phi_2 = -\phi_{NO_3}$; $\phi_3 = \phi_{HCO_3}$; $\phi_4 = \phi_{NH_4}$; $\phi_5 = \phi_{O_2}$.

Parâmetros estequiométricos relevantes ao sistema, tais como: coeficientes de conversão amônio em células (Y_{NH_4X}), amônio em nitrato ($Y_{NH_4NO_3}$), consumo de oxigênio para oxidação do íon amônio ($Y_{O_2NH_4}$) e produção de biomassa (Y_{O_2X}) são determinados de acordo com as relações apresentadas nas equações 3.25 a 3.28, respectivamente.

$$Y_{NH_4X} = \frac{\phi_X}{\phi_{NH_4}} \quad \text{Eq. 3.25}$$

$$Y_{NH_4NO_3} = \frac{\phi_{NO_3}}{\phi_{NH_4}} \quad \text{Eq. 3.26}$$

$$Y_{O_2, NH_4} = \frac{\phi_{NH_4}}{\phi_{O_2}} \quad \text{Eq. 3.27}$$

$$Y_{O_2, X} = \frac{\phi_X}{\phi_{O_2}} \quad \text{Eq. 3.28}$$

onde: $\phi_X = -\phi_1$; $\phi_{NH_4} = \phi_4$ (mol/dia); $\phi_{NO_3} = -\phi_2$ (mol/dia); $\phi_{O_2} = \phi_5$ (mol/dia).

3.8.2. Reator de Desnitrificação

Para o reator de desnitrificação são considerados como dados de entrada as velocidades molares: nitrato e substrato orgânico; e dados de saída: células, nitrogênio gasoso, H₂O e HCO₃⁻. Baseando-se na alimentação sintética do reator de desnitrificação utiliza-se a fonte de carbono em ácido acético (C₂H₄O₂). Desta forma é possível aplicar o princípio do C-mol (Roels, 1983) obtendo-se a fórmula elementar CH₂O.

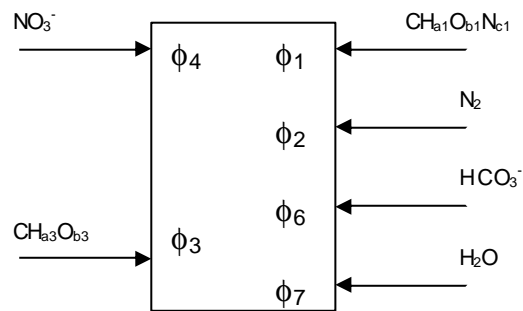


Figura 3.6 – Representação esquemática do balanço de massa elementar no reator de desnitrificação

As Equações 3.29 a 3.32 apresentam o balanço de massa elementar representado pela Figura 3.6.

$$\text{Carbono (C): } \phi_1 + \phi_3 + \phi_6 = 0 \quad \text{Eq. 3.29}$$

$$\text{Hidrogênio (H): } a_1\phi_1 + a_3\phi_3 + \phi_6 + 2\phi_7 = 0 \quad \text{Eq. 3.30}$$

$$\text{Oxigênio (O): } b_1\phi_1 + b_3\phi_3 + 3\phi_4 + 3\phi_6 + \phi_7 = 0 \quad \text{Eq. 3.31}$$

$$\text{Nitrogênio (N): } c_1\phi_1 + 2\phi_2 + \phi_4 = 0 \quad \text{Eq. 3.32}$$

onde:

ϕ_1 : velocidade de produção do componente biomassa (C-moles/dia);

ϕ_2 : velocidade de produção do componente nitrogênio gasoso (moles/dia);

ϕ_3 : velocidade de consumo do componente ácido acético (C-moles/dia);

ϕ_4 : velocidade de consumo do componente nitrato (moles/dia);

ϕ_6 : velocidade de produção do componente bicarbonato (C-moles/dia);

ϕ_7 : velocidade de produção do componente água (moles/dia).

A partir das equações elementares determina-se o balanço macroscópico para o reator de desnitrificação (Equação 3.34) utilizando-se fatores de multiplicação (λ).

$$\begin{aligned} &\phi_1(\lambda_C + \lambda_H a_1 + \lambda_O b_1 + \lambda_N c_1) + \phi_2(2\lambda_N) + \\ &\phi_3(\lambda_C + \lambda_H a_3 + \lambda_O b_3) + \phi_4(3\lambda_O + \lambda_N) + \\ &\phi_6(\lambda_C + \lambda_H + 3\lambda_O) + \phi_7(2\lambda_H + \lambda_O) = 0 \end{aligned} \quad \text{Eq.3.34}$$

onde:

λ_C : fator de multiplicação para o elemento carbono (adimensional);

λ_H : fator de multiplicação para o elemento hidrogênio (adimensional);

λ_O : fator de multiplicação para o elemento oxigênio (adimensional);

λ_N : fator de multiplicação para o elemento nitrogênio (adimensional).

Baseando-se na Equação 3.34 determina-se o grau de redução para cada componente apresentados pelas Equações 3.35 a 3.40.

$$\gamma_1 = \lambda_C + \lambda_H a_1 + \lambda_O b_1 + \lambda_N c_1 \quad \text{Eq. 3.35}$$

$$\gamma_2 = 2\lambda_N \quad \text{Eq. 3.36}$$

$$\gamma_3 = \lambda_C + \lambda_H a_3 + \lambda_O b_3 \quad \text{Eq. 3.37}$$

$$\mathbf{g}_4 = 3\mathbf{I}_O + \mathbf{I}_N \quad \text{Eq. 3.38}$$

$$\gamma_6 = \lambda_C + \lambda_H + 3\lambda_O \quad \text{Eq. 3.39}$$

$$\gamma_7 = 2\lambda_H + \lambda_O \quad \text{Eq. 3.40}$$

onde:

γ_1 : grau de redução do componente biomassa (adimensional);

γ_2 : grau de redução do componente nitrogênio gasoso (adimensional);

γ_3 : grau de redução do componente ácido acético (adimensional);

γ_4 : grau de redução do componente nitrato (adimensional);

γ_6 : grau de redução do componente bicarbonato (adimensional);

γ_7 : grau de redução do componente água (adimensional).

Neste reator a escolha dos fatores de multiplicação para os elementos é realizada objetivando-se anular o grau de redução referente ao fluxo de células (γ_1), nitrogênio gasoso (γ_2) e água (γ_7), ou seja, aquelas correntes não determinadas experimentalmente. Desta forma adota-se: 1, -2 e 0 para λ_H , λ_O e λ_N , respectivamente. O fator de multiplicação de carbono é apresentado na Equação 3.41.

$$\lambda_C = -a_1 + 2b_1 \quad \text{Eq. 3.41}$$

A partir da Equação 3.34 determina-se uma relação entre o consumo de ácido acético e nitrato a fim de estimar a produção de bicarbonato no reator (Equação 3.42). Os valores de $a_1=1,4$ e $b_1=0,4$ e $c_1=0,2$ são extraídos da composição média das células utilizadas em tratamentos de efluentes (Metcalf & Eddy, 1991) e convertidas para a fórmula elementar de carbono-mol. Os valores $a_3=2$ e $b_3=1$ são extraídos do carbono-mol do ácido acético (CH_2O).

$$\phi_6 = \frac{[(a_1 - 2b_1 - a_3 + 2b_3)\phi_3 + 6\phi_4]}{-a_1 + 2b_1 - 5} \quad \text{Eq. 3.42}$$

onde: $\phi_6 = -\phi_{\text{HCO}_3}$; $\phi_3 = \phi_{\text{CH}_2\text{O}}$; $\phi_4 = \phi_{\text{NO}_3}$.

Rearranjando-se novamente a Equação 3.34 e escolhendo-se como fator de multiplicação para o carbono (λ_C) o valor 4, teremos a estimativa da produção celular como função das velocidades de ácido acético, nitrato e bicarbonato (Equação 3.43).

$$\phi_1 = \frac{(-4 - a_3 + 2b_3)\phi_3 + 6\phi_4 + \phi_6}{4 + a_1 - 2b_1} \quad \text{Eq. 3.43}$$

onde: $\phi_1 = -\phi_X$; $\phi_3 = \phi_{\text{CH}_2\text{O}}$; $\phi_4 = \phi_{\text{NO}_3}$; $\phi_6 = -\phi_{\text{HCO}_3}$.

Tendo-se a estimativa da velocidade de produção de biomassa (Equação 3.43), determina-se a produção de nitrogênio gasoso (Equação 3.44) utilizando-se os fatores de multiplicação sugeridos por Roels (1983): $\lambda_C=4$; $\lambda_H=1$; $\lambda_O=-2$ e $\lambda_N=-3$. Podemos estimar, ainda, os parâmetros estequiométricos: conversão nitrato em células ($Y_{\text{NO}_3\text{X}}$), nitrato em nitrogênio gasoso ($Y_{\text{NO}_3\text{N}_2}$), ácido acético em células ($Y_{\text{CH}_2\text{OX}}$) e ácido acético em nitrogênio gasoso ($Y_{\text{CH}_2\text{ON}_2}$) apresentados nas Equações 3.45 a 3.48.

$$\phi_2 = \frac{1}{6}[(4 + a_1 - 2b_1 - 3c_1)\phi_1 + (4 + a_3 - 2b_3)\phi_3 - 9\phi_4 - \phi_6] \quad \text{Eq. 3.44}$$

onde: $\phi_2 = -\phi_{\text{N}_2}$; $\phi_1 = -\phi_X$; $\phi_3 = \phi_{\text{CH}_2\text{O}}$; $\phi_4 = \phi_{\text{NO}_3}$; $\phi_6 = -\phi_{\text{HCO}_3}$.

$$Y_{\text{NO}_3\text{X}} = \frac{\phi_X}{\phi_{\text{NO}_3}} \quad \text{Eq. 3.45}$$

$$Y_{\text{NO}_3\text{N}_2} = \frac{\phi_{\text{N}_2}}{\phi_{\text{NO}_3}} \quad \text{Eq. 3.46}$$

$$Y_{\text{CH}_2\text{OX}} = \frac{\phi_x}{\phi_{\text{CH}_2\text{O}}} \quad \text{Eq. 3.47}$$

$$Y_{\text{CH}_2\text{ON}_2} = \frac{\phi_{\text{N}_2}}{\phi_{\text{CH}_2\text{O}}} \quad \text{Eq. 3.48}$$

onde: $\phi_x = -\phi_1$ (C-mol/dia); $\phi_{\text{NO}_3} = \phi_4$ (mol/dia); onde: $\phi_{\text{N}_2} = -\phi_2$ (mol/dia).

3.8.3. Sistema de Reatores

Inicialmente foi realizado um balanço elementar considerando-se cada reator como um modelo macroscópico em separado. Logo após, optou-se por considerar o conjunto de reatores como um modelo macroscópico único. As velocidades de cada componente foram determinadas a partir do balanço de massa no sistema em estado estacionário.

3.8.3.1. Sistema de reatores – modelo macroscópico da nitrificação

Para o reator de nitrificação no sistema foi realizado um balanço elementar considerando-se as velocidades molares: produção de células, nitrato, ácido carbônico, água e nitrito; consumo de oxigênio, alcalinidade e amônio.

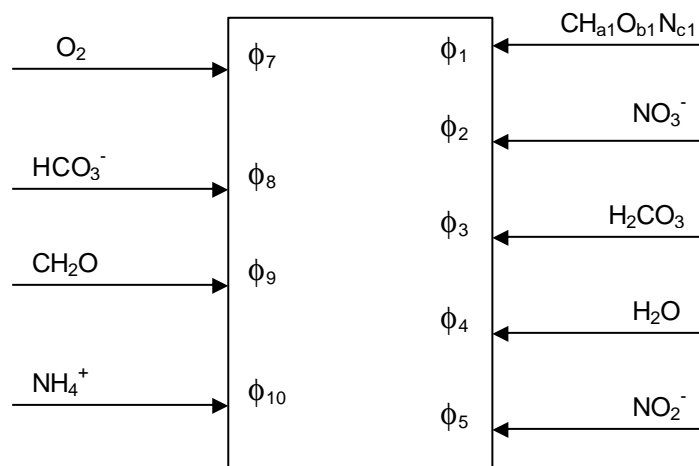


Figura 3.7– Representação esquemática do balanço de massa elementar no sistema de reatores –reator de nitrificação

As Equações 3.49 a 3.52 apresentam o balanço de massa elementar representado pela Figura 3.7.

$$\text{Carbono (C): } \phi_1 + \phi_3 + \phi_8 + \phi_9 = 0 \quad \text{Eq. 3.49}$$

$$\text{Hidrogênio (H): } a_1\phi_1 + 2\phi_3 + 2\phi_4 + \phi_8 + 2\phi_9 + 4\phi_{10} = 0 \quad \text{Eq. 3.50}$$

$$\text{Oxigênio (O): } b_1\phi_1 + 3\phi_2 + 3\phi_3 + \phi_4 + 2\phi_5 + 2\phi_7 + 3\phi_8 + \phi_9 = 0 \quad \text{Eq. 3.51}$$

$$\text{Nitrogênio (N): } c_1\phi_1 + \phi_2 + \phi_5 + \phi_{10} = 0 \quad \text{Eq. 3.52}$$

onde:

ϕ_1 : velocidade do componente biomassa (c-moles/dia);

ϕ_2 : velocidade do componente nitrato (moles/dia);

ϕ_3 : velocidade do componente ácido carbônico (c-moles/dia);

ϕ_4 : velocidade do componente água (moles/dia);

ϕ_5 : velocidade do componente nitrito (moles/dia);

ϕ_7 : velocidade do componente oxigênio (moles/dia);

ϕ_8 : velocidade do componente bicarbonato (c-moles/dia);

ϕ_9 : velocidade do componente ácido acético (c-moles/dia);

ϕ_{10} : velocidade do componente amônio (moles/dia).

De posse das equações elementares determina-se o balanço macroscópico para o reator (Equação 3.53) utilizando-se os fatores de multiplicação (λ).

$$\begin{aligned} &\phi_1(\lambda_C + \lambda_H a_1 + \lambda_O b_1 + \lambda_N c_1) + \phi_2(3\lambda_O + \lambda_N) + \phi_3(\lambda_C + 2\lambda_H + 3\lambda_O) + \\ &\phi_4(2\lambda_H + \lambda_O) + \phi_5(2\lambda_O + \lambda_N) + \phi_7(2\lambda_O) + \phi_8(\lambda_C + \lambda_H + 3\lambda_O) + \\ &\phi_9(\lambda_C + 2\lambda_H + \lambda_O) + \phi_{10}(4\lambda_H + \lambda_N) = 0 \end{aligned} \quad \text{Eq. 3.53}$$

onde:

λ_C : fator de multiplicação para o elemento carbono (adimensional);

λ_H : fator de multiplicação para o elemento hidrogênio (adimensional);

λ_O : fator de multiplicação para o elemento oxigênio (adimensional);

λ_N : fator de multiplicação para o elemento nitrogênio (adimensional).

Baseando-se na Equação 3.53 determina-se o grau de redução para cada componente os quais são apresentados pelas Equações 3.54 a 3.62.

$$\gamma_1 = \lambda_C + \lambda_H a_1 + \lambda_O b_1 + \lambda_N c_1 \quad \text{Eq. 3.54}$$

$$\gamma_2 = 3\lambda_O + \lambda_N \quad \text{Eq. 3.55}$$

$$\gamma_3 = \lambda_C + 2\lambda_H + 3\lambda_O \quad \text{Eq. 3.56}$$

$$\gamma_4 = 2\lambda_H + \lambda_O \quad \text{Eq. 3.57}$$

$$\gamma_5 = 2\lambda_O + \lambda_N \quad \text{Eq. 3.58}$$

$$\gamma_7 = 2\lambda_O \quad \text{Eq. 3.59}$$

$$\gamma_8 = \lambda_C + \lambda_H + 3\lambda_O \quad \text{Eq. 3.60}$$

$$\gamma_9 = \lambda_C + 2\lambda_H + \lambda_O \quad \text{Eq. 3.61}$$

$$\gamma_{10} = 4\lambda_H + \lambda_N \quad \text{Eq. 3.62}$$

onde:

γ_1 : grau de redução do componente biomassa (adimensional);

γ_2 : grau de redução do componente nitrato (adimensional);

γ_3 : grau de redução do componente ácido carbônico (adimensional);

γ_4 : grau de redução do componente água (adimensional);

γ_5 : grau de redução do componente nitrito (adimensional);

γ_7 : grau de redução do componente oxigênio (adimensional);

γ_8 : grau de redução do componente bicarbonato (adimensional);

γ_9 : grau de redução do componente ácido acético (adimensional);

γ_{10} : grau de redução do componente amônio (adimensional).

A escolha dos fatores de multiplicação para os elementos foi realizada com o objetivo de anular, inicialmente, os graus de redução referente às velocidades de células (γ_1), ácido carbônico (γ_3) e água (γ_4). Os fatores de multiplicação adotados foram: 1, -2, -23 e 4 para λ_H , λ_O , λ_N e λ_C , respectivamente.

A partir da Equação 3.53 determinou-se a estimativa do consumo de oxigênio (Equação 3.63).

$$\phi_7 = -\frac{1}{\gamma_7}(\phi_2\gamma_2 + \phi_5\gamma_5 + \phi_8\gamma_8 + \phi_9\gamma_9 + \phi_{10}\gamma_{10}) \quad \text{Eq. 3.63}$$

onde: $\phi_2 = -\phi_{\text{NO}_3}$; $\phi_5 = \phi_{\text{NO}_2}$; $\phi_7 = \phi_{\text{O}_2}$; $\phi_8 = \phi_{\text{HCO}_3}$; $\phi_9 = \phi_{\text{CH}_2\text{O}}$; $\phi_{10} = \phi_{\text{NH}_4}$.

Tendo-se a estimativa do consumo de O_2 (Equação 3.63), determinou-se a produção de células (Equação 3.64) utilizando-se os fatores de multiplicação sugeridos por Roels (1983): 1, -2, -3 e 4 para λ_{H} , λ_{O} , λ_{N} e λ_{C} , respectivamente.

$$\phi_1 = -\frac{1}{\gamma_1}(\phi_2\gamma_2 + \phi_5\gamma_5 + \phi_7\gamma_7 + \phi_8\gamma_8 + \phi_9\gamma_9 + \phi_{10}\gamma_{10}) \quad \text{Eq. 3.64}$$

onde: $\phi_1 = -\phi_{\text{X}}$; $\phi_2 = -\phi_{\text{NO}_3}$; $\phi_5 = \phi_{\text{NO}_2}$; $\phi_7 = \phi_{\text{O}_2}$; $\phi_8 = \phi_{\text{HCO}_3}$; $\phi_9 = \phi_{\text{CH}_2\text{O}}$; $\phi_{10} = \phi_{\text{NH}_4}$.

3.8.3.2. Sistema de reatores – modelo macroscópico da desnitrificação

Para o reator de desnitrificação no sistema foi realizado um balanço elementar considerando-se as velocidades molares: produção de células, nitrato, ácido carbônico, água e nitrito; consumo de oxigênio, alcalinidade e amônio.

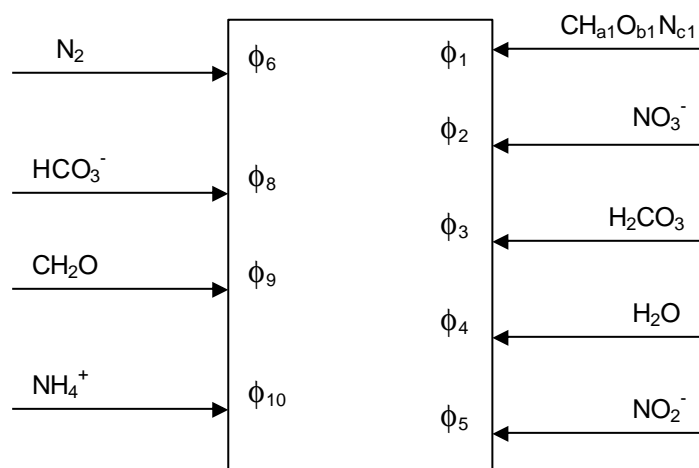


Figura 3.8 – Representação esquemática do balanço de massa elementar no sistema de reatores – reator de desnitrificação

As Equações 3.65 a 3.68 apresentam o balanço de massa elementar representado pela Figura 3.8.

$$\text{Carbono (C): } \phi_1 + \phi_3 + \phi_8 + \phi_9 = 0 \quad \text{Eq. 3.65}$$

$$\text{Hidrogênio (H): } a_1\phi_1 + 2\phi_3 + 2\phi_4 + \phi_8 + 2\phi_9 + 4\phi_{10} = 0 \quad \text{Eq. 3.66}$$

$$\text{Oxigênio (O): } b_1\phi_1 + 3\phi_2 + 3\phi_3 + \phi_4 + 2\phi_5 + 3\phi_8 + \phi_9 = 0 \quad \text{Eq. 3.67}$$

$$\text{Nitrogênio (N): } c_1\phi_1 + \phi_2 + \phi_5 + 2\phi_6 + \phi_{10} = 0 \quad \text{Eq. 3.68}$$

onde:

ϕ_1 : velocidade do componente biomassa (c-moles/dia);

ϕ_2 : velocidade do componente nitrato (moles/dia);

ϕ_3 : velocidade do componente ácido carbônico (c-moles/dia);

ϕ_4 : velocidade do componente água (moles/dia);

ϕ_5 : velocidade do componente nitrito (moles/dia);

ϕ_6 : velocidade do componente nitrogênio (moles/dia);

ϕ_8 : velocidade do componente bicarbonato (c-moles/dia);

ϕ_9 : velocidade do componente ácido acético (c-moles/dia);

ϕ_{10} : velocidade do componente amônio (moles/dia).

De posse das equações elementares determina-se o balanço macroscópico para o reator (Equação 3.69) utilizando-se os fatores de multiplicação (λ).

$$\begin{aligned} &\phi_1(\lambda_C + \lambda_H a_1 + \lambda_O b_1 + \lambda_N c_1) + \phi_2(3\lambda_O + \lambda_N) + \phi_3(\lambda_C + 2\lambda_H + 3\lambda_O) + \\ &\phi_4(2\lambda_H + \lambda_O) + \phi_5(2\lambda_O + \lambda_N) + \phi_6(2\lambda_N) + \phi_8(\lambda_C + \lambda_H + 3\lambda_O) + \\ &\phi_9(\lambda_C + 2\lambda_H + \lambda_O) + \phi_{10}(4\lambda_H + \lambda_N) = 0 \end{aligned} \quad \text{Eq. 3.69}$$

onde:

λ_C : fator de multiplicação para o elemento carbono (adimensional);

λ_H : fator de multiplicação para o elemento hidrogênio (adimensional);

λ_O : fator de multiplicação para o elemento oxigênio (adimensional);

λ_N : fator de multiplicação para o elemento nitrogênio (adimensional).

Baseando-se na Equação 3.69 determina-se o grau de redução para cada componente os quais são apresentados pelas Equações 3.70 a 3.78.

$$\gamma_1 = \lambda_C + \lambda_H a_1 + \lambda_O b_1 + \lambda_N c_1 \quad \text{Eq. 3.70}$$

$$\gamma_2 = 3\lambda_O + \lambda_N \quad \text{Eq. 3.71}$$

$$\gamma_3 = \lambda_C + 2\lambda_H + 3\lambda_O \quad \text{Eq. 3.72}$$

$$\gamma_4 = 2\lambda_H + \lambda_O \quad \text{Eq. 3.73}$$

$$\gamma_5 = 2\lambda_O + \lambda_N \quad \text{Eq. 3.74}$$

$$\gamma_6 = 2\lambda_N \quad \text{Eq. 3.75}$$

$$\gamma_8 = \lambda_C + \lambda_H + 3\lambda_O \quad \text{Eq. 3.76}$$

$$\gamma_9 = \lambda_C + 2\lambda_H + \lambda_O \quad \text{Eq. 3.77}$$

$$\gamma_{10} = 4\lambda_H + \lambda_N \quad \text{Eq. 3.78}$$

onde:

γ_1 : grau de redução do componente biomassa (adimensional);

γ_2 : grau de redução do componente nitrato (adimensional);

γ_3 : grau de redução do componente ácido carbônico (adimensional);

γ_4 : grau de redução do componente água (adimensional);

γ_5 : grau de redução do componente nitrito (adimensional);

γ_6 : grau de redução do componente nitrogênio (adimensional);

γ_8 : grau de redução do componente bicarbonato (adimensional);

γ_9 : grau de redução do componente ácido acético (adimensional);

γ_{10} : grau de redução do componente amônio (adimensional).

A escolha dos fatores de multiplicação para os elementos foi realizada com o objetivo de anular, inicialmente, os graus de redução referente às velocidades de ácido carbônico (γ_3), água (γ_4) e nitrogênio (γ_6). Os fatores de multiplicação adotados foram: 1, -2, 0 e 4 para λ_H , λ_O , λ_N e λ_C , respectivamente.

A partir da Equação 3.69 determinou-se a estimativa da produção celular (Equação 3.79).

$$\phi_1 = -\frac{1}{\gamma_1}(\phi_2\gamma_2 + \phi_5\gamma_5 + \phi_8\gamma_8 + \phi_9\gamma_9 + \phi_{10}\gamma_{10}) \quad \text{Eq. 3.79}$$

onde: $\phi_1 = -\phi_X$; $\phi_2 = -\phi_{\text{NO}_3}$; $\phi_5 = \phi_{\text{NO}_2}$; $\phi_6 = -\phi_{\text{N}_2}$; $\phi_8 = \phi_{\text{HCO}_3}$; $\phi_9 = \phi_{\text{CH}_2\text{O}}$; $\phi_{10} = \phi_{\text{NH}_4}$.

Tendo-se a estimativa da produção de células (Equação 3.79), determinou-se a produção de N_2 (Equação 3.80) utilizando-se os fatores de multiplicação sugeridos por Roels (1983): 1, -2, -3 e 4 para λ_H , λ_O , λ_N e λ_C , respectivamente.

$$\phi_6 = -\frac{1}{\gamma_6}(\phi_1\gamma_1 + \phi_2\gamma_2 + \phi_5\gamma_5 + \phi_8\gamma_8 + \phi_9\gamma_9 + \phi_{10}\gamma_{10}) \quad \text{Eq. 3.80}$$

onde: $\phi_1 = -\phi_X$; $\phi_2 = -\phi_{\text{NO}_3}$; $\phi_5 = \phi_{\text{NO}_2}$; $\phi_6 = -\phi_{\text{N}_2}$; $\phi_8 = \phi_{\text{HCO}_3}$; $\phi_9 = \phi_{\text{CH}_2\text{O}}$; $\phi_{10} = \phi_{\text{NH}_4}$.

3.8.3.3. Sistema de reatores – modelo macroscópico único

Para o sistema de reatores foi realizado um balanço elementar considerando-se as velocidades molares: produção de células, nitrato, ácido carbônico, água, nitrito e nitrogênio gasoso; consumo de substrato orgânico, oxigênio, alcalinidade e amônio.

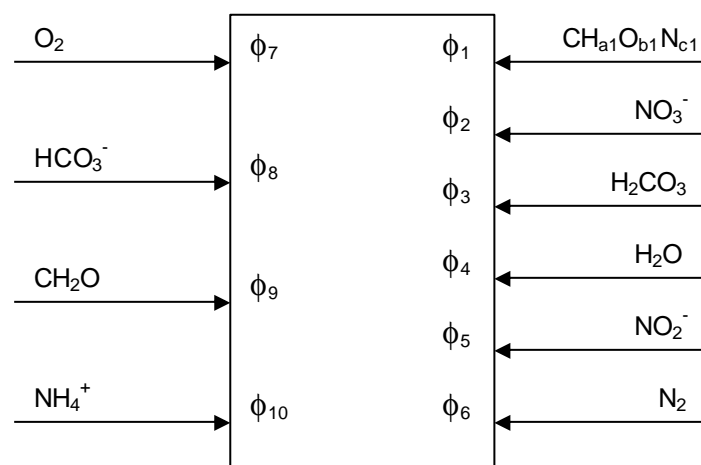


Figura 3.9 – Representação esquemática do balanço de massa elementar no sistema de reatores

As Equações 3.81 a 3.84 apresentam o balanço de massa elementar representado pela Figura 3.9.

$$\text{Carbono (C): } \mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_3 + \mathbf{f}_8 + \mathbf{f}_9 = 0 \quad \text{Eq. 3.81}$$

$$\text{Hidrogênio (H): } a_1\mathbf{f}_1 + 2\mathbf{f}_3 + 2\mathbf{f}_4 + \mathbf{f}_8 + 2\mathbf{f}_9 + 4\mathbf{f}_{10} = 0 \quad \text{Eq. 3.82}$$

$$\text{Oxigênio (O): } b_1\mathbf{f}_1 + 3\mathbf{f}_2 + 3\mathbf{f}_3 + \mathbf{f}_4 + 2\mathbf{f}_5 + 2\mathbf{f}_7 + 3\mathbf{f}_8 + \mathbf{f}_9 = 0 \quad \text{Eq. 3.83}$$

$$\text{Nitrogênio (N): } c_1\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2 + \mathbf{f}_5 + 2\mathbf{f}_6 + \mathbf{f}_{10} = 0 \quad \text{Eq. 3.84}$$

onde:

ϕ_1 : velocidade do componente biomassa (c-moles/dia);

ϕ_2 : velocidade do componente nitrato (moles/dia);

ϕ_3 : velocidade do componente ácido carbônico (c-moles/dia);

ϕ_4 : velocidade do componente água (moles/dia);

ϕ_5 : velocidade do componente nitrito (moles/dia);

ϕ_6 : velocidade do componente nitrogênio gasoso (moles/dia);

ϕ_7 : velocidade do componente oxigênio (moles/dia);

ϕ_8 : velocidade do componente bicarbonato (c-moles/dia);

ϕ_9 : velocidade do componente ácido acético (c-moles/dia);

ϕ_{10} : velocidade do componente amônio (moles/dia).

De posse das equações elementares determina-se o balanço macroscópico para o sistema de reatores (Equação 3.85) utilizando-se os fatores de multiplicação (λ).

$$\begin{aligned} & \mathbf{f}_1(\mathbf{I}_C + \mathbf{I}_H a_1 + \mathbf{I}_O b_1 + \mathbf{I}_N c_1) + \mathbf{f}_2(3\mathbf{I}_O + \mathbf{I}_N) + \mathbf{f}_3(\mathbf{I}_C + 2\mathbf{I}_H + 3\mathbf{I}_O) + \\ & \mathbf{f}_4(2\mathbf{I}_H + \mathbf{I}_O) + \mathbf{f}_5(2\mathbf{I}_O + \mathbf{I}_N) + \mathbf{f}_6(2\mathbf{I}_N) + \mathbf{f}_7(2\mathbf{I}_O) + \\ & \mathbf{f}_8(\mathbf{I}_C + \mathbf{I}_H + 3\mathbf{I}_O) + \mathbf{f}_9(\mathbf{I}_C + 2\mathbf{I}_H + \mathbf{I}_O) + \mathbf{f}_{10}(4\mathbf{I}_H + \mathbf{I}_N) = 0 \end{aligned} \quad \text{Eq. 3.85}$$

onde:

λ_C : fator de multiplicação para o elemento carbono (adimensional);

λ_H : fator de multiplicação para o elemento hidrogênio (adimensional);

λ_O : fator de multiplicação para o elemento oxigênio (adimensional);

λ_N : fator de multiplicação para o elemento nitrogênio (adimensional).

Baseando-se na Equação 3.85 determina-se o grau de redução para cada componente os quais são apresentados pelas Equações 3.86 a 3.95.

$$\gamma_1 = \lambda_C + \lambda_H a_1 + \lambda_O b_1 + \lambda_N c_1 \quad \text{Eq. 3.86}$$

$$\gamma_2 = 3\lambda_O + \lambda_N \quad \text{Eq. 3.87}$$

$$\mathbf{g}_3 = \mathbf{l}_C + 2\mathbf{l}_H + 3\mathbf{l}_O \quad \text{Eq. 3.88}$$

$$\mathbf{g}_4 = 2\mathbf{l}_H + \mathbf{l}_O \quad \text{Eq. 3.89}$$

$$\mathbf{g}_5 = 2\mathbf{l}_O + \mathbf{l}_N \quad \text{Eq. 3.90}$$

$$\mathbf{g}_6 = 2\mathbf{l}_N \quad \text{Eq. 3.91}$$

$$\mathbf{g}_7 = 2\mathbf{l}_O \quad \text{Eq. 3.92}$$

$$\mathbf{g}_8 = \mathbf{l}_C + \mathbf{l}_H + 3\mathbf{l}_O \quad \text{Eq. 3.93}$$

$$\mathbf{g}_9 = \mathbf{l}_C + 2\mathbf{l}_H + \mathbf{l}_O \quad \text{Eq. 3.94}$$

$$\mathbf{g}_{10} = 4\mathbf{l}_H + \mathbf{l}_N \quad \text{Eq. 3.95}$$

onde:

γ_1 : grau de redução do componente biomassa (adimensional);

γ_2 : grau de redução do componente nitrato (adimensional);

γ_3 : grau de redução do componente ácido carbônico (adimensional);

γ_4 : grau de redução do componente água (adimensional);

γ_5 : grau de redução do componente nitrito (adimensional);

γ_6 : grau de redução do componente nitrogênio gasoso (adimensional);

γ_7 : grau de redução do componente oxigênio (adimensional);

γ_8 : grau de redução do componente bicarbonato (adimensional);

γ_9 : grau de redução do componente ácido acético (adimensional);

γ_{10} : grau de redução do componente amônio (adimensional).

No sistema de reatores a escolha dos fatores de multiplicação para os elementos foi realizada com o objetivo de anular, inicialmente, os graus de redução referente às velocidades de células (γ_1), ácido carbônico (γ_3) e água (γ_4). Embora o consumo de oxigênio e a produção de nitrogênio gasoso não tenham sido determinadas experimentalmente, não foi possível obter fatores para anulá-los sem que todas as outras velocidades também o fossem. Desta forma, optou-se por obter a produção de células e

N_2 como funções do consumo de oxigênio. Os fatores de multiplicação adotados foram: 1, -2, -23 e 4 para $\lambda_H, \lambda_O, \lambda_N$ e λ_C , respectivamente.

A partir da Equação 3.85 determinou-se a estimativa da produção de nitrogênio gasoso (Equação 3.96).

$$f_6 = -\frac{1}{g_6} (f_2 g_2 + f_5 g_5 + f_7 g_7 + f_8 g_8 + f_9 g_9 + f_{10} g_{10}) \quad \text{Eq. 3.96}$$

onde: $\phi_2 = -\phi_{NO_3}$; $\phi_5 = -\phi_{NO_2}$; $\phi_7 = \phi_{O_2}$; $\phi_8 = -\phi_{HCO_3}$; $\phi_9 = \phi_{CH_2O}$; $\phi_{10} = \phi_{NH_4}$.

Tendo-se a estimativa da produção de N_2 (Equação 3.96), determinou-se a produção de células (Equação 3.97) utilizando-se os fatores de multiplicação sugeridos por Roels (1983): 1, -2, -3 e 4 para $\lambda_H, \lambda_O, \lambda_N$ e λ_C , respectivamente.

$$f_1 = -\frac{1}{g_1} (f_2 g_2 + f_5 g_5 + f_6 g_6 + f_7 g_7 + f_8 g_8 + f_9 g_9 + f_{10} g_{10}) \quad \text{Eq. 3.97}$$

onde: $\phi_1 = -\phi_X$; $\phi_2 = -\phi_{NO_3}$; $\phi_5 = -\phi_{NO_2}$; $\phi_6 = -\phi_{N_2}$; $\phi_7 = \phi_{O_2}$; $\phi_8 = -\phi_{HCO_3}$; $\phi_9 = \phi_{CH_2O}$; $\phi_{10} = \phi_{NH_4}$.

3.9. SIMULAÇÃO DO SISTEMA DE LAGOAS

O software DENIKApplus 5.03 é utilizado como ferramenta para a simulação do sistema de lagoas utilizadas como base neste trabalho. São utilizadas combinações das lagoas com sistemas de lodo ativado (AST) a fim de aumentar a eficiência de remoção de nitrogênio. O sistema original é composto por três lagoas: duas anaeróbicas e uma facultativa, como apresentado na Figura 3.10.

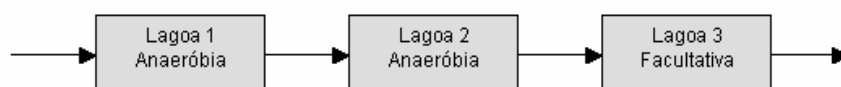


Figura 3.10 – Sistema original de lagoas

São propostas cinco configurações utilizando as lagoas já existentes acrescentando-se ao sistema tanques de lodo ativado conforme apresentado na Figura 3.11. É importante salientar que as lagoas anaeróbicas substituirão o reator de desnitrificação nos sistemas 1, 2, 3 e 4. e que os sistemas de lodo ativado propostos compreendem, ainda, um clarificador secundário.

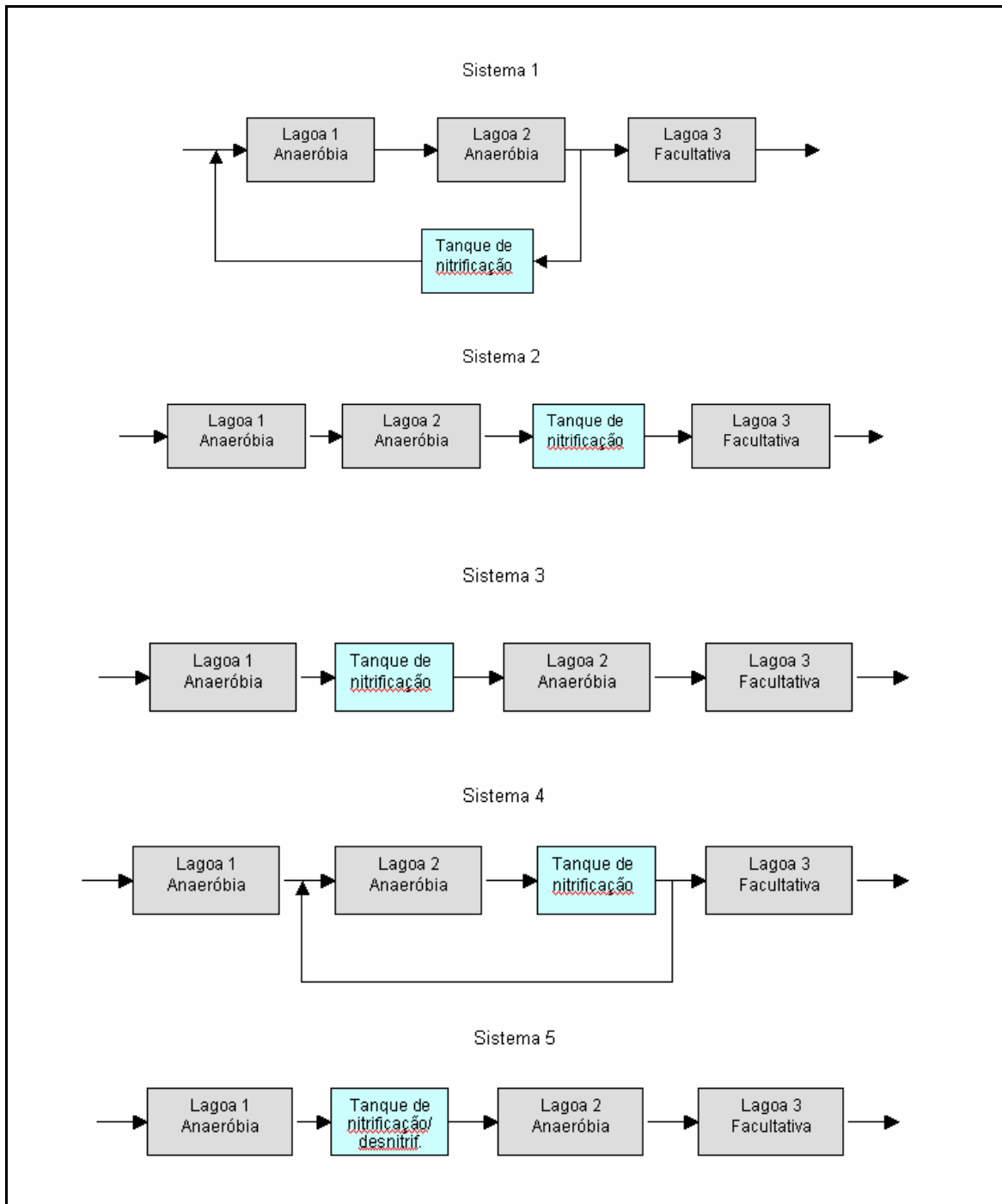


Figura 3.11 – Configurações propostas do sistema de lagoas com tanque de lodo ativado

O software não possui opção para utilização reatores com biofilme. Desta forma, em virtude da dificuldade de formação de biofilme no reator experimental, este será tratado como tanque de lodo ativado, visando a possibilidade de comparação dos resultados da simulação com os experimentais.

Para a calibração do modelo utilizado pelo software em sistemas de lagoas são lançados os dados fornecidos pela empresa os quais são descritos na Tabela 3.9: dimensões das três lagoas do sistema de tratamento de efluentes originais da indústria frigorífica; Tabelas 3.10 e 3.11: resultados médios de concentração para os períodos de alta e baixa temperatura, respectivamente. A vazão média de alimentação no sistema é de 7.000 m³/dia.

Tabela 3.9 – Dimensões das três lagoas existentes na ETE

<i>Lagoa</i>	<i>comprimento (m)</i>	<i>largura (m)</i>	<i>t_R(d)*</i>	<i>profundidade (m)</i>	<i>volume (m³)</i>
1	160	61	5,5	5,0	38.500
2	100	75	5,9	7,17	41.340
3	220	80	7,1	3,0	50.000

**t_R(d)* : tempo de residência hidráulico em dias.

Tabela 3.10 – Valores médios para as três lagoas no período de alta temperatura (temperatura média de 26,5°C)

<i>Parâmetro</i>	<i>Entrada Lagoa 1</i>	<i>Entrada Lagoa 2</i>	<i>Entrada Lagoa 3</i>	<i>Efluente</i>	<i>Eficiência do sistema (%)</i>
DQO (mg/L)	6.330	1.321	267	207	97
DBO (mg/L)	4.203	803	30	22	99
PO ₄ (mg/L)	33	32	32	32	3
NTK (mg/L)	201	172	152	136	32

* Dados coletados no período de 06/01/2000 a 30/03/2000

**Tabela 3.11 – Valores médios para as três lagoas no período de baixa temperatura
(temperatura média de 17,4°C)**

<i>Parâmetro</i>	<i>Entrada Lagoa 1</i>	<i>Entrada Lagoa 2</i>	<i>Entrada Lagoa 3</i>	<i>Efluente</i>	<i>Eficiência do sistema (%)</i>
DQO (mg/L)	6.291	1.378	265	209	97
DBO (mg/L)	4.333	839	33	22	99
PO ₄ (mg/L)	32	33	32	33	0
NTK (mg/L)	191	164	152	130	32

* Dados coletados no período de 06/04/2000 a 27/07/2000

Comparando-se as Tabelas 3.10 e 3.11, podemos observar que, embora existisse uma variação de 9°C na temperatura ambiente entre os dois períodos, a eficiência de remoção dos componentes medidos não apresentou diferença. Tal fato pode ser explicado pelo alto tempo de residência hidráulico apresentado pelo sistema (Tabela 3.9).

4. RESULTADOS

4.1. PARTIDA DOS REATORES

A Figura 4.1 apresenta os dados referentes à partida do reator de nitrificação, a qual foi realizada com água residuária sintética. Podemos verificar que o pH oscilou em torno de 7,0 e 8,0, com alguns pontos em 5,0. O aumento gradual na carga de N-NH_4^+ proporcionou uma adaptação do lodo a altas concentrações deste componente (150 mg/L), já que em sua origem (tratamento de esgoto doméstico) a concentração era em torno de 30 mg/L. Ao final do período a eficiência de nitrificação era de 100%.

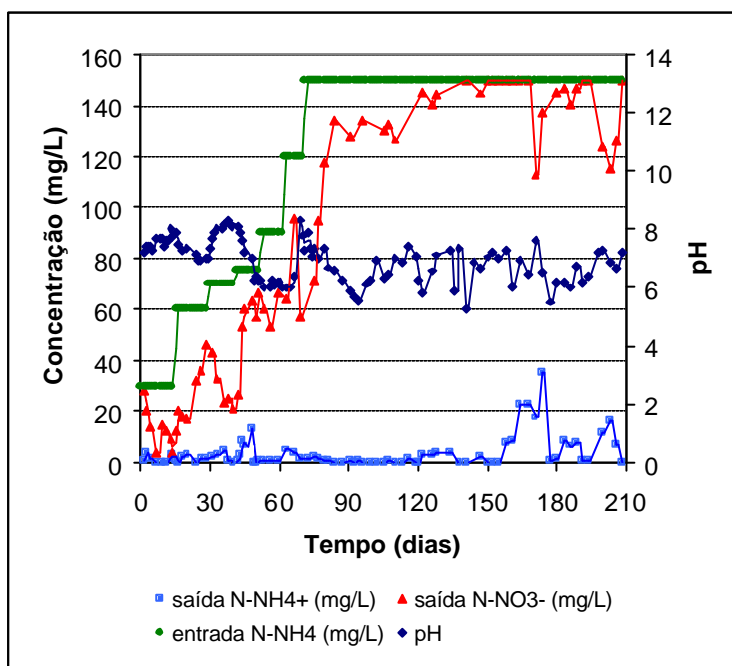


Figura 4.1 – Partida no reator de nitrificação

A Figura 4.2 apresenta os resultados da partida do reator de desnitrificação, também com água residuária sintética. A carga de N-NO_3^- foi aumentada gradativamente a fim de desenvolver uma flora desnitrificante no lodo proveniente da lagoa da ETE SADIA - unidade Concórdia. A relação $\text{DQO}/\text{N-NO}_3^-$, também foi aumentada de 3,7 para 7,0 g/g (Figura 4.3), com o objetivo de aumentar a eficiência de desnitrificação. Tal fato não foi observado, mas sim um aumento no crescimento de

biomassa, provavelmente heterotrófica não desnitrificante. Ao fim do período a eficiência de desnitrificação era de 81,1%.

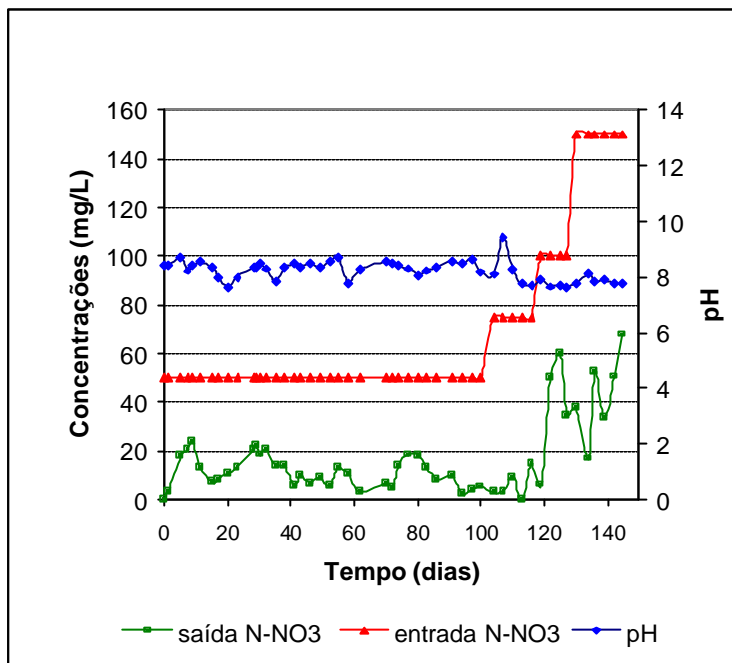


Figura 4.2 – Partida no reator de desnitrificação

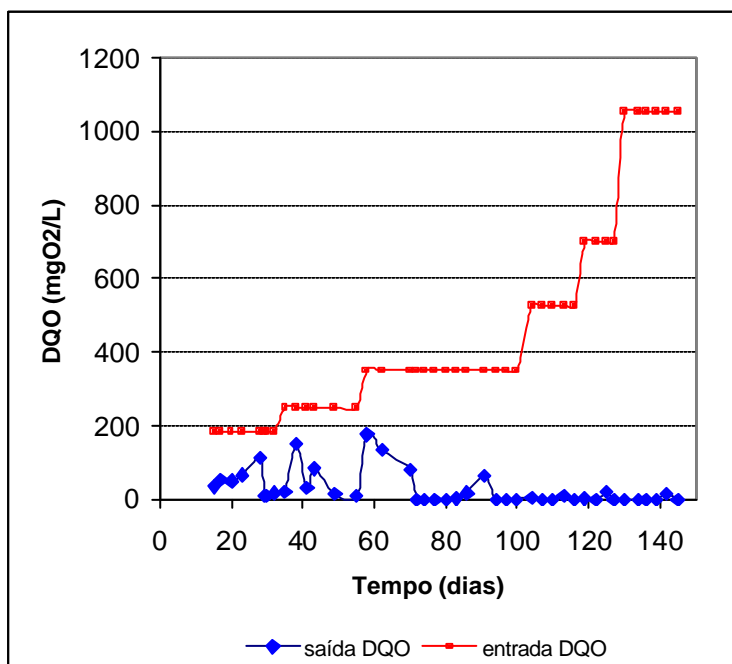


Figura 4.3 – Controle de DQO no reator de desnitrificação

Nos dois reatores foi observada uma dificuldade de fixação do biofilme no material suporte. Foi verificada uma maior concentração de biomassa localizada ao fundo dos reatores, bem como células em suspensão no reator de nitrificação.

4.2. OPERAÇÃO DOS REATORES CONECTADOS

Após a partida dos reatores, estes foram conectados e alimentados com água residuária oriunda da ETE SADIA - unidade Concórdia, sendo operados por um período de 171 dias. As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam a evolução do nitrogênio na forma amoniacal e nas formas oxidadas (N-NO_3^- , N-NO_2^-) respectivamente, para a alimentação (entrada) e saída dos reatores aeróbio e anaeróbio.

Podemos verificar consideráveis oscilações nas concentrações de N-NH_4^+ e N-NO_3^- na entrada do sistema, refletindo em oscilações também na saída. Estas variações são devidas a utilização de água residuária natural proveniente de um pré-tratamento anaeróbio.

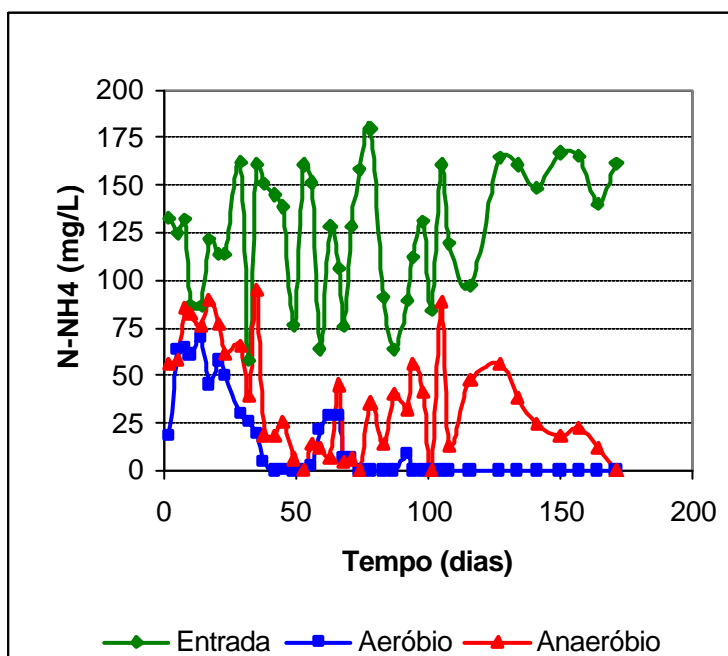


Figura 4.4 - Monitoramento da concentração de N-NH_4^+ no sistema de reatores

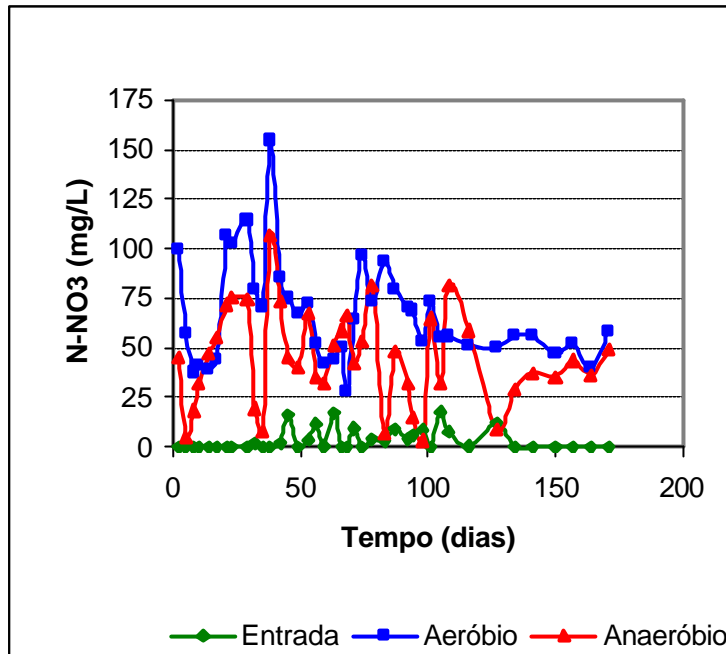


Figura 4.5 - Monitoramento da concentração de N-NO_3^- no sistema de reatores

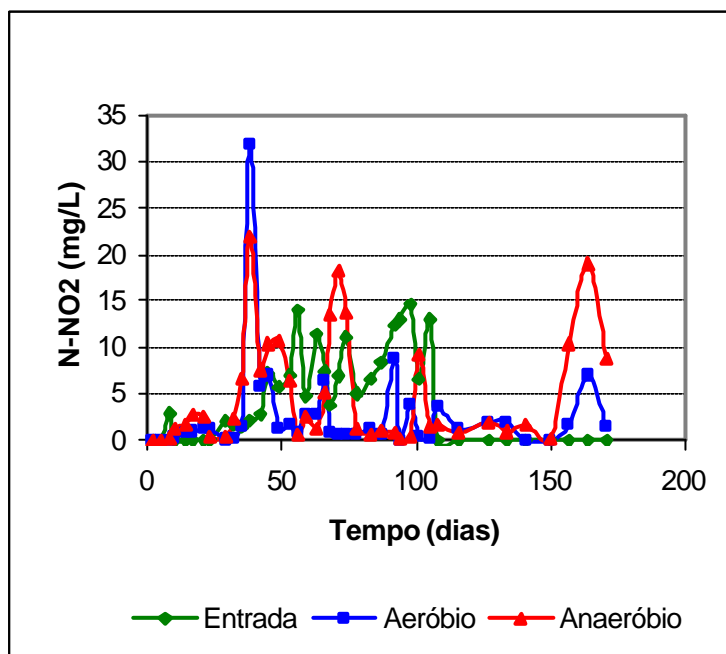


Figura 4.6 - Monitoramento da concentração de N-NO_2^- no sistema de reatores

Ao final do período de operação do reator aeróbio foi observada uma completa remoção de nitrogênio amoniacal (Figura 4.4) acompanhada da formação de N-NO_3^- (Figura 4.5). As velocidades médias de consumo de N-NH_4^+ e produção de N-NO_3^- foram calculadas a partir do balanço de massa no reator (Equação 3.2). Nos últimos 50

dias de operação estas eram de 48,57 mgN-NH₄⁺/L.d e 50,72 mgN-NO₃⁻/L.d, demonstrando uma eficiência de nitrificação de 100% neste reator.

Observando-se a Figura 4.6 verificou-se que no reator aeróbio ocorreu um consumo do N-NO₂⁻ (oriundo do reator anaeróbio) a uma velocidade média de 7,04 mg/Ld. Tal fato sugere a conversão de N-NO₂⁻ a N-NO₃⁻, sendo o nitrito um componente intermediário da nitrificação conforme descrito na Equação 2.3.

A Figura 4.4 demonstra que a concentração N-NH₄⁺ na saída do reator anaeróbio é inferior à concentração alimentada. A diluição pelo reciclo (Figura 3.2) não é suficiente para explicar este fato. A partir do balanço de massa no reator (Equação 3.1) foi verificado um consumo médio de 50,47 mg/Ld de N-NH₄⁺. A incorporação de nitrogênio em biomassa heterotrófica não é suficiente para explicar tal consumo. Outra hipótese seria o desenvolvimento de uma flora capaz de converter N-NH₄⁺ em N₂ pelo processo “Anammox”, cuja reação utiliza NO₂⁻ produzido na inibição do processo de desnitrificação no reator anaeróbio (Figura 4.6) como acceptor de elétrons.

Uma alta velocidade de remoção de N-NH₄⁺ em reator de desnitrificação já havia sido observada por Mulder *et al.* (1995), sendo esta acompanhada da remoção de N-NO₃⁻ e produção de N₂. Os autores comprovaram a existência de oxidação aneróbica de amônio através de balanços de N e redox.

Reginatto *et al.* (2005) coletaram parte da biomassa do reator de desnitrificação, utilizado neste estudo, e inocularam um reator do tipo SBR com condições ótimas para realização de Anammox. Os autores observaram consumo de nitrito e amônio com formação de N₂, sugerindo a presença de microrganismos capazes de realizar este processo. Uma posterior identificação dos microrganismos por microscopia e fluorescência *in situ*, veio a confirmar a presença destes.

A Figura 4.5 demonstra, ainda, uma baixa remoção de nitrato acompanhada de produção de nitrito (Figura 4.6). As velocidades foram calculadas através do balanço de massa demonstrado na Equação 3.1. A velocidade de remoção de N-NO₃⁻ era de 7,04 mg/Ld enquanto a produção de N-NO₂⁻ era de 11,04 mg/Ld. Tal fato comprova a inibição da desnitrificação no reator anaeróbio, mas não explica o balanço de massa, já que a produção de nitrito é superior ao consumo de nitrato. Uma hipótese seria a migração de microrganismos oriundos do reator aeróbio e oxigênio dissolvido através da vazão de reciclo. Estes microrganismos seriam responsáveis por uma nitrificação incompleta de amônio, por limitação de O₂, levando à formação de nitrito.

A Figura 4.7 apresenta a evolução da DQO medida durante o período de operação do sistema. Podemos verificar que carbono orgânico era consumido nos dois reatores. Os balanço de massa (Equações 3.1 e 3.2) realizados para cada um dos reatores determinaram velocidades médias de consumo de DQO iguais a 120,36 e 75,59 mg /Ld, para os reatores anaeróbico e aeróbio, respectivamente. A baixa remoção de nitrato no reator anaeróbico sugere que o consumo de DQO foi principalmente para a incorporação em biomassa heterotrófica nos dois reatores.

A Figura 4.8 apresenta a variação do pH durante a operação do sistema de reatores. Nos últimos 50 dias de operação o pH manteve-se em 7,82 ($\pm 0,52$), 8,29 ($\pm 0,41$) e 8,70 ($\pm 0,66$), na entrada, saída do reator de desnitrificação e saída do reator de nitrificação, respectivamente. Podemos verificar a existência de uma estabilidade neste parâmetro, talvez pelo efeito tampão da alcalinidade oriunda da alimentação do sistema. Valores de pH em torno de 8,0 ($\pm 0,50$) são descritos como faixas ótimas para a ocorrência da nitrificação (Dinçer e Kargi, 2000), fato constatado e discutido anteriormente. Já os microrganismos desnitrificantes podem tolerar faixas de pH entre 6,0 e 9,0 (Dinçer e Kargi, 2000) demonstrando que este parâmetro não foi o inibidor do processo de desnitrificação.

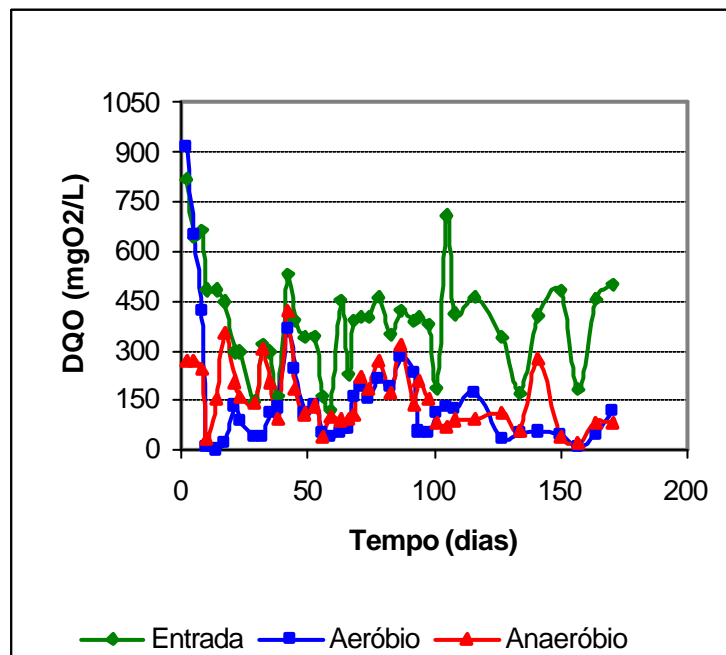


Figura 4.7 - Monitoramento da concentração de DQO no sistema de reatores

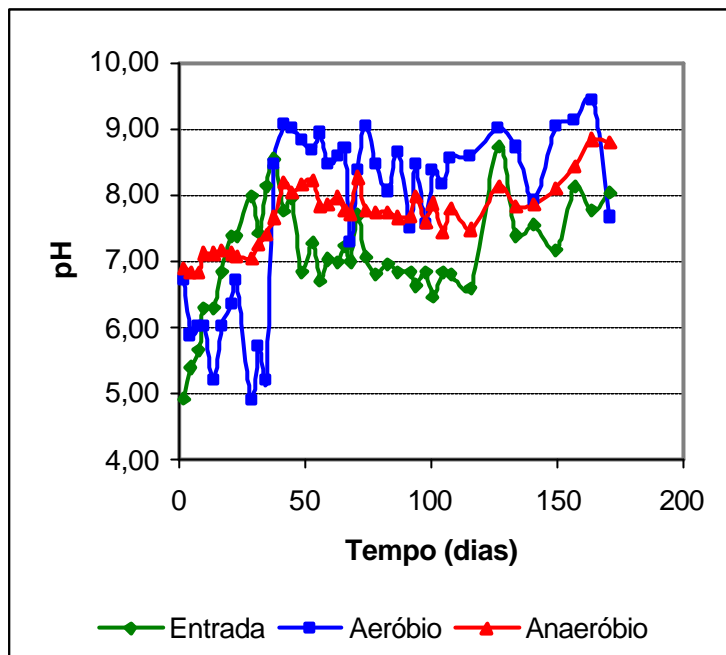


Figura 4.8 - Monitoramento do pH no sistema de reatores

Observando-se a Figura 4.9 podemos verificar um consumo de alcalinidade tanto no reator aeróbio quanto no reator anaeróbio cujas velocidades eram de 204,33 e 411,91 mg/L.d no reator de nitrificação e desnitrificação, respectivamente. O consumo de alcalinidade na nitrificação foi inferior ao esperado apresentando uma relação de $\text{HCO}_3^-/\text{N-NH}_4^+$ igual a 0,59 quando comparado à teórica de 8,6. Já no reator de desnitrificação esperava-se uma produção de alcalinidade, sendo esta consumida em uma relação de 1,14 ($\text{HCO}_3^-/\text{N-NH}_4^+$). Van Dongen *et al.* (2001) propuseram uma estequiometria para o processo Anammox onde 0,066 mol de HCO_3^- é consumido para cada mol de N-NH_4^+ . Desta forma podemos verificar que a reação de oxidação anaeróbia de amônio é insuficiente para explicar o consumo de alcalinidade, sugerindo ainda outras formas tais como incorporação por biomassa autotrófica.

A partir da Figura 4.10 podemos verificar a evolução da eficiência global na remoção de nitrogênio no sistema de reatores. Aos 171 dias de operação a eficiência global do sistema na remoção de nitrogênio era de 63% (Equação 3.9). Tal valor apresenta-se próxima do valor máximo calculado teoricamente (64,3%) para a razão de reciclo estudada ($R=1,8$), de acordo com a Equação 3.8. Embora não ocorresse

desnitrificação no reator anaeróbio, este contribui para a remoção de nitrogênio, já que amônio era consumido neste, conforme discutido anteriormente.

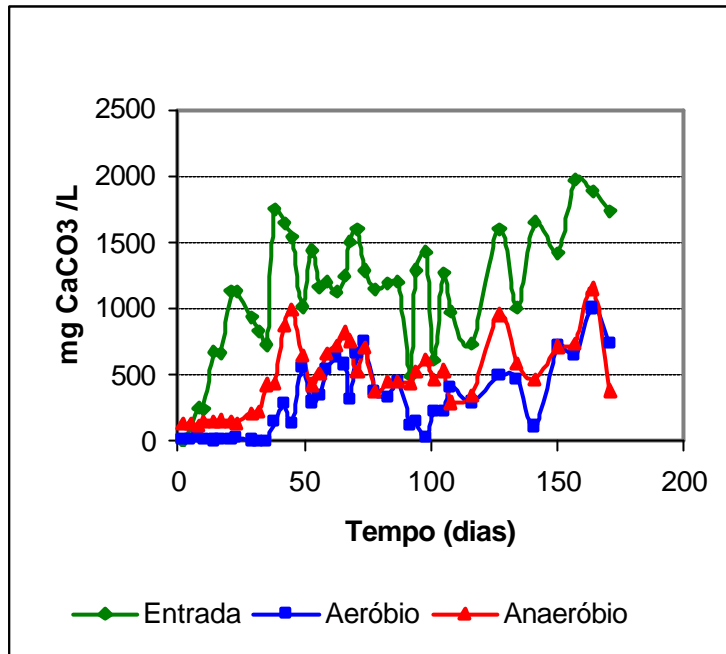


Figura 4.9 - Monitoramento da alcalinidade no sistema de reatores

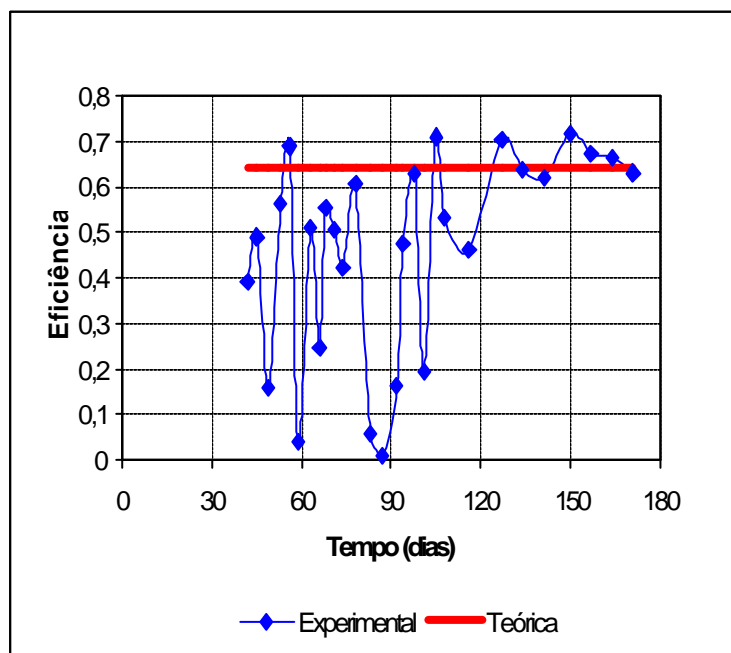


Figura 4.10 - Gráfico comparativo entre a eficiência teórica e experimental (R=1,8)

4.3. ENSAIO CINÉTICO DE DESNITRIFICAÇÃO

Ao observar o baixo consumo de nitrato no reator anaeróbio, optou-se por realizar um ensaio cinético em batelada, a fim de demonstrar a capacidade desnitrificante do lodo deste reator. Na Figura 4.12 podemos observar concentrações iniciais de N-NO_2^- de 14,4 e 8,6 mg/L originários do volume de lodo utilizado no inoculo.

Foi verificado que no reator alimentado com matéria orgânica natural, em um período de 3 horas, 31,56 mg de N-NO_3^- foram consumidos (Figura 4.11) acompanhados da produção de 15,23 mg de N-NO_2^- (Figura 4.12). O experimento demonstrou que o lodo contém microrganismos desnitrificantes. É importante salientar que aproximadamente 50% do nitrato foi convertido a nitrito, sugerindo uma inibição parcial da reação da desnitrificação. Tal inibição pode ter sido ocasionada pela presença de O_2 dissolvido no meio, já que os experimentos foram realizados em reatores abertos com agitação moderada, outra hipótese pode ser a presença de altas concentrações de NH_4^+ na água residuária natural.

A velocidade específica média de desnitrificação era de $0,23 \text{ d}^{-1}$ durante as 3 primeiras horas do experimento, sendo este valor próximo aos encontrados por diversos autores (Metcalf & Eddy, 1991; WPCF, 1983, Dinçer e Kargi, 2000).

Já no ensaio realizado com água residuária sintética as concentrações de N-NO_3^- e N-NO_2^- mantiveram-se praticamente constante ao final do período de 9 horas (Figuras 4.11 e 4.12). Isto demonstra que o lodo estava adaptado ao efluente natural.

A DQO foi consumida em ambos os ensaios (Figura 4.13), sendo que utilizando água residuária natural, tal consumo foi acompanhado de uma desnitrificação incompleta do N-NO_3^- , como discutido anteriormente. Ao utilizar água residuária sintética, o consumo de DQO sugere apenas crescimento heterotrófico (Figura 4.12).

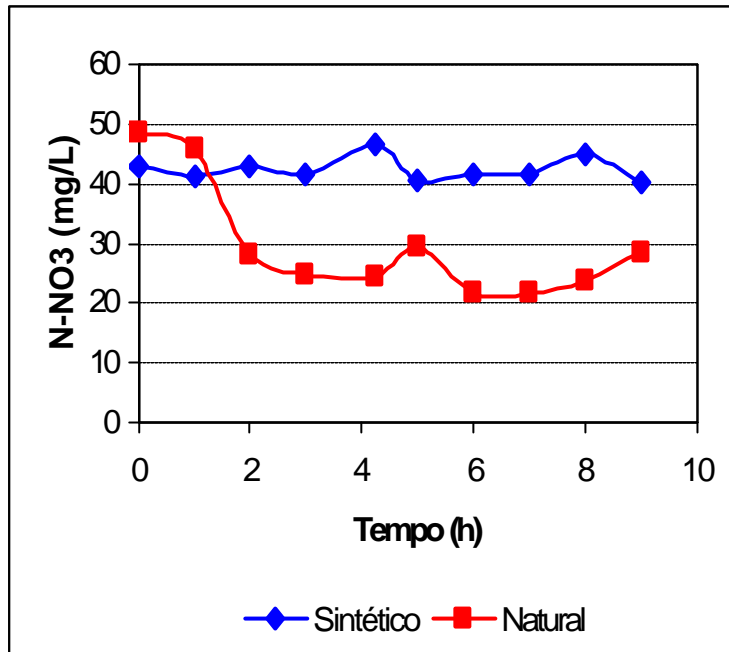


Figura 4.11 - Acompanhamento da concentração de N-NO_3^-

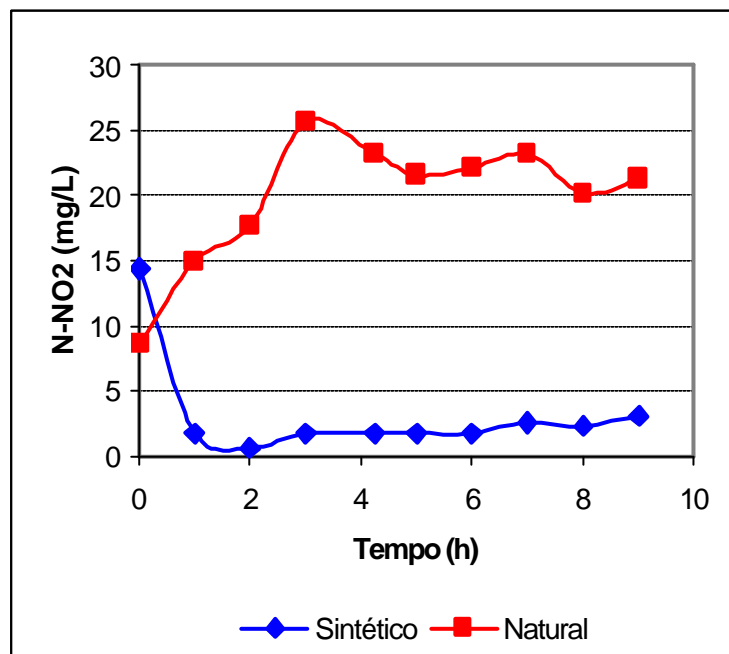


Figura 4.12 - Acompanhamento da concentração de N-NO_2^-

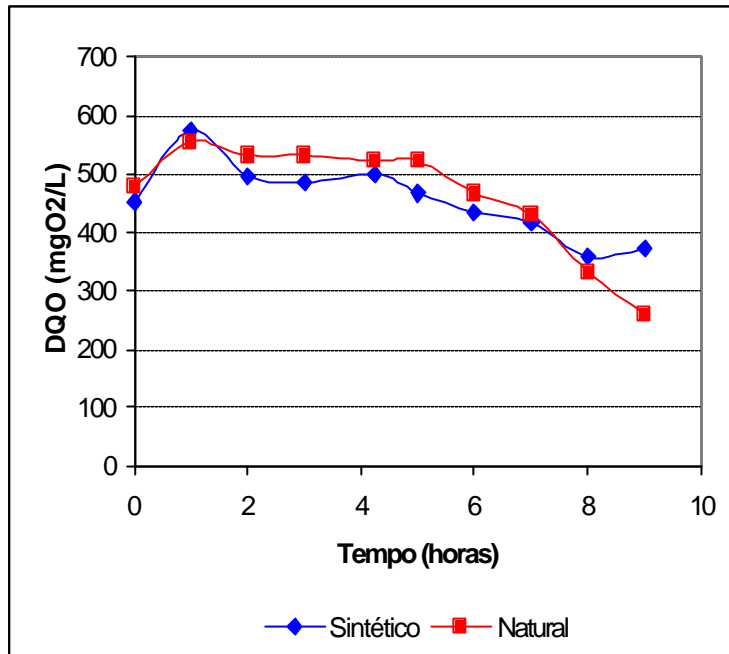


Figura 4.13 - Acompanhamento da DQO

4.4. APLICAÇÃO DO BALANÇO ELEMENTAR NOS REATORES

Aplicou-se a teoria do balanço elementar para cada um dos reatores, utilizando-se os resultados obtidos operando-se os mesmos com água residuária sintética. Os balanços foram baseados no final da etapa de partida, quando os mesmos encontravam-se em estado estacionário.

Já para o balanço no sistema de reatores conectados, foram utilizados os resultados obtidos ao final da operação destes alimentados com água residuária oriunda da saída da primeira lagoa da ETE.

4.4.1. Reator de Nitrificação

4.4.1.1 Estimativa das velocidades e parâmetros estequiométricos

Os dados referentes ao estado estacionário para o reator de nitrificação são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Dados utilizados para o balanço no estado estacionário do reator de nitrificação

Parâmetro	Valor
Q (L/dia)	0,4
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	150
NH ₄ ⁺ (mg/L)	192,9
P.M. NH ₄ ⁺ (mg/mmol)	18
N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	150
NO ₃ ⁻ (mg/L)	664,3
P.M. NO ₃ ⁻ (mg/mmol)	62
HCO ₃ ⁻ /N-NH ₄ ⁺ (mg/mg)	8,62
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	1293
P.M. HCO ₃ ⁻ (mg/C-mmol)	61
P.M. CH _{1,4} O _{0,4} N _{0,2} (mg/C-mmol)	22,6

Para o fator de multiplicação λ_N foi determinado o valor -23 , segundo a Equação 3.22 . O grau de redução para cada componente é dado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Graus de redução dos componentes utilizados no balanço de massa do reator de nitrificação – estimativa de f_5

Grau de Redução	Valor calculado
γ_2	-29
γ_3	-1
γ_4	-19

onde: $\phi_5 = \phi_{O_2}$; γ_2 : grau de redução do NO₃; γ_3 : grau de redução do HCO₃; γ_4 : grau de redução do NH₄

As velocidades (Equações 4.1 a 4.3) são determinadas a partir do balanço de massa para cada componente com base nos valores da Tabela 4.1. É importante salientar que o consumo de alcalinidade não foi medido. Optou-se por considerar que toda alcalinidade fornecida na alimentação do reator foi consumida, sendo a mesma fornecida na relação estequiométrica, baseando-se na reação global de nitrificação, conforme descrito na Equação 2.6. Para o componente nitrato, considerou-se no balanço somente a concentração de saída, já que este não era fornecido na alimentação do reator.

Para o componente amônio considerou-se somente a concentração na entrada do reator, já que no estado estacionário todo amônio era consumido no reator.

$$\phi_2 = Q \cdot [\text{NO}_3^-] \cdot \frac{\text{mmol NO}_3^-}{62\text{mg}} = -4,3 \text{ mmol / dia} \quad \text{Eq. 4.1}$$

$$\phi_3 = Q \cdot [\text{HCO}_3^-] \cdot \frac{C - \text{mmol HCO}_3^-}{61\text{mg}} = 8,5 \text{ C - mmol / dia} \quad \text{Eq. 4.2}$$

$$\phi_4 = Q \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot \frac{\text{mmol NH}_4^+}{18\text{mg}} = 4,3 \text{ mmol / dia} \quad \text{Eq. 4.3}$$

onde:

$[\text{NO}_3^-]$: concentração de nitrato na saída do reator (mg/L);

$[\text{HCO}_3^-]$: concentração de alcalinidade na entrada do reator (mg/L);

$[\text{NH}_4^+]$: concentração de amônio na entrada do reator (mg/L);

Q: vazão de alimentação no reator (L/ dia);

$\phi_2 = -\phi_{\text{NO}_3}$: velocidade de produção de nitrato no reator (mmol/dia);

$\phi_3 = \phi_{\text{HCO}_3}$: velocidade de consumo de alcalinidade no reator (C- mmol/dia);

$\phi_4 = \phi_{\text{NH}_4}$: velocidade de consumo de amônio no reator (mmol/dia).

De posse dos resultados acima foi estimado o consumo de oxigênio para conversão de amônio em nitrato e formação de biomassa a partir da Equação 4.23, desenvolvida no item 3.8.1:

$$\phi_5 = \frac{1}{4}(\phi_2\gamma_2 + \phi_3\gamma_3 + \phi_4\gamma_4) = 8,6 \text{ mmol / dia}$$

onde:

$\phi_5 = \phi_{\text{O}_2}$: velocidade de consumo de oxigênio no reator (mmol/dia).

A partir da estimativa do consumo de oxigênio e da medida das velocidades de nitrato, alcalinidade e amônio foi estimada a velocidade de produção de biomassa, cuja equação foi desenvolvida no item 3.8.1 (Equação 3.24).

A Tabela 4.3 apresenta o grau de redução para cada componente, calculados a partir dos fatores de multiplicação sugeridos por Roels (1983).

Tabela 4.3 – Grau de redução dos componentes utilizados no balanço de massa do reator de nitrificação – estimativa de f_1

Grau de Redução	Valor calculado
γ_1	4
γ_2	-9
γ_3	-1
γ_4	1
γ_5	-4

onde: $\phi_1 = -\phi_x$; γ_1 : grau de redução de biomassa γ_2 : grau de redução do NO_3 ; γ_3 : grau de redução do HCO_3 ; γ_4 : grau de redução do NH_4 ; γ_5 : grau de redução do O_2

$$\phi_1 = \frac{-\gamma_5\phi_5 - \phi_2\gamma_2 - \phi_3\gamma_3 - \phi_4\gamma_4}{\gamma_1} = -0,025 C - \text{mmol / dia}$$

onde:

$\phi_1 = -\phi_x$: velocidade de produção de células produzidas no reator (C-mmol/dia).

De posse dos resultados determinados experimentalmente e estimados calculou-se os coeficientes estequiométricos para o reator de nitrificação apresentados na Tabela 4.4 .

Tabela 4.4- Coeficientes estequiométricos – Reator de nitrificação

Coeficientes estequiométricos	Valor estimado		Valores teóricos*	
	(mg/mg)	(mmol/mmol)	(mg/mg)	(mmol/mmol)
Y_{NH_4X}	0,036	0,006**	0,026	0,004**
$Y_{NH_4NO_3}$	3,44	1,0	3,38	0,98
$Y_{O_2NH_4}$	0,28	0,50	0,31	0,55
Y_{O_2X}	0,011	0,0029**	0,008	0,0023**
Y_{N-NH_4X}	0,051	-----	0,033	-----
$Y_{N-NH_4N-NO_3}$	1,0	-----	0,98	-----
$Y_{O_2N-NH_4}$	0,22	-----	0,24	-----

*Metcalf & Eddy (1991); ** C-mmol/ mmol.

Observando-se a Tabela 4.4 podemos verificar que os coeficientes $Y_{NH_4NO_3}$ e $Y_{O_2NH_4}$ estimados a partir do balanço elementar apresentaram-se muito próximos dos valores de literatura. Já os coeficientes Y_{NH_4X} e Y_{O_2X} , tiveram valores em torno de 38% acima dos valores teóricos. Pequenas variações nos dados experimentais de maior dimensão numérica, podem ocasionar grandes variações nas estimativas de valores com menor ordem de grandeza, como neste caso a produção celular.

4.4.1.2 Influência do consumo de alcalinidade na estimativa da produção celular e consumo de oxigênio

Devido à ausência de dados experimentais referentes ao consumo de alcalinidade, determinou-se a influência desta variável nas demais estimadas. Para tal foi escolhida uma faixa de 8,6 a 6,8 mmol/dia, ou seja, um consumo variando entre 80 e 100% da concentração fornecida na razão estequiométrica.

A Figura 4.14 apresenta a variação da velocidade de consumo de oxigênio e respectivo erro (%) como uma função do consumo de alcalinidade. Podemos verificar que para este parâmetro o erro é inferior a 5%. Esta pequena variação no parâmetro estimado demonstrou que é válida a consideração que toda a alcalinidade fornecida na relação estequiométrica ($HCO_3^-/N-NH_4^+$) foi consumida.

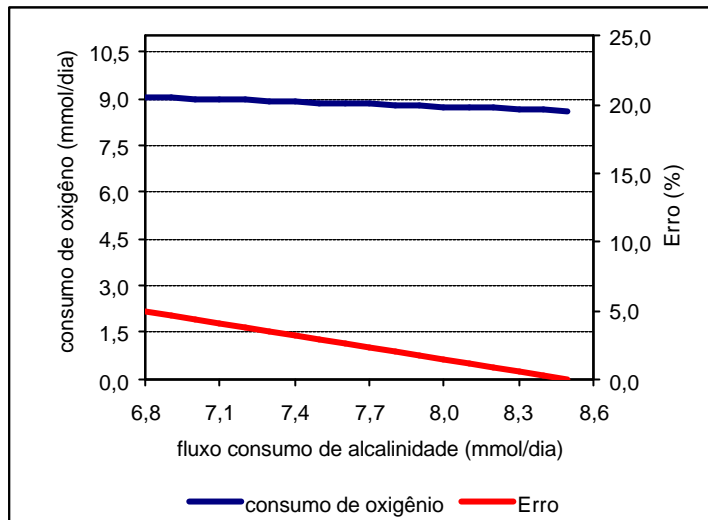


Figura 4.14 – Variação do consumo de oxigênio em função do consumo de alcalinidade

A produção celular apresenta grande sensibilidade com a variação dos consumos de alcalinidade e oxigênio. A grande variabilidade de ϕ_X pode ser explicada devido à baixa produção de biomassa neste tipo de reator, sendo assim, pequenas variações desta favorecem grandes erros percentuais. Desta forma, optou-se por graficar apenas os valores possíveis (Figura 4.15), tornando a produção celular uma variável discreta em função do consumo de alcalinidade.

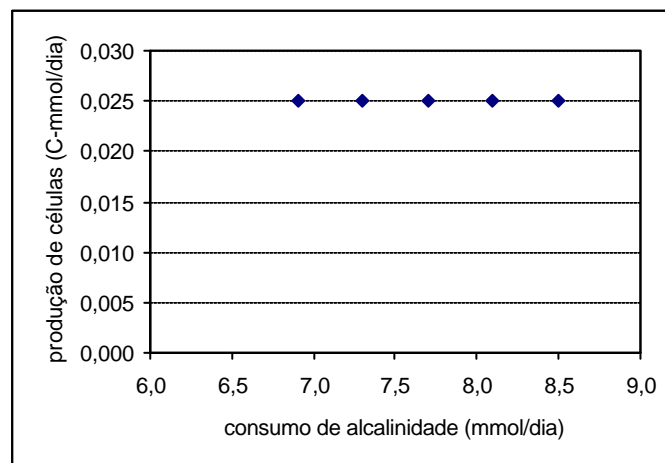


Figura 4.15 – Velocidade de produção celular em função do consumo de alcalinidade

4.4.1.3 Análise de sensibilidade dos parâmetros estequiométricos estimados em relação às variáveis medidas

A sensibilidade dos parâmetros estequiométricos estimados (Y_{NH_4X} , $Y_{O_2NH_4}$) foi avaliada a partir da variação das velocidades determinadas experimentalmente (ϕ_{NH_4} e ϕ_{NO_3}). As Figuras 4.16 a 4.19 apresentam a variação dos coeficientes estequiométricos em função das velocidades medidas experimentalmente com uma variação de $\pm 10\%$.

A baixa produção celular no reator de nitrificação tornou os parâmetros estequiométricos, dependentes desta variável, muito sensíveis a pequenos erros experimentais. Tal fato pode ser observado nas Figuras 4.16 e 4.18, onde os erros na estimativa de Y_{NH_4X} apresentam valores extremamente altos.

Já o coeficiente estequiométrico $Y_{O_2NH_4}$ apresentou desvios entre 30 e 50 % (Figuras 4.17 e 4.19), apresentando funções quadráticas crescentes e decrescentes com a variação das velocidades de consumo de amônio e produção de nitrato.

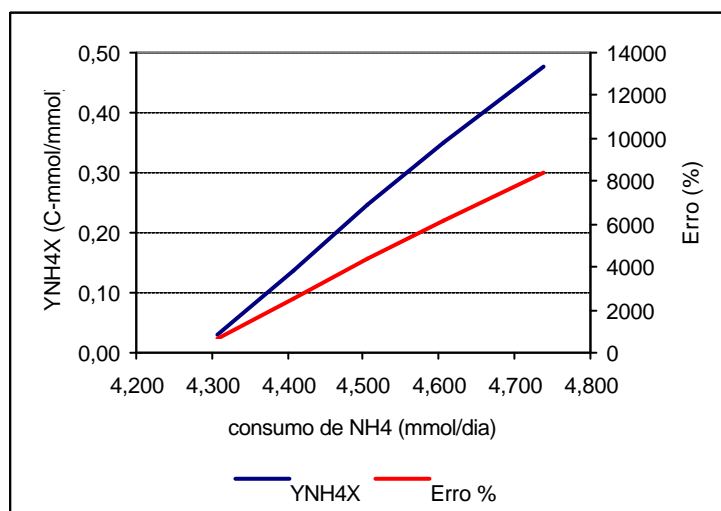


Figura 4.16 – Variação coeficiente estequiométrico Y_{NH_4X} em função do consumo de NH_4

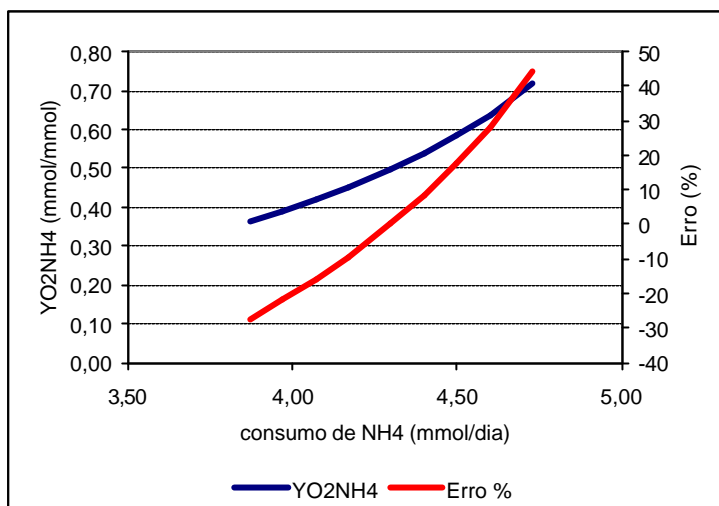


Figura 4.17 – Variação coeficiente estequiométrico $Y_{O_2NH_4}$ em função consumo de NH_4

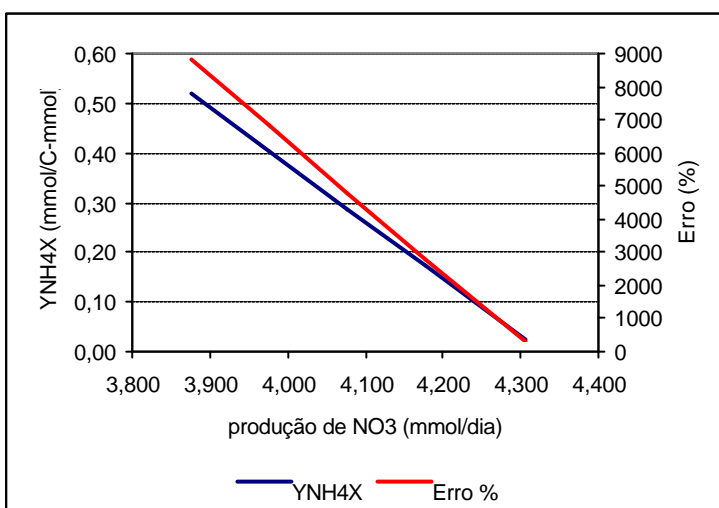


Figura 4.18 – Variação coeficiente estequiométrico Y_{NH_4X} em função da produção de NO_3

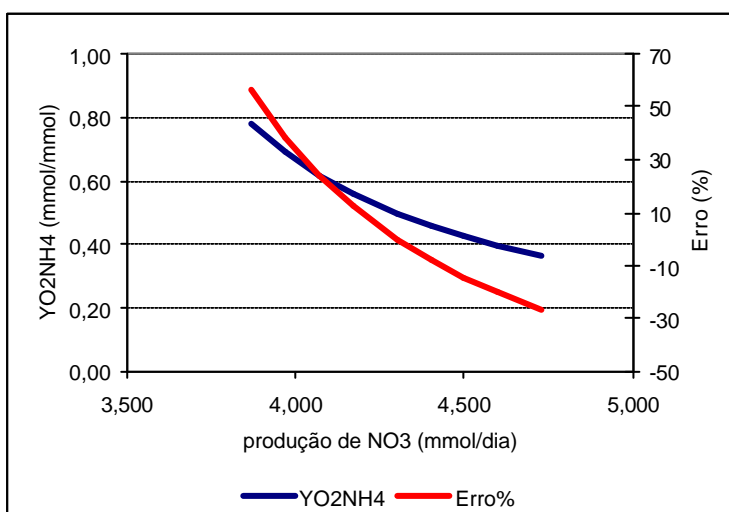


Figura 4.19 – Variação coeficiente estequiométrico $Y_{O_2NH_4}$ em função da produção de NO_3

4.4.2. Reator de Desnitrificação

4.4.2.1 Estimativa das velocidades e parâmetros estequiométricos

Os dados referentes ao estado estacionário para o reator de desnitrificação são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Dados utilizados para o balanço no estado estacionário do reator de desnitrificação

Parâmetro	Entrada	Saída
Q (L/dia)	0,7	0,7
N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	150	67,76
NO ₃ ⁻ (mg/L)	664,3	300,08
P.M. NO ₃ ⁻ (mg/mmol)	62	
DQO/N-NO ₃ ⁻ (mg/mg)	7,0	-----
DQO/C ₂ H ₄ O ₂ (mg/mg)	1,067	
P.M. CH ₂ O (mg/C-mmol)	30	
CH ₂ O (mg/L)	492,03	0,00
P.M. HCO ₃ ⁻ (mg/C-mmol)	61	
P.M. CH _{1,4} O _{0,4} N _{0,2} (mg/C-mmol)	22,6	
P.M. N ₂ (mg/mmol)	28	

As velocidades (Equações 4.4 e 4.5) são determinadas a partir do balanço de massa para cada componente com base nos valores da Tabela 4.5.

$$\phi_4 = Q \cdot \{ [\text{NO}_3^-]_{\text{ent}} - [\text{NO}_3^-]_{\text{sai}} \} \cdot \frac{\text{mmol NO}_3^-}{62\text{mg}} = 4,11 \text{ mmol / dia} \quad \text{Eq. 4.4}$$

$$\phi_3 = Q \cdot \{ [\text{CH}_2\text{O}]_{\text{ent}} - [\text{CH}_2\text{O}]_{\text{sai}} \} \cdot \frac{\text{C - mmol CH}_2\text{O}}{30\text{mg}} = 11,48 \text{ C - mmol / dia} \quad \text{Eq. 4.5}$$

onde:

$[\text{NO}_3^-]_i$: concentração de nitrato no reator (mg/L);

$[\text{CH}_2\text{O}]_i$: concentração de ácido acético no reator (mg/L);

Q: vazão de alimentação no reator (L/ dia);

i: ent, sai : entrada e saída, respectivamente;

$\phi_3 = \phi_{\text{CH}_2\text{O}}$: velocidade de consumo de ácido acético no reator (C-mmol/dia);

$\phi_4 = \phi_{\text{NO}_3}$: velocidade de consumo de nitrato no reator (mmol/dia).

Tendo-se os valores das velocidades de consumo de nitrato e ácido acético no reator estimou-se a velocidade de produção de alcalinidade no reator (Equação 3.42).

$$\phi_6 = \frac{6\phi_4 + (a_1 - 2b_1 - a_3 + 2b_3) \cdot \phi_3}{(-a_1 + 2b_1 - 5)} = -5,63 \text{ mmol / dia}$$

onde:

$\phi_6 = -\phi_{\text{HCO}_3}$: velocidade de produção de alcalinidade no reator (mmol/dia).

Em seguida, determinou-se a velocidade de produção de células no reator (Equação 3.43).

$$\phi_1 = \frac{(-4 - a_3 + 2b_3) \cdot \phi_3 + 6\phi_4 + \phi_6}{4 + a_1 - 2b_1} = -5,84 \text{ mmol / dia}$$

onde:

$\phi_1 = -\phi_X$: velocidade de produção de células no reator (mmol/dia).

Para a estimativa do nitrogênio gasoso (N_2) produzido no sistema, determinou-se o grau de redução para cada componente, utilizando para tal, os fatores de multiplicação recomendados por Roels (1983). A Equação 3.44 desenvolvida no item 3.8.2 apresenta a estimativa para a velocidade de produção de nitrogênio gasoso.

$$\phi_2 = \frac{1}{6}[(4 + a_1 - 2b_1 - 3c_1)\phi_1 + (4 + a_3 - 2b_3)\phi_3 - 9\phi_4 - \phi_6] = -1,47 \text{ mmol / dia}$$

onde:

$\phi_2 = -\phi_{N_2}$: velocidade de produção nitrogênio gasoso no reator (mmol/dia).

De posse dos resultados determinados experimentalmente e estimados calculou-se os coeficientes estequiométricos para o reator de desnitrificação apresentados na Tabela 4.6. Para o cálculo dos coeficientes estequiométricos teóricos construiu-se uma equação empírica para a remoção global de nitrogênio, utilizando acetato como fonte de carbono (Equação 4.6). Utilizou-se como base a Equação 2.12 (Metcalf & Eddy, 1991), a qual tem metanol como fonte de carbono orgânico.

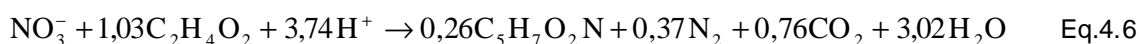


Tabela 4.6- Coeficientes estequiométricos – Reator de desnitrificação

Parâmetros estequiométricos	Valor estimado		Valor teórico*	
	(mg/mg)	(mmol/mmol)	(mg/mg)	(mmol/mmol)
Y_{NO_3X}	1,20	1,42**	0,095	0,052**
$Y_{NO_3N_2}$	0,19	0,36	0,17	0,37
Y_{CH_2OX}	0,72	0,51**	0,18	0,10**
$Y_{CH_2ON_2}$	0,12	0,13**	0,34	0,72 **
Y_{DQOX}	0,67	-----	0,17	-----
Y_{DQON_2}	0,11	-----	0,32	-----

*Metcalf & Eddy (1991); ** Componentes que contém carbono são expressos em C-mmol.

A partir dos dados demonstrados na Tabela 4.6 podemos observar que o coeficiente de conversão nitrato em nitrogênio gasoso apresentou-se próximo ao valor teórico, confirmando a existência do processo de desnitrificação ao final da etapa de partida do reator. Já os coeficientes estimados Y_{NO_3X} e Y_{CH_2OX} apresentaram valores superiores aos teóricos enquanto que $Y_{CH_2ON_2}$ apresentou valor inferior. Tal fato sugere

o consumo de carbono orgânico também para a produção de biomassa heterotrófica não desnitrificante.

4.4.2.2 Análise de sensibilidade dos parâmetros estequiométricos estimados em relação às variáveis medidas

A sensibilidade dos parâmetros estequiométricos estimados (Y_{NO_3X} , $Y_{NO_3N_2}$, Y_{CH_2OX}) foi avaliada a partir da variação das velocidades determinadas experimentalmente (ϕ_{NO_3} e ϕ_{CH_2O}). As Figuras 4.20 a 4.25 apresentam a variação dos coeficientes estequiométricos em função das velocidades medidas experimentalmente com uma variação de $\pm 10\%$.

Podemos observar que o parâmetro que apresentou maior sensibilidade frente as variáveis medidas foi o coeficiente estequiométrico Y_{NO_3X} (Figuras 4.20 e 4.23), com erros máximos em torno de 20%. Para este coeficiente o desvio estimado demonstrou ser diretamente proporcional ao consumo de acetato e inversamente proporcional ao consumo de nitrato.

Os coeficientes estequiométricos $Y_{NO_3N_2}$ e Y_{CH_2OX} apresentaram erros de estimativa máximos em torno de 10% com a variação das velocidades ϕ_{NO_3} e ϕ_{CH_2O} (Figuras 4.21, 4.22, 4.24 e 4.25).

O parâmetro $Y_{NO_3N_2}$ demonstrou uma variação linear crescente com ϕ_{NO_3} , ou seja, a estimativa da velocidade de produção de N_2 é diretamente proporcional à velocidade de consumo de nitrato (Figura 4.21). O consumo de acetato exerceu uma influência decrescente nos erros de estimativa de $Y_{NO_3N_2}$, demonstrando que a estimativa de produção de nitrogênio gasoso é inversamente proporcional ao consumo de acetato (Figura 4.23).

O coeficiente Y_{CH_2OX} (Figuras 4.22 e 4.25) apresentou comportamento inverso ao coeficiente $Y_{NO_3N_2}$, sugerindo que a estimativa da produção celular aumenta com o consumo de CH_2O e diminui com o consumo de NO_3^- .

Desta forma, podemos dizer que, a aplicação de relações DQO/NO_3^- muito superiores à estequiométrica, favorecerá o consumo de carbono orgânico na formação de biomassa heterotrófica em detrimento da reação de desnitrificação.

Podemos verificar, ainda, que o consumo de nitrato exerce maior influência em todos os parâmetros, já que seus valores são aproximadamente a metade dos valores de consumo de acetato, para a mesma faixa de erro %. Isto se deve ao maior grau de redução do componente NO_3^- utilizado na estimativa da produção celular (ϕ_X) e nitrogênio gasoso (ϕ_{N_2}).

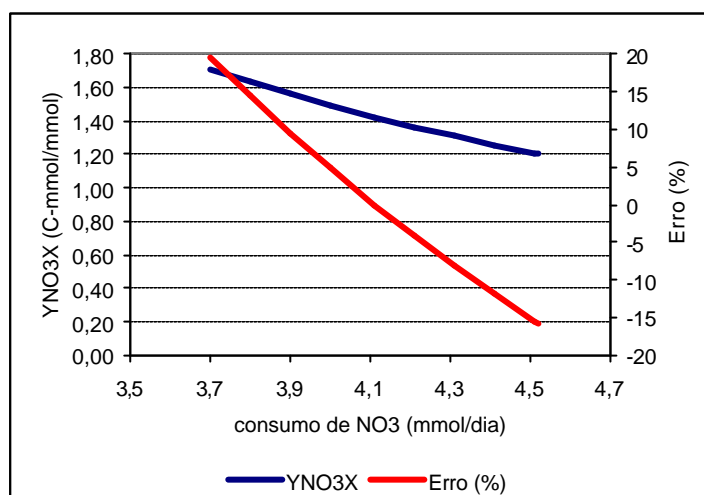


Figura 4.20 – Variação coeficiente estequiométrico $Y_{\text{NO}_3\text{X}}$ em função do consumo de NO_3

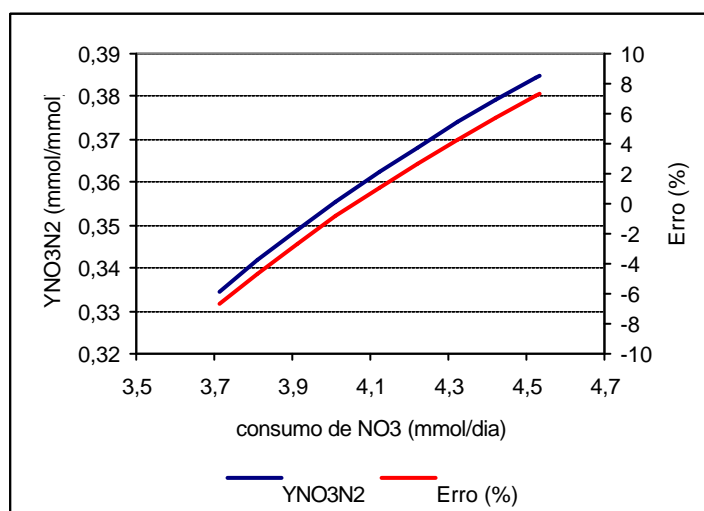


Figura 4.21 – Variação coeficiente estequiométrico $Y_{\text{NO}_3\text{N}_2}$ em função do consumo de NO_3

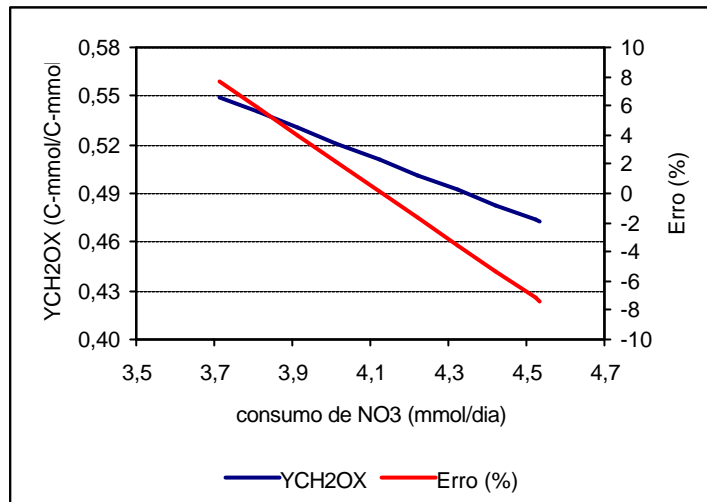


Figura 4.22 – Variação coeficiente estequiométrico $Y_{\text{CH}_2\text{OX}}$ em função do consumo de NO_3

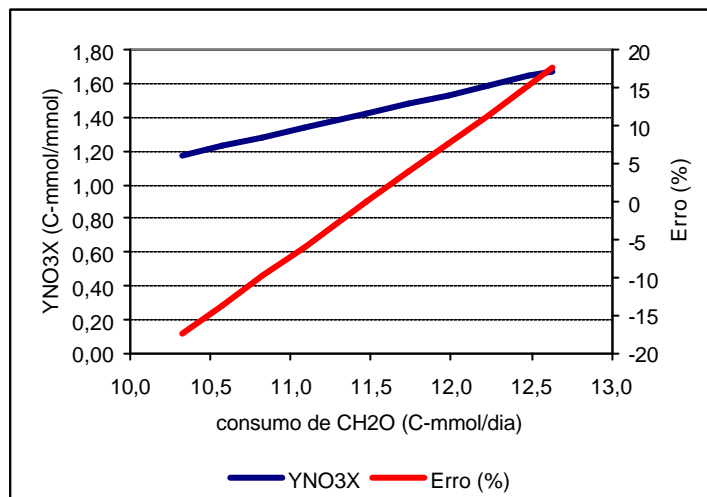


Figura 4.23 – Variação coeficiente estequiométrico $Y_{\text{NO}_3\text{X}}$ em função do consumo de CH_2O

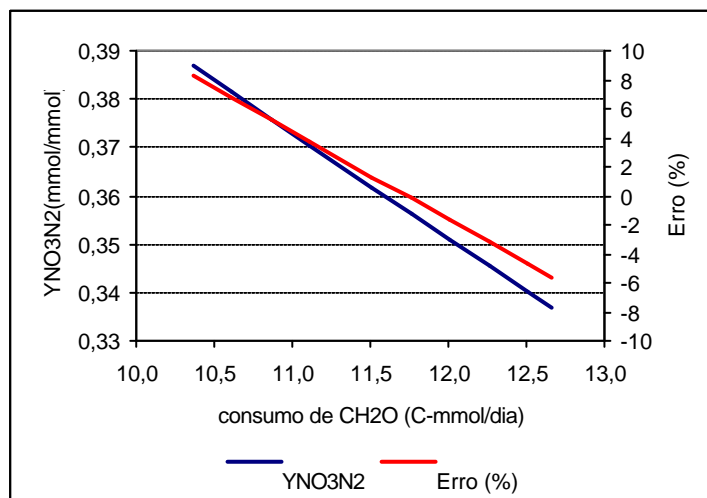


Figura 4.24 – Variação coeficiente estequiométrico $Y_{\text{NO}_3\text{N}_2}$ em função do consumo de CH_2O

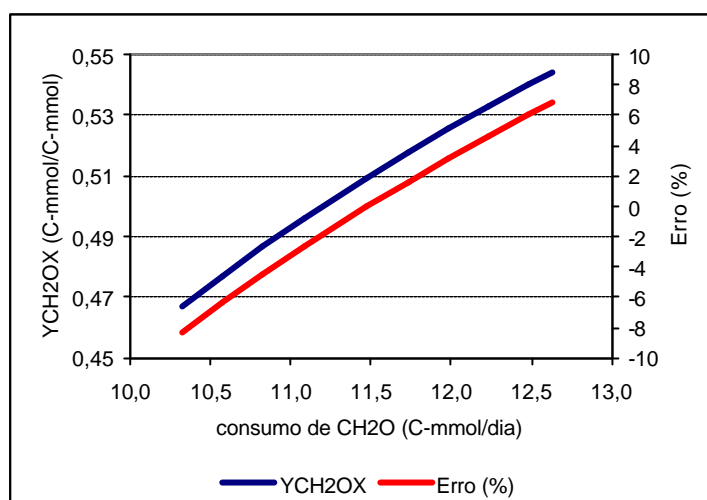


Figura 4.25 – Variação coeficiente estequiométrico Y_{CH_2OX} em função do consumo de CH_2O

4.4.3. Sistema de Reatores

4.4.3.1. Sistema de reatores – modelo macroscópico da nitrificação

4.4.3.1.1 Estimativa das velocidades e parâmetros estequiométricos

Os dados referentes ao estado estacionário para o reator de nitrificação são apresentados na Tabela 4.7. Os valores experimentais utilizados foram determinados a partir da média dos últimos cinquenta dias. Para este estudo foram considerados os dados de entrada (saída do reator de desnitrificação) e saída do reator de nitrificação.

Tabela 4.7 – Dados utilizados para o balanço no estado estacionário do reator de nitrificação (sistema)

Parâmetro	Valor	
	entrada	saída
Q + RQ (L/dia)	1,344	
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	28,55	0,00
N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	30,49	53,50
N-NO ₂ ⁻ (mg/L)	6,12	1,98
Alcalinidade mgCaCO ₃ /L	716,35	596,24
DQO (mg/L)	95,35	50,92
Relação HCO ₃ ⁻ /CaCO ₃ (mmol/mmol)	0,610	

Relação CH ₂ O/DQO (mmol/mmol)	0,469
Relação NH ₄ ⁺ /N-NH ₄ ⁺ (mmol/mmol)	1,285
Relação NO ₃ ⁻ /N-NO ₃ ⁻ (mmol/mmol)	4,428
Relação NO ₂ ⁻ /N-NO ₂ ⁻ (mmol/mmol)	3,286

As velocidades (Equações 4.25 a 4.29) são determinadas a partir do balanço de massa considerando-se reator de nitrificação como um modelo macroscópico em separado, baseando-se na Tabela 4.7.

$$\phi_2 = (Q + RQ) \cdot \text{relação} \frac{\text{NO}_3^-}{\text{N} - \text{NO}_3^-} \cdot \{ [\text{N} - \text{NO}_3^-]_{\text{ent}} - [\text{N} - \text{NO}_3^-]_{\text{sai}} \} \cdot \frac{\text{mmol NO}_3^-}{62\text{mg}} = -2,21 \text{ mmol / dia} \quad \text{Eq. 4.25}$$

$$\phi_5 = (Q + RQ) \cdot \text{relação} \frac{\text{NO}_2^-}{\text{N} - \text{NO}_2^-} \cdot \{ [\text{N} - \text{NO}_2^-]_{\text{ent}} - [\text{N} - \text{NO}_2^-]_{\text{sai}} \} \cdot \frac{\text{mmol NO}_2^-}{46\text{mg}} = 0,40 \text{ mmol / dia} \quad \text{Eq. 4.26}$$

$$\phi_8 = (Q + RQ) \cdot \text{fator} \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CaCO}_3} \cdot \{ [\text{CaCO}_3]_{\text{ent}} - [\text{CaCO}_3]_{\text{sai}} \} \cdot \frac{\text{mmol HCO}_3^-}{61\text{mg}} = 1,61 \text{ mmol / dia} \quad \text{Eq. 4.27}$$

$$\phi_9 = (Q + RQ) \cdot \text{fator} \frac{\text{CH}_2\text{O}}{\text{DQO}} \cdot \{ [\text{DQO}]_{\text{ent}} - [\text{DQO}]_{\text{sai}} \} \cdot \frac{\text{mmol CH}_2\text{O}}{30\text{mg}} = 0,93 \text{ mmol / dia} \quad \text{Eq. 4.28}$$

$$\phi_{10} = (Q + RQ) \cdot \text{relação} \frac{\text{NH}_4^+}{\text{N} - \text{NH}_4^+} \cdot \{ [\text{NH}_4^+]_{\text{ent}} - [\text{NH}_4^+]_{\text{sai}} \} \cdot \frac{\text{mmol NH}_4^+}{18\text{mg}} = 2,73 \text{ mmol / dia} \quad \text{Eq. 4.29}$$

onde:

[NO₃⁻]_i : concentração de nitrato (mg/L);

[NO₂⁻]_i : concentração de nitrito (mg/L);

[NH₄⁺]_i : concentração de amônio (mg/L);

[CaCO₃]_i : alcalinidade em carbonato de cálcio (mg/L)

[DQO]_i : demanda química de oxigênio (mg/L);

Q: vazão de alimentação no reator (L/ dia);

i: ent, sai : entrada e saída, respectivamente.

As Tabelas 4.8 e 4.9 apresentam os graus de redução utilizados para a estimativa da produção de N₂ e células, respectivamente.

**Tabela 4.8 – Grau de redução para o balanço no sistema de reatores (nitrificação)–
estimativa de f_7**

Grau de Redução	Valor calculado
γ_2	-29
γ_5	-27
γ_7	-4
γ_8	-1
γ_9	4
γ_{10}	-19

onde: $\phi_7 = \phi_{O_2}$; γ_2 : grau de redução do NO_3 ; γ_5 : grau de redução do NO_2 ; γ_7 : grau de redução do O_2 ; γ_8 : grau de redução do HCO_3 ; γ_9 : grau de redução do CH_2O ; γ_{10} : grau de redução do NH_4

**Tabela 4.9 – Grau de redução para o balanço no sistema de reatores (nitrificação) –
estimativa de f_1**

Grau de Redução	Valor calculado
γ_1	4
γ_2	-9
γ_5	-7
γ_7	-4
γ_8	-1
γ_9	4
γ_{10}	1

onde: $\phi_1 = -\phi_x$; γ_1 : grau de redução da biomassa; γ_2 : grau de redução do NO_3 ; γ_5 : grau de redução do NO_2 ; γ_7 : grau de redução do O_2 ; γ_8 : grau de redução do HCO_3 ; γ_9 : grau de redução do CH_2O ; γ_{10} : grau de redução do NH_4

De posse dos resultados acima foi estimado o consumo de oxigênio para conversão de amônio em nitrato e formação de biomassa a partir da Equação 3.63.

$$\phi_7 = -\frac{1}{\gamma_7}(\phi_2\gamma_2 + \phi_5\gamma_5 + \phi_8\gamma_8 + \phi_9\gamma_9 + \phi_{10}\gamma_{10}) = 0,88 \text{ mmol/dia}$$

onde: $\phi_2 = -\phi_{NO_3}$; $\phi_5 = \phi_{NO_2}$; $\phi_7 = \phi_{O_2}$; $\phi_8 = \phi_{HCO_3}$; $\phi_9 = \phi_{CH_2O}$; $\phi_{10} = \phi_{NH_4}$.

Tendo-se a estimativa do consumo de O₂, determinou-se a produção de células (Equação 3.64).

$$\phi_1 = -\frac{1}{\gamma_1}(\phi_2\gamma_2 + \phi_5\gamma_5 + \phi_7\gamma_7 + \phi_8\gamma_8 + \phi_9\gamma_9 + \phi_{10}\gamma_{10}) = -4,60 \text{ mmol/dia}$$

onde: $\phi_1 = -\phi_X$; $\phi_2 = -\phi_{NO_3}$; $\phi_5 = \phi_{NO_2}$; $\phi_7 = \phi_{O_2}$; $\phi_8 = \phi_{HCO_3}$; $\phi_9 = \phi_{CH_2O}$; $\phi_{10} = \phi_{NH_4}$.

De posse dos resultados determinados experimentalmente e estimados calculou-se os coeficientes estequiométricos para o reator de nitrificação utilizado no sistema cujos valores são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Coeficientes estequiométricos – Reator de nitrificação (sistema)

Coeficientes estequiométricos	Valor estimado		Valores teóricos*	
	(mg/mg)	(mmol/mmol)	(mg/mg)	(mmol/mmol)
Y_{NH_4X}	10,55	1,68**	0,026	0,004**
$Y_{NH_4NO_3}$	2,79	0,81	3,38	0,98
$Y_{O_2NH_4}$	1,74	3,10	0,31	0,55
Y_{O_2X}	18,47	5,23**	0,008	0,0023**
Y_{N-NH_4X}	13,56	-----	0,033	-----
$Y_{N-NH_4N-NO_3}$	0,81	-----	0,98	-----
$Y_{O_2N-NH_4}$	2,23	-----	0,24	-----

*Metcalf & Eddy (1991); ** C-mmol/ mmol.

Observando-se a Tabela 4.10 podemos verificar que o reator de nitrificação apresentou coeficiente de conversão amônio em nitrato muito próximo do teórico (82,5%). Já os coeficientes Y_{NH_4X} e Y_{O_2X} apresentaram valores muito superiores aos teóricos. Tal fato pode ser explicado pela alta produção de biomassa, provavelmente heterotrófica, devido consumo de carbono orgânico neste reator (0,93 mmol/dia). Tal fato não foi observado durante a partida do reator, onde a produção celular era de 0,025 C-mmol/dia.

O coeficiente $Y_{O_2NH_4}$ determinado foi superior ao teórico. Isto se deve ao valor da estimativa do consumo de oxigênio (0,88 mmol/dia) ter sido inferior ao esperado, já que durante a partida do reator este consumo era de 8,6 mmol/dia. O consumo de nitrito neste reator exerceu uma grande influência na redução do consumo de oxigênio. Sendo o NO_2^- um componente intermediário na reação de nitrificação, o requerimento de oxigênio para a formação de nitrato acaba sendo inferior àquele para a formação de nitrato a partir de amônio.

4.4.3.1.2 Análise de sensibilidade dos parâmetros estequiométricos estimados em relação às variáveis medidas

A sensibilidade dos parâmetros estequiométricos estimados (Y_{NH_4X} , $Y_{O_2NH_4}$) foi avaliada a partir da variação das velocidades determinadas experimentalmente (ϕ_{NH_4} e ϕ_{NO_3}). As Figuras 4.26 a 4.29 apresentam a variação dos coeficientes estequiométricos em função das velocidades medidas experimentalmente com uma variação de $\pm 10\%$.

Observando-se as Figuras 4.26 e 4.28 podemos verificar que o coeficiente Y_{NH_4X} apresentou erros máximos de estimativa em torno de 10% pela variação do consumo de amônio e produção de nitrato, considerando-se valores aceitáveis. Tal fato deve-se à alta produção celular, tornando este parâmetro mais robusto frente às variáveis avaliadas.

O coeficiente $Y_{O_2NH_4}$ demonstrou grande sensibilidade em relação as variáveis ϕ_{NH_4} e ϕ_{NO_3} (Figuras 4.27 e 4.29). Isto se deve à grande influência destes parâmetros na estimativa do consumo de O_2 , sendo este um valor pequeno.

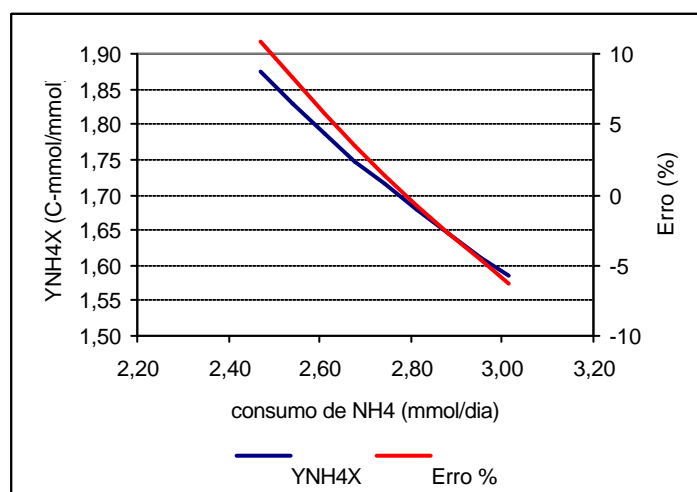


Figura 4.26 – Variação coeficiente estequiométrico Y_{NH_4X} em função do consumo de amônio

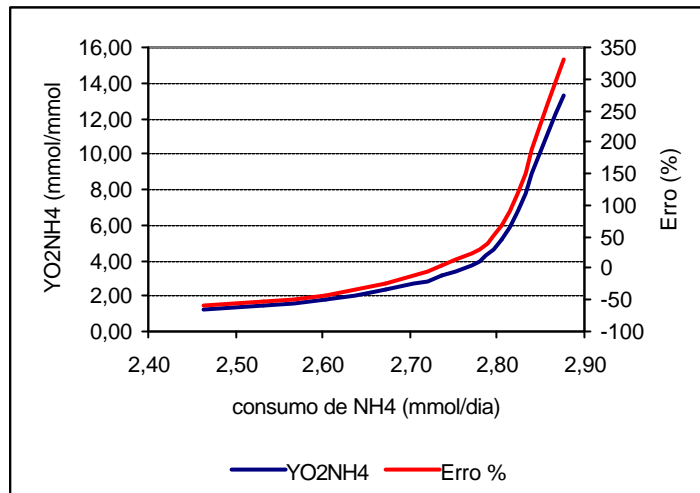


Figura 4.27 – Variação coeficiente estequiométrico $Y_{O_2NH_4}$ em função consumo de amônio

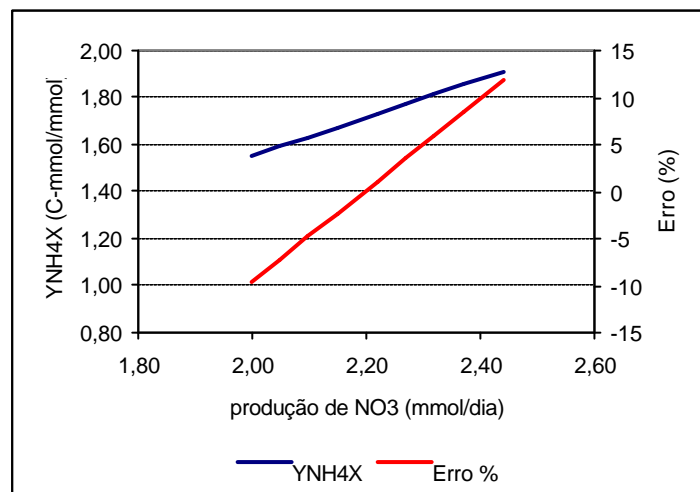


Figura 4.28 – Variação coeficiente estequiométrico Y_{NH_4X} em função da produção de NO_3

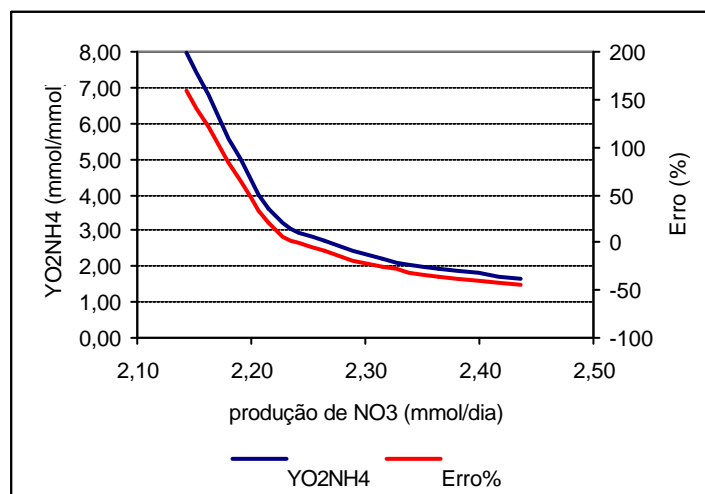


Figura 4.29 – Variação coeficiente estequiométrico $Y_{O_2NH_4}$ em função da produção de NO_3

4.4.3.2. Sistema de reatores – modelo macroscópico da desnitrificação

4.4.3.2.1 Estimativa das velocidades e parâmetros estequiométricos

Os dados referentes ao estado estacionário para o reator de desnitrificação são apresentados na Tabela 4.11. Os valores experimentais utilizados foram determinados a partir da média dos últimos cinquenta dias. Para este estudo foram considerados os dados de entrada e saída do reator de desnitrificação.

Tabela 4.11 – Dados utilizados para o balanço no estado estacionário do reator de desnitrificação (sistema)

Parâmetro	Valor		
	entrada	reciclo	saída
Q (L/dia)	0,48	----	1,344
R	-----	1,8	
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	158,28	0,00	28,55
N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	0	53,50	30,49
N-NO ₂ ⁻ (mg/L)	0	1,98	6,12
Alcalinidade mgCaCO ₃ /L	1610,48	596,24	716,35
DQO (mg/L)	362,13	50,92	95,35
Relação HCO ₃ ⁻ /CaCO ₃ (mmol/mmol)	0,610		
Relação CH ₂ O/DQO (mmol/mmol)	0,469		
Relação NH ₄ ⁺ /N-NH ₄ ⁺ (mmol/mmol)	1,285		
Relação NO ₃ ⁻ /N-NO ₃ ⁻ (mmol/mmol)	4,428		
Relação NO ₂ ⁻ /N-NO ₂ ⁻ (mmol/mmol)	3,286		

As velocidades (Equações 4.30 a 4.34) são determinadas a partir do balanço de massa considerando-se reator de nitrificação como um modelo macroscópico em separado, baseando-se na Tabela 4.11.

Eq. 4.30

$$\phi_2 = Q \cdot \text{relação} \frac{\text{NO}_3^-}{\text{N} - \text{NO}_3^-} \cdot \left\{ [\text{N} - \text{NO}_3^-]_{\text{ent}} + R[\text{N} - \text{NO}_3^-]_{\text{R}} - (1+R)[\text{N} - \text{NO}_3^-]_{\text{sai}} \right\} \cdot \frac{\text{mmol NO}_3^-}{62\text{mg}} = 0,37 \text{ mmol/dia}$$

Eq. 4.31

$$\phi_5 = Q \cdot \text{relação} \frac{\text{NO}_2^-}{\text{N} - \text{NO}_2^-} \cdot \left\{ [\text{NO}_2^-]_{\text{ent}} + R[\text{NO}_2^-]_{\text{R}} - (1+R)[\text{NO}_2^-]_{\text{sai}} \right\} \cdot \frac{\text{mmol NO}_2^-}{46\text{mg}} = -0,46 \text{ mmol/dia}$$

Eq. 4.32

$$\phi_8 = Q \cdot \text{relação} \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CaCO}_3} \cdot \left\{ [\text{CaCO}_3]_{\text{ent}} + R[\text{CaCO}_3]_{\text{R}} - (1+R)[\text{CaCO}_3]_{\text{sai}} \right\} \cdot \frac{\text{mmol HCO}_3^-}{61\text{mg}} = 3,25 \text{ mmol/dia}$$

Eq. 4.33

$$\phi_9 = Q \cdot \text{fator} \frac{\text{CH}_2\text{O}}{\text{DQO}} \cdot \left\{ [\text{DQO}]_{\text{ent}} + R[\text{DQO}]_{\text{R}} - (1+R)[\text{DQO}]_{\text{sai}} \right\} \cdot \frac{\text{mmol CH}_2\text{O}}{30\text{mg}} = 1,40 \text{ C - mmol/dia}$$

Eq. 4.34

$$\phi_{10} = Q \cdot \text{relação} \frac{\text{NH}_4^+}{\text{N} - \text{NH}_4^+} \cdot \left\{ [\text{NH}_4^+]_{\text{ent}} + R[\text{NH}_4^+]_{\text{R}} - (1+R)[\text{NH}_4^+]_{\text{sai}} \right\} \cdot \frac{\text{mmol NH}_4^+}{18\text{mg}} = 2,68 \text{ mmol/dia}$$

onde:

$[\text{NO}_3^-]_i$: concentração de nitrato (mg/L);

$[\text{NO}_2^-]_i$: concentração de nitrito (mg/L);

$[\text{NH}_4^+]_i$: concentração de amônio (mg/L);

$[\text{CaCO}_3]_i$: alcalinidade em carbonato de cálcio (mg/L)

$[\text{DQO}]_i$: demanda química de oxigênio (mg/L);

Q: vazão de alimentação no reator (L/ dia);

i: ent, R, sai : entrada, reciclo e saída, respectivamente.

As Tabelas 4.12 e 4.13 apresentam os graus de redução utilizados para a estimativa da produção de N_2 e células, respectivamente.

**Tabela 4.12 – Grau de redução para o balanço no sistema de reatores (desnitrificação)–
estimativa de f_1**

Grau de Redução	Valor calculado
γ_1	4,6
γ_2	-6
γ_5	-4
γ_8	-1
γ_9	4
γ_{10}	4

onde: $\phi_1 = -\phi_x$; γ_1 : grau de redução da biomassa; γ_2 : grau de redução do NO_3 ; γ_5 : grau de redução do NO_2 ; γ_8 : grau de redução do HCO_3 ; γ_9 : grau de redução do CH_2O ; γ_{10} : grau de redução do NH_4

**Tabela 4.13 – Grau de redução para o balanço no sistema de reatores (desnitrificação) –
estimativa de f_6**

Grau de Redução	Valor calculado
γ_1	4
γ_2	-9
γ_5	-7
γ_6	-6
γ_8	-1
γ_9	4
γ_{10}	1

onde: $\phi_6 = -\phi_{\text{N}_2}$; γ_1 : grau de redução da biomassa; γ_2 : grau de redução do NO_3 ; γ_5 : grau de redução do NO_2 ; γ_6 : grau de redução do N_2 ; γ_8 : grau de redução do HCO_3 ; γ_9 : grau de redução do CH_2O ; γ_{10} : grau de redução do NH_4

De posse dos resultados acima foi estimada a produção celular a partir da Equação 3.79.

$$\phi_1 = -\frac{1}{\gamma_1}(\phi_2\gamma_2 + \phi_5\gamma_5 + \phi_8\gamma_8 + \phi_9\gamma_9 + \phi_{10}\gamma_{10}) = -2,77 \text{ C -mmol/dia}$$

onde: $\phi_1 = -\phi_x$; $\phi_2 = -\phi_{\text{NO}_3}$; $\phi_5 = \phi_{\text{NO}_2}$; $\phi_8 = \phi_{\text{HCO}_3}$; $\phi_9 = \phi_{\text{CH}_2\text{O}}$; $\phi_{10} = \phi_{\text{NH}_4}$.

Tendo-se a estimativa da produção celular determinou-se a produção de nitrogênio gasoso a partir da Equação 3.80:

$$\phi_6 = -\frac{1}{\gamma_6} (\phi_1\gamma_1 + \phi_2\gamma_2 + \phi_5\gamma_5 + \phi_8\gamma_8 + \phi_9\gamma_9 + \phi_{10}\gamma_{10}) = -1,02 \text{ mmol/dia}$$

onde: $\phi_2 = -\phi_{\text{NO}_3}$; $\phi_5 = \phi_{\text{NO}_2}$; $\phi_6 = -\phi_{\text{N}_2}$; $\phi_8 = \phi_{\text{HCO}_3}$; $\phi_9 = \phi_{\text{CH}_2\text{O}}$; $\phi_{10} = \phi_{\text{NH}_4}$.

A partir dos resultados determinados experimentalmente e estimados calculou-se os coeficientes estequiométricos para o reator de desnitrificação apresentados na Tabela 4.14 .

Tabela 4.14- Coeficientes estequiométricos – Reator de desnitrificação (sistema)

Parâmetros estequiométricos	Valor estimado		Valor teórico*	
	(mg/mg)	(mmol/mmol)	(mg/mg)	(mmol/mmol)
$Y_{\text{NO}_3\text{X}}$	13,65	7,49**	0,095	0,052**
$Y_{\text{NO}_3\text{N}_2}$	1,25	2,76	0,17	0,37
$Y_{\text{CH}_2\text{OX}}$	3,50	1,98**	0,18	0,10**
$Y_{\text{CH}_2\text{ON}_2}$	0,32	0,73**	0,34	0,72 **
Y_{DQOX}	3,28	-----	0,17	-----
Y_{DQON_2}	0,30	-----	0,32	-----

*Metcalf & Eddy (1991); ** Componentes que contém carbono são expressos em C-mmol.

Observando-se a Tabela 4.14 podemos verificar que os coeficientes $Y_{\text{NO}_3\text{X}}$, $Y_{\text{NO}_3\text{N}_2}$ e $Y_{\text{CH}_2\text{OX}}$ estimados apresentaram-se significativamente superiores aos teóricos. Tal fato deve-se ao baixo consumo de nitrato (0,37 mol/dia) e carbono orgânico (1,40 C-mmol/dia) quando comparado ao final do período de partida deste reator, onde a desnitrificação era de 81 %. De acordo com Hoa *et al.* (2003), a alta produção de biomassa sugere o acúmulo de polímeros, principalmente carboidratos, no crescimento endógeno.

A estimativa da produção de N_2 (1,02 mmol/dia) apresentou-se próxima à estimativa do período de partida do reator (1,47 mmol/dia), sugerindo uma outra rota para a produção de nitrogênio gasoso. Foi verificado, ainda, consumo de amônio e produção de nitrito relativamente altos. Desta forma, conforme discutido no item 4.2, um processo de oxidação anaeróbica de amônio pode explicar tais observações.

4.4.3.2.2 Análise de sensibilidade dos parâmetros estequiométricos estimados em relação às variáveis medidas

A sensibilidade dos parâmetros estequiométricos estimados (Y_{NO_3X} , $Y_{NO_3N_2}$, Y_{CH_2OX}) foi avaliada a partir da variação das velocidades determinadas experimentalmente (ϕ_{NO_3} e ϕ_{CH_2O}). As Figuras 4.30 a 4.35 apresentam a variação dos coeficientes estequiométricos em função das velocidades medidas experimentalmente com uma variação de $\pm 10\%$.

Podemos verificar similaridade entre a influência da velocidade de consumo de nitrato nos coeficientes Y_{NO_3X} e $Y_{NO_3N_2}$ (Figuras 4.30 e 4.31) e a velocidade de consumo de carbono orgânico no coeficiente Y_{CH_2OX} (Figura 4.35) quando comparados à etapa de partida do reator. Os erros de estimativas não ultrapassaram os 10%.

Já as variações do coeficiente Y_{CH_2OX} com o consumo de nitrato (Figura 4.32) e Y_{NO_3X} e $Y_{NO_3N_2}$ com o consumo de CH_2O (Figuras 4.33 e 4.34) demonstraram-se significativamente inferiores às apresentadas na etapa de partida do reator. Os erros de estimativa para estes casos ficaram abaixo de 5% chegando a valores em torno de 1,5% (Figuras 4.32 e 4.34). A maior robustez destes coeficientes frente a estas variáveis pode ser explicada pelos baixos consumos de NO_3 e CH_2O e a inclusão de consumo de NO_2 e NH_4 na estimativa da produção de N_2 e células.

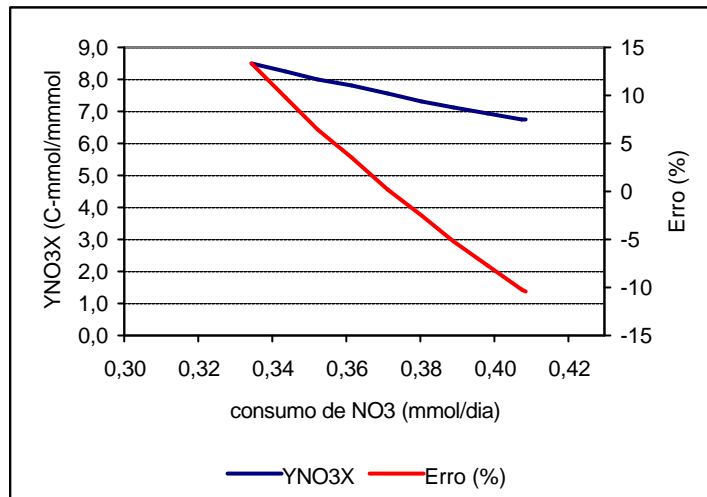


Figura 4.30 – Variação coeficiente estequiométrico $Y_{\text{NO}_3\text{X}}$ em função do consumo de NO_3

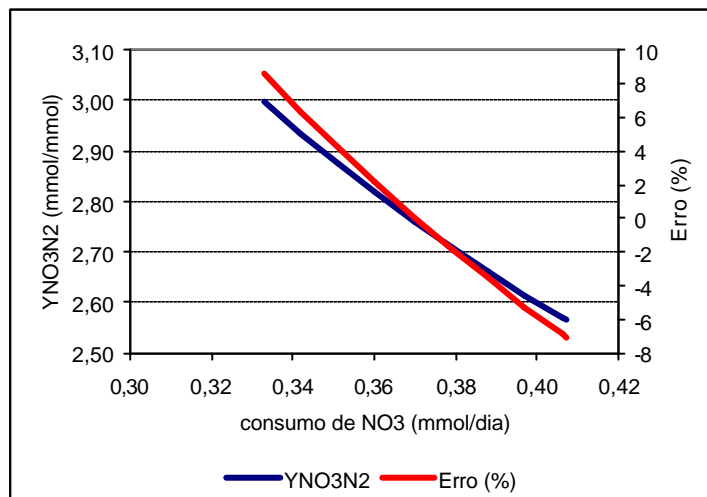


Figura 4.31 – Variação coeficiente estequiométrico $Y_{\text{NO}_3\text{N}_2}$ em função do consumo de NO_3

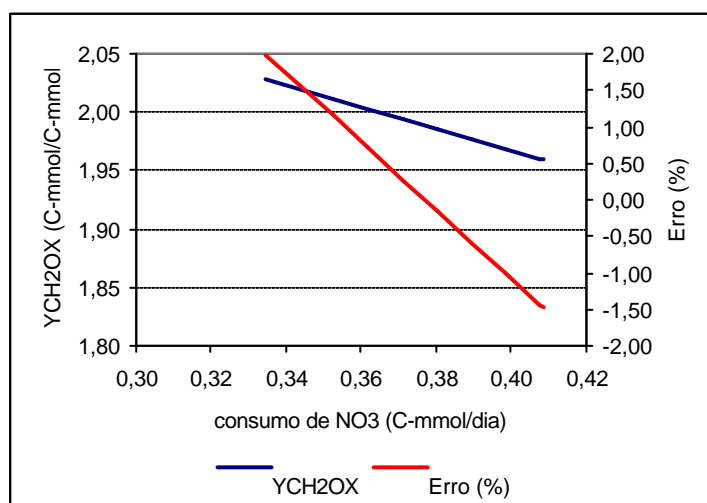


Figura 4.32 – Variação coeficiente estequiométrico $Y_{\text{CH}_2\text{OX}}$ em função do consumo de NO_3

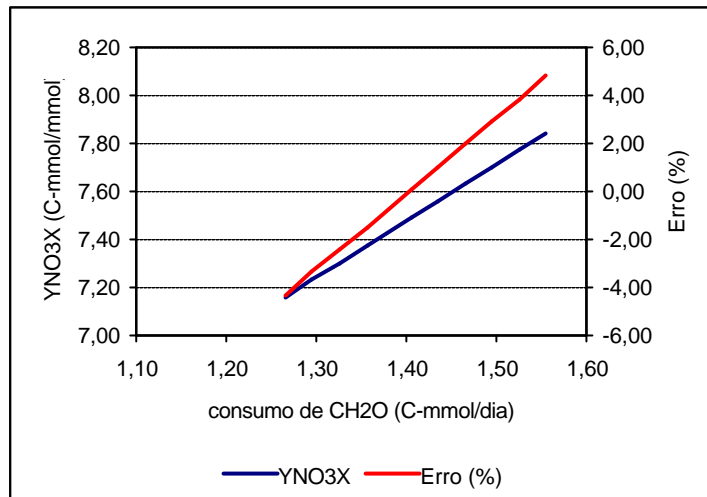


Figura 4.33 – Variação coeficiente estequiométrico Y_{NO_3X} em função do consumo de CH_2O

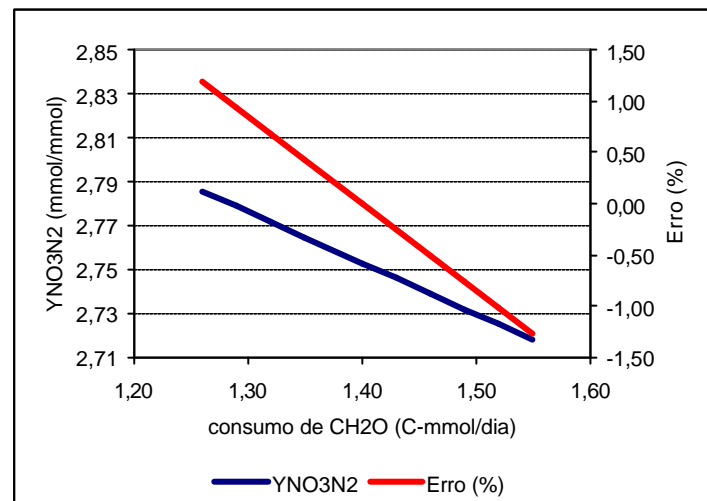


Figura 4.34 – Variação coeficiente estequiométrico $Y_{NO_3N_2}$ em função do consumo de CH_2O

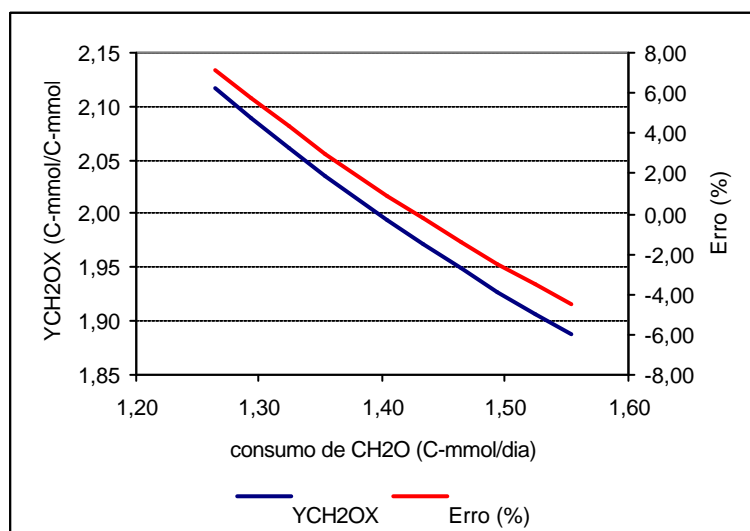


Figura 4.35 – Variação coeficiente estequiométrico Y_{CH_2OX} em função do consumo de CH_2O

4.4.3.3 Sistema de reatores – modelo macroscópico único

Os dados referentes ao estado estacionário para o sistema de reatores são apresentados na Tabela 4.15. Os valores experimentais utilizados foram determinados a partir da média dos últimos cinquenta dias. Para esta configuração considerou-se a entrada do sistema no reator de desnitrificação e a saída no reator de nitrificação.

Tabela 4.15 – Dados utilizados para o balanço no estado estacionário do sistema de reatores

Parâmetro	Valor	
	entrada	saída
Q (L/dia)	0,48	
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	158,28	0,00
DQO (mg/L)	362,13	50,92
N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	0,00	53,50
N-NO ₂ ⁻ (mg/L)	0,00	1,98
Alcalinidade mgCaCO ₃ /L	1610,48	596,24
Relação HCO ₃ ⁻ /CaCO ₃ (mmol/mmol)	0,610	
Relação CH ₂ O/DQO (mmol/mmol)	0,469	
Relação NH ₄ ⁺ /N-NH ₄ ⁺ (mmol/mmol)	1,285	
Relação NO ₃ ⁻ /N-NO ₃ ⁻ (mmol/mmol)	4,428	
Relação NO ₂ ⁻ /N-NO ₂ ⁻ (mmol/mmol)	3,286	

As velocidades (Equações 4.35 a 4.39) são determinadas a partir do balanço de massa considerando-se o sistema de dois reatores como um único modelo macroscópico do processo, baseando-se na Tabela 4.14.

$$\phi_2 = Q \cdot \text{relação} \frac{\text{NO}_3^-}{\text{N} - \text{NO}_3^-} \cdot \left\{ \left[\text{N} - \text{NO}_3^- \right]_{\text{ent}} - \left[\text{N} - \text{NO}_3^- \right]_{\text{sai}} \right\} \cdot \frac{\text{mmolNO}_3^-}{62\text{mg}} = -1,83 \text{ mmol/dia} \quad \text{Eq. 4.35}$$

$$\phi_5 = Q \cdot \text{relação} \frac{\text{NO}_2^-}{\text{N} - \text{NO}_2^-} \cdot \left\{ \left[\text{N} - \text{NO}_2^- \right]_{\text{ent}} - \left[\text{N} - \text{NO}_2^- \right]_{\text{sai}} \right\} \cdot \frac{\text{mmolNO}_2^-}{46\text{mg}} = -0,068 \text{ mmol/dia} \quad \text{Eq. 4.36}$$

$$\phi_8 = Q \cdot \text{relação} \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CaCO}_3} \cdot \left\{ \left[\text{CaCO}_3 \right]_{\text{ent}} - \left[\text{CaCO}_3 \right]_{\text{sai}} \right\} \cdot \frac{\text{mmolHCO}_3^-}{61\text{mg}} = 4,87 \text{ mmol/dia} \quad \text{Eq. 4.37}$$

$$\phi_9 = Q \cdot \text{relação} \frac{\text{CH}_2\text{O}}{\text{DQO}} \{ [\text{DQO}]_{\text{ent}} - [\text{DQO}]_{\text{sai}} \} \cdot \frac{c - \text{mmolCH}_2\text{O}}{30\text{mg}} = 2,34 \text{ mmol/dia} \quad \text{Eq. 4.38}$$

$$\phi_{10} = Q \cdot \text{relação} \frac{\text{NH}_4^+}{\text{N} - \text{NH}_4^+} \cdot \{ [\text{NH}_4^+]_{\text{ent}} - [\text{NH}_4^+]_{\text{sai}} \} \cdot \frac{\text{mmol NH}_4^+}{18\text{mg}} = 5,42 \text{ mmol/dia} \quad \text{Eq. 4.39}$$

onde:

$[\text{NO}_3^-]_i$: concentração de nitrato (mg/L);

$[\text{NO}_2^-]_i$: concentração de nitrito (mg/L);

$[\text{NH}_4^+]_i$: concentração de amônio (mg/L);

$[\text{CaCO}_3]_i$: alcalinidade em carbonato de cálcio (mg/L)

$[\text{DQO}]_i$: demanda química de oxigênio (mg/L);

Q: vazão de alimentação no reator (L/ dia);

i: ent, sai : entrada e saída, respectivamente.

A concentração de substrato orgânico foi medida experimentalmente na forma de DQO. Para expressá-la em C-mmol optou-se pela conversão em ácido acético, já que esta era a fonte de carbono orgânico na alimentação com água residuária sintética.

As Tabelas 4.16 e 4.17 apresentam os graus de redução utilizados para a estimativa da produção de N_2 e células, respectivamente.

Tabela 4.16 – Grau de redução para o balanço no sistema de reatores – estimativa de f_6

Grau de Redução	Valor calculado
γ_2	-29
γ_5	-27
γ_6	-46
γ_7	-4
γ_8	-1
γ_9	4
γ_{10}	-19

onde: $\phi_6 = -\phi_{\text{N}_2}$; γ_2 : grau de redução do NO_3^- ; γ_5 : grau de redução do NO_2^- ; γ_6 : grau de redução do N_2 ; γ_7 : grau de redução do O_2 ; γ_8 : grau de redução do HCO_3^- ; γ_9 : grau de redução do CH_2O ; γ_{10} : grau de redução do NH_4^+

Tabela 4.17 – Grau de redução para o balanço no sistema de reatores – estimativa de f_1

Grau de Redução	Valor calculado
γ_1	4
γ_2	-9
γ_5	-7
γ_6	-6
γ_7	-4
γ_8	-1
γ_9	4
γ_{10}	1

onde: $\phi_1 = -\phi_X$; γ_2 : grau de redução da biomassa; γ_2 : grau de redução do NO_3 ; γ_5 : grau de redução do NO_2 ; γ_6 : grau de redução do N_2 ; γ_7 : grau de redução do O_2 ; γ_8 : grau de redução do HCO_3 ; γ_9 : grau de redução do CH_2O ; γ_{10} : grau de redução do NH_4

A partir das Equações 3.96 e 3.97 foram estimadas: a produção de N_2 e células como funções do consumo de O_2 no sistema de reatores (Equações 4.40 e 4.41).

$$\phi_6 = -0,087\phi_7 - 0,947 \quad (\text{mmol / dia}) \quad \text{Eq. 4.40}$$

$$\phi_1 = 0,87\phi_7 - 8,13 \quad (\text{mmol / dia}) \quad \text{Eq. 4.41}$$

onde:

$$\phi_6 = -\phi_{\text{N}_2}; \phi_1 = -\phi_X; \phi_7 = \phi_{\text{O}_2}.$$

O consumo de O_2 não foi medido experimentalmente, desta forma, utilizou-se o valor estimado para ϕ_{O_2} (0,88 mmol/dia) no item 4.4.3.1 a partir do balanço elementar no reator de nitrificação. Desta forma os valores estimados para a produção de N_2 e células são 0,87 mmol/dia e 8,89 C-mmol/dia, respectivamente.

As Figuras 4.36 e 4.37 apresentam a influência do consumo de O_2 na estimativa da produção de N_2 e células, utilizando-se uma variação de $\pm 10\%$ sobre a estimativa de

ϕ_{O_2} . Podemos verificar que o erro na estimativa das duas variáveis apresentou-se inferior a 1%. Tal fato pode ser explicado pelo baixo consumo de oxigênio no sistema e a introdução de variáveis de maior grau de redução como o consumo de NO_2 e NH_4 na estimativa da produção de N_2 e células.

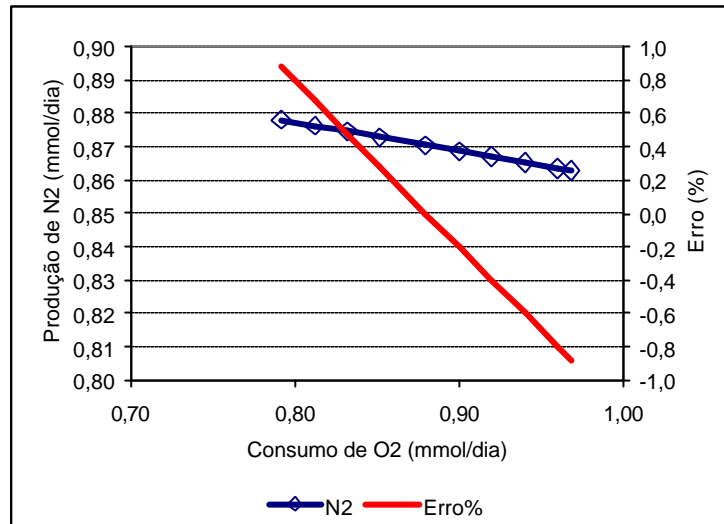


Figura 4.36– Variação produção de N_2 em função do consumo de O_2

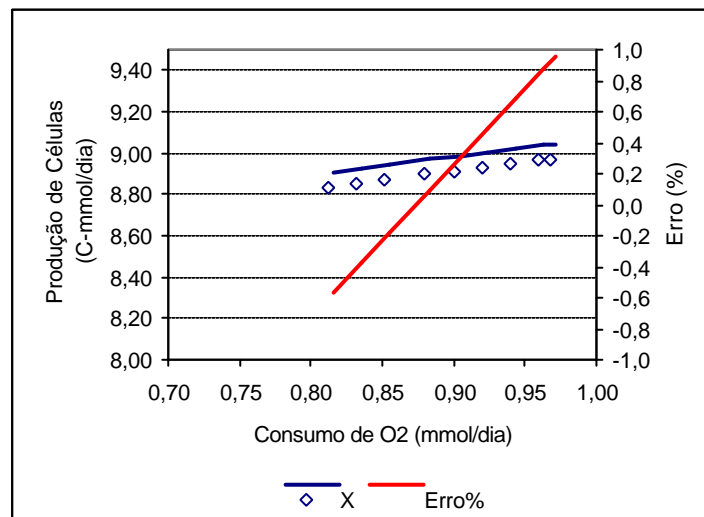


Figura 4.37 – Variação produção de células em função do consumo de O_2

A Tabela 4.18 apresenta um comparativo entre as velocidades calculadas e estimadas no sistema de reatores considerando-se os modelos macroscópicos de cada reator individualmente e do sistema como um todo. Podemos observar que todas as velocidades determinadas experimentalmente apresentaram-se próximas nas duas

formas de balanço elementar. Já as velocidades estimadas produção de N_2 e células apresentaram-se inferior em 15 % e superior 17%, respectivamente para o balanço no sistema.

De posse dos resultados obtidos, podemos afirmar que a metodologia do balanço elementar demonstrou ser uma ferramenta eficiente na estimativa de variáveis não determinadas experimentalmente. É importante salientar que quanto maior o número de informações sobre o modelo macroscópico estudado (dados experimentais), menores serão os desvios nas estimativas dos parâmetros não medidos experimentalmente.

Tabela 4.18– Comparativo entre os balanços elementares no sistema de reatores

Variáveis	mmol/dia ou C-mmol/dia			
	Nitrificação	Desnitrificação	Nitrificação + Desnitrificação	Sistema
ϕ_2	-2,21	0,37	-1,84	-1,83
ϕ_5	0,40	-0,46	-0,06	-0,068
ϕ_8	1,61	3,25	4,86	4,87
ϕ_9	0,93	1,40	2,33	2,34
ϕ_{10}	2,73	2,68	5,41	5,42
ϕ_6	-	-1,02	-1,02	-0,87
ϕ_1	-4,60	-2,77	7,37	-8,89
ϕ_7	0,88	-	-	-

onde: $\phi_2 = -\phi_{NO_3}$; $\phi_5 = \phi_{NO_2}$; $\phi_8 = \phi_{HCO_3}$; $\phi_9 = \phi_{CH_2O}$; $\phi_{10} = \phi_{NH_4}$; $\phi_6 = -\phi_{N_2}$; $\phi_1 = -\phi_X$; $\phi_7 = \phi_{O_2}$

4.5. SIMULAÇÃO DO SISTEMA DE LAGOAS

4.5.1. Determinação dos parâmetros cinéticos das lagoas

A partir dos dados referentes ao sistema de lagoas fornecidos pela empresa, utilizou-se o software DENIKAplus 5.0 para a estimativa da velocidade específica (μ_{lag}) do sistema. Cada lagoa foi simulada independentemente até que os dados de efluente calculados pelo modelo estivessem próximos dos dados reais.

Para a simulação da terceira lagoa (facultativa) foram utilizados dados da literatura (Metcalf & Eddy, 1991). Foram utilizados fatores de temperatura (θ) para correção da velocidade específica e constante de decaimento recomendadas pelo software, sendo estes 1,07 e 1,03, respectivamente. Os resultados obtidos são expressos na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Resultados obtidos a partir da simulação do sistema de lagoas nas temperaturas de 26,5°C e 17,4°C

Lagoa	Temperatura de 26,5°C				Temperatura de 17,4°C			
	μ_{lag} (1/d)	b_{lag} (1/d)	DBO _{s,med} (mg/L)	DBO _{s,sim} (mg/L)	μ_{lag} (1/d)	b_{lag} (1/d)	DBO _{s,med} (mg/L)	DBO _{s,sim} (mg/L)
1	0,50	-	803	803	0,90	-	839	839
2	2,81	-	30	30	4,93	-	33	33
3	1,44	0,06	22	5	1,44	0,06	22	7

* DBO_{s,med}: concentração medida de DBO na saída da lagoa; DBO_{s,sim}: concentração estimada de DBO na saída da lagoa.

4.5.2. Resultados de remoção de nitrogênio com a inclusão de sistema de lodo ativado

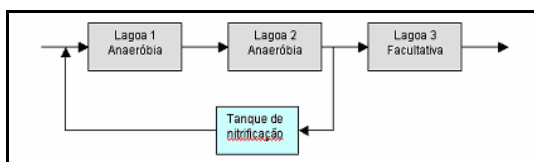
A Tabela 4.20 apresenta os resultados obtidos para as cinco configurações utilizando o sistema de lagoas existente combinados com tanques de lodo ativado, conforme representado na Figura 3.11. Optou-se por apresentar os resultados somente para o período de inverno, já que a temperatura é um fator relevante no dimensionamento do taque. Os resultados foram obtidos definindo-se a saída do tanque de lodo ativado (AST) com valores de 1 mg/L e 2 mg/L para N-NH₄⁺ e N_{org}, respectivamente.

Tabela 4.20 – Resultados do efluente obtidos para os 5 sistemas em período de baixa temperatura (17,4°C)

Sistema	NTK (mg/L)	N-NO ₃ ⁻	DBO (mg/L)	V(m ³)*	DO (KgO ₂ /dia)*	SS _b (KgSS/dia)*
1	34,0	0,0	16,0	421,4	4.558,5	1.295,6
2	2,6	144,9	0,3	445,5	4.922,9	405,1
3	2,4	72,6	1,3	2.891,8	8.571,1	2.635,9
4	2,6	34,9	0,3	1.301,1	5.317,9	1.185,9
5	2,4	35,8	1,1	3.471,1	8.089,7	2.542,3

* Resultados referentes ao tanque de lodo ativado

Observando-se os resultados expressos na Tabela 4.20 podemos verificar:



- o sistema 1 embora apresente total remoção de nitrato, proporciona altos valores de DBO e NTK na saída do sistema. Os valores são obtidos utilizando-se uma relação de reciclo 3.

A utilização de taxas de reciclos maiores induz a um aumento expressivo no volume do AST, sendo que este aumento não se apresenta proporcional à redução dos teores de NTK no efluente final conforme apresentado na Figura 4.38.

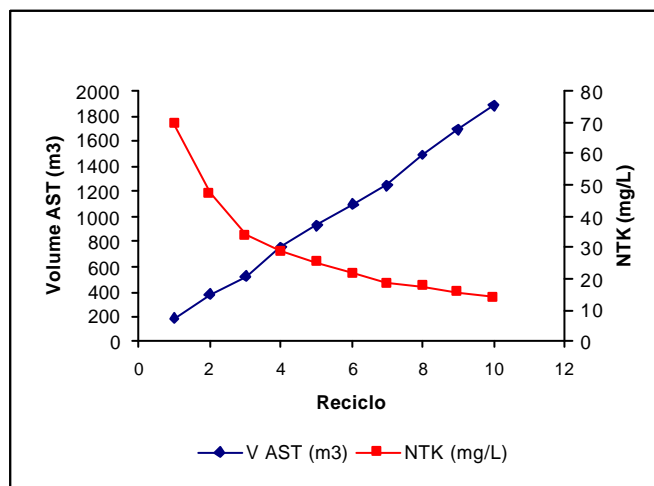
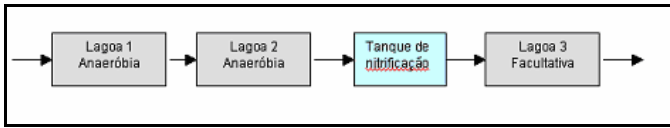
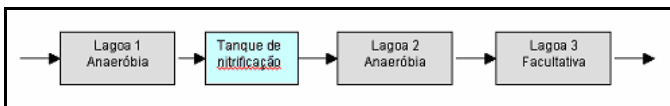


Figura 4.38 – Influência da taxa e reciclo no sistema 1



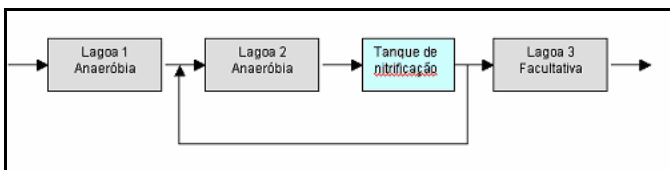
- o sistema 2 apresentou alta eficiência na remoção de NTK e DBO, além de necessitar o menor

volume para o AST. Em contrapartida a terceira lagoa não possui DBO suficiente para a desnitrificação do nitrato gerado no AST.



- o sistema 3 apresentou alta remoção de NTK e DBO e maior remoção de NTK em comparação

ao sistema 2. Como desvantagem de extrema relevância esta configuração necessita de AST de grande volume e elevada demanda de oxigênio, já que a DBO é tratada juntamente com o nitrogênio, além de produzir elevada concentração de biomassa.



- o sistema 4 apresentou a melhor eficiência de remoção para os três parâmetros estudados (NTK, DBO e $N-NO_3^-$). Devido à baixa

concentração de DBO na entrada do AST, o nitrogênio será o principal componente a ser oxidado neste tanque. Tal condição favorece uma baixa produção de lodo, a necessidade de menor volume para o AST e menor demanda de oxigênio, quando comparado com as outras configurações com eficiência de remoção similar. A performance global poderá ser alterada de acordo com a taxa de reciclo utilizada. Para estes resultados foi utilizada uma taxa de reciclo igual a 3.



- o sistema 5 apresentou eficiência de remoção similar (NTK, DBO e $N-NO_3^-$) ao sistema 4, mas com a desvantagem de necessitar volume

de AST e demanda de oxigênio muito superiores, já que o processo de desnitrificação é extremamente influenciado pela temperatura. Esta configuração tem como vantagem a possibilidade de alteração na eficiência global do sistema, de acordo com a concentração de nitrato requerida na saída do AST. Para a obtenção dos resultados apresentados na Tabela 4.20 foi definida uma concentração de 80 mg/L de N-NO_3^- na saída do AST.

Para fins comparativos foram determinados os dados de dimensionamento do sistema de reatores extrapolando-se as condições de operação do experimento. Os resultados gerados foram comparados aos dados relativos à configuração 5, já que o sistema de reatores era alimentado com a saída da primeira lagoa (Tabela 4.21). Podemos verificar que as necessidades operacionais do sistema de reatores apresentaram-se significativamente superiores às aquelas para o AST.

Tabela 4.21 – Comparativo entre os dados de dimensionamento do sistema de reatores com o AST (Denika)

Parâmetro	Reator de Nitrificação	Reator de Desnitrificação	AST (Denika)
t_R (dias)*	0,58	0,55	0,50
Volume (m^3)	11.368	10.780	3.471,1
Requerimento de O_2 (Kg/dia)	405.155	-----	8.089,7
N-NO_3 (mg/L)	53,50	30,49	80

* t_R : tempo de residência hidráulico.

A otimização dos parâmetros de dimensionamento dos reatores convencionais nitrificação / desnitrificação pode ser alcançada através a redução da carga de alimentação no sistema. Isto pode ser conseguido utilizando-se somente parte do efluente da lagoa 1 para alimentar o sistema, conforme sugere a Figura 4.39. Desta forma teríamos carbono orgânico suficiente na alimentação da lagoa 2 para favorecer a desnitrificação do nitrato oriundo do reator aeróbio, reduzindo a taxa de reciclo entre os reatores.

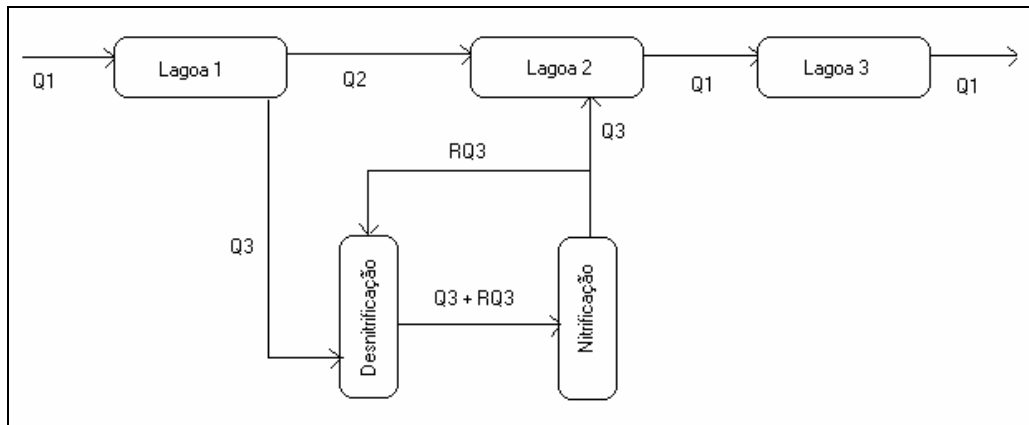


Figura 4.39 - Proposta de configuração dos reatores e lagoas

O consumo de amônio no reator de desnitrificação proporcionou uma baixa concentração deste componente na alimentação do reator de nitrificação, sugerindo que o t_R no reator de nitrificação possa ser reduzido, desta forma os requerimentos de volume e oxigênio também poderiam ser menores.

O reator de desnitrificação não funcionou para este fim, sendo constatada a presença de oxidação anaeróbica de amônio. Tal fato poderia ser utilizado como uma vantagem no dimensionamento do sistema, onde a reação de nitrificação seria levada até o componente intermediário NO_2^- , reduzindo o requerimento de O_2 neste reator. É importante salientar que o reator anaeróbio não operava em condições ótimas para o processo Anammox, sendo necessário o enriquecimento desta flora a fim de aumentar a eficiência do mesmo, otimizando assim, os parâmetros de dimensionamento.

5. CONCLUSÕES

Ao final da etapa de partida dos reatores alimentados com água residuária sintética, os valores de eficiência eram de 100% e 81,1% na nitrificação e desnitrificação, respectivamente.

Durante a operação dos reatores conectados foram observadas variações na composição da água residuária natural utilizada na alimentação do sistema refletindo em oscilações no efluente do sistema.

Ao final do período de operação do sistema, o reator de nitrificação apresentava eficiência de 100% na remoção de nitrogênio amoniacal, enquanto o reator de desnitrificação apresentou baixa remoção de nitrato. Neste mesmo reator foi verificada a ocorrência de oxidação anaeróbica de amônio (ANAMMOX). A eficiência global de remoção de nitrogênio era de 63%, valor este, próximo do máximo para a razão de reciclo estudada.

O ensaio cinético de desnitrificação com água residuária natural demonstrou uma inibição parcial da reação levando à formação de nitrito, provavelmente devido à presença de O_2 dissolvido, e altas concentrações de amônio.

Os coeficientes estequiométricos estimados (Y) para a partida do reator de nitrificação apresentaram-se próximos aos teóricos. A estimativa do consumo de O_2 demonstrou-se pouco sensível às variações da velocidade de consumo de alcalinidade, enquanto que a estimativa da produção celular demonstrou-se altamente sensível. Já os coeficientes estequiométricos estimados: Y_{NH_4X} e $Y_{O_2NH_4}$ apresentaram grande sensibilidade com as velocidades medidas (ϕ_{NH_4} e ϕ_{NO_3}).

Ao final da etapa de partida do reator de desnitrificação o coeficiente $Y_{NO_3N_2}$ era próximo ao teórico. Já a diferença apresentada pelos coeficientes Y_{NO_3X} , Y_{CH_2OX} e $Y_{CH_2ON_2}$ indicaram o crescimento de organismos heterotróficos não desnitrificantes. O coeficiente Y_{NO_3X} apresentou maior sensibilidade às velocidades medidas (ϕ_{CH_2O} e ϕ_{NO_3}), enquanto que as estimativas de Y_{CH_2OX} e $Y_{CH_2ON_2}$ apresentaram erros máximos de 10% com a variação destas velocidades. O componente nitrato demonstrou ser a variável de maior influência nestes parâmetros.

Ao final do período de operação do reator de nitrificação (sistema), o coeficiente $Y_{NH_4NO_3}$ apresentava-se próximo ao teórico. Os altos valores de Y_{NH_4X} , Y_{O_2X} e o consumo de carbono orgânico indicaram crescimento heterotrófico. A estimativa de

Y_{NH_4X} para a operação do reator de nitrificação no sistema tornou-se mais robusta frente as variações de ϕ_{NH_4} e ϕ_{NO_3} devido à maior velocidade de produção celular. Já a estimativa de $Y_{O_2NH_4}$ apresentou maior sensibilidade.

Os coeficientes Y_{NO_3X} , $Y_{NO_3N_2}$ e Y_{CH_2OX} estimados para o final do período de operação do reator anaeróbio no sistema apresentaram-se significativamente superiores aos teóricos, devido à alta produção de biomassa, provavelmente crescimento endógeno com acúmulo de polímero. Já estimativa da produção de N_2 apresentou-se próxima à estimativa do período de partida do reator 1,47 mmol/dia. Os erros de estimativas não ultrapassaram os 10% para a avaliação de sensibilidade dos coeficientes Y_{NO_3X} frente ao consumo de nitrato e $Y_{NO_3N_2}$ e Y_{CH_2OX} frente ao consumo de carbono orgânico. A avaliação da estimativa dos coeficientes Y_{CH_2OX} em função da variação do consumo de nitrato e, Y_{NO_3X} e $Y_{NO_3N_2}$ em função do consumo de CH_2O demonstraram que estes parâmetros tornaram-se mais robustos na operação do reator de desnitrificação no sistema.

Na aplicação do balanço elementar no sistema de reatores a influência da velocidade de consumo de oxigênio na estimativa da produção de N_2 e biomassa os erros demonstraram-se inferiores a 1%. As estimativas da produção de N_2 e células apresentaram-se inferior em 15 % e superior 17%, no sistema quando comparadas aos resultados das estimativas para os reatores individuais. A metodologia do balanço elementar demonstrou ser uma ferramenta eficiente na estimativa de variáveis não determinadas experimentalmente.

A simulação do sistema de lagoas com reatores utilizando o software Denika plus demonstrou que a configuração 4 apresentou a melhor eficiência de remoção para os três parâmetros estudados (NTK, DBO e $N-NO_3^-$).

Os requerimentos operacionais do sistema de reatores experimentais apresentaram-se significativamente superiores àquelas para o AST dimensionado para a configuração 5 utilizando o software Denikaplus. A otimização dos parâmetros operacionais do sistema de reatores pode ser alcançada com enriquecimento do lodo Anammox, redução do t_R do reator de nitrificação e redução da vazão de alimentação do sistema de reatores.

6. SUGESTÕES

- ❖ Estudar diferentes materiais para a melhor fixação do biofilme;
- ❖ Avaliar diferentes razões de reciclo para o sistema de reatores;
- ❖ Estabelecer diferentes estados estacionários a fim de determinar os parâmetros cinéticos para os reatores;
- ❖ Investigar a possibilidade de aplicação do processo Anammox para este tipo de efluente;
- ❖ Desenvolver metodologias para a determinação da biomassa no sistema;
- ❖ Obter dados experimentais de produção de N_2 , consumo de O_2 e produção de biomassa a fim de comparar com aqueles obtidos através do balanço elementar;
- ❖ Avaliar outras configurações entre as lagoas e os reatores;
- ❖ Otimizar os requerimentos operacionais do sistema.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Trabalhos Acadêmicos – Apresentação: NBR 14724**. Rio de Janeiro, 2001. 6p.

ABEF. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES E EXPORTADORES DE FRANGOS. **Relatórios**. Disponível em: <http://www.abnt.com.br>. Acesso em: abr 2006.

AKUNNA, J; BIZEAU, C.; MOLETTA, R.; BERNET, N.; HÉDUIT, A. Combined organic carbon and complete nitrogen removal using anaerobic and aerobic upflow filters. **Water Science Technology**, v.30, n.12, p. 297-306, 1994.

APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. American Public Health Association, Washington, DC, 19th. Ed, 1995.

BAUMGARTEN, M. Z. e POZZA, S. A. **Qualidade de Águas. Descrição de parâmetros físico-químicos referidos na legislação ambiental**. Editora da FURG, Rio Grande, 166p, 2001.

BERNET, N.; DELGENES, N.; AKUNNA, J.C.; DELGENES, J.P.; MOLETTA, R. Combined anaerobic-aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater. **Water Science Technology**, v.34, n.2, p. 611-619, 2000.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Portal: <http://www.mma.gov.br/port/conama>.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518 de 25 de maio de 2004**. Diário oficial da União (DOU), 26 de maio de 2004.

CAMPBELL, J. Nitrogen Excretion. In: PROSSER, C. L. **Comparative Animal Physiology**. Philadelphia: W. B. Saunders, pp. 279 – 316, 1973.

DINÇER, A.R. and KARGI, F. Kinetics of Sequential Nitrification and Denitrification Process. **Enzyme and Microbial Technology**, n. 27, pp 37 – 42, 2000.

EPA. **Development Document for the Proposed Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Meat and Poultry Products Industry Point Source Category (40 CFR 432)**. Office of Water Mail Code 4303 T. Washington, DC, Jan., 2002.

GLASS, C. and SILVERSTEIN, J. Denitrification Kinetics of High Nitrate Concentration Water. IN: DINÇER, A.R. and KARGI, F. Kinetics of Sequential Nitrification and Denitrification Process. **Enzyme and Microbial Technology**, n. 27, pp 37 – 42, 2000.

HACH. **Spectrophotometer Handbook DR/2010**. Procedure Manual. *Hach Company, 1996-2000*.

HELMER, C.; TROMM, C.; HIPPERN, A.; ROSENWINCKEL, K.; SEYFRIED, C.; KUNST, S. Single stage biological nitrogen removal by nitrification and anaerobic ammonium oxidation in biofilms systems. **Water Science and Technology**, vol. 43, n^o. 1, pp. 311-320, 2001.

HENZE, M; GRADY, C.P.L; GUJER W.; MATSUO, T.; MARAIS, G.V.R. **Activated Sludge Model n^o 1**, Scientific and technical report n^o 1, IAWPRC, 1987.

HOA, P.T; NAIR, L; VISVANATHAN, C. The effect of extracellular polymeric substance production on its influence on sludge properties. **Water SA**, vol. 29, no 4, pp. 437-442, 2003.

JETTEN, M.S.M.; STROUS, M.; VAN DE PAS-SCHOONEN, K.T.; SCHALK, J.; VAN DONGEN, L.G.J.M.; VAN DE GRAAF, A.A.; LOGEMANN, S.; MUYZER, G.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; KUENEN, J.G. The anaerobic oxidation of ammonium. **FEMS Microbiol Rev**, n.22, pp.421 – 437, 1999.

JETTEN, M.S.M.; WAGNER, M.; FUERST, J.; VAN LOOSDRECHT, M; KUENEN, G.; STROUS, M. Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process. **Current Opinion in Biotechnology**, n. 12, pp. 283–288, 2001.

KOREN, D.W.; GOULD, W.D.; BÉRDARD, P. Biological Removal of Ammonia and Nitrate from Simulated Mine and Mill Effluents. **Hydrometallurgy**, n. 56, pp. 127 – 144, 2000.

McCarty, P.L. Nitrification-Denitrification by Biological Treatment. IN: WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. Nutrient Control. **Manual of Practice FD-7 Facilities Design**, 1983.

METCALF & EDDY Inc. **Wastewater Engineering. Treatment, Disposal and Reuse**, Mc Graw Hill Company, 3rd ed., 1991.

MULDER, A., VAN DE GRAAF, A.A., ROBERTSON, L.A., KUENEN, J.G. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. **FEMS Microbiology Ecology**, n.16, pp 177 – 184, 1995.

NOGUEIRA, R.; LAZAROVA, V.; MANEM, J.; MELO, L.F. Influence of Dissolved Oxygen on the Nitrification Kinetics in a Circulating Bed Biofilm Reactor. *Bioprocess Engineering*, n.19, pp. 441 – 449, 1998. IN: DINÇER, A.R. and KARGI, F. Kinetics of Sequential Nitrification and Denitrification Process. **Enzyme and Microbial Technology**, n. 27, pp 37 – 42, 2000.

NOWAK, O.; FRANZ, A.; SVARDAL, K.; MÜLLER, V. and KÜHN, V. Parameter Estimation for Activated Sludge Model with the Help of Mass Balances. **Water Science and Technology**, vol.39, n.04, pp.113 – 120, 1999.

Online Anammox Resource, The. Disponível em: <http://www.anammox.com>. Acesso em: abr 2006.

PELISSER, M.; SOARES, H. **Remoção microbiológica de nitrogênio de águas residuárias da indústria frigorífica**. Florianópolis: UFSC, 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

REQUA, D.A. and SCHROEDER, E.D. Kinetics of Packed Bed Denitrification. IN: WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. **Nutrient Control. Manual of Practice FD-7 Facilities Design**, 1983.

ROELS, J.A. **Energetics and Kinetics in biotechnology**. Elsevier Bomedical Press, Amsterdam, 330p, 1983.

ROSEWINKEL, K.H.; WICHERN, M; LIPPERT, C; ARNOLD, B.; FENGLER, T. DENIKplus - **Program for Design and Optimisation of WWTP's**. **Institute for Water Quality and Waste Management**, University of Hannover, 1999.

REGINATTO, V.; TEIXEIRA, R.M.; PEREIRA, F.; SCHMIDELL, W.; FURIGO JR., A.; MENES, R.; ETCHEBEHERE, C.; SOARES, H.M. Anaerobic Ammonium Oxidation in a Bioreactor Treating Slaughterhouse Wastewater. **Brasilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 22, no. 4, pp. 593 – 600, 2005.

SCHMIDT, I.; SLIEKERS, O.; SCHMID, M.; BOCK, E.; FUERST, J.; KUENEN, J.; JETTEN, M.; STROUS, M. New Concepts of Microbial Treatment Process for the Nitrogen Removal in Wastewater. **FEMS Microbiology Reviews**, n.772, pp 1 – 12, 2003.

SPERLING, M. V. von. **Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Em: Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**, 2ª edição, 1995.

SLIEKERS, A.O.; DERWORT, N.; GÓMEZ, J.L.C.; STROUS, M.; KUENEN, J.G.; JETTEN, M.S.M. Completely Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite in One Single Reactor. **Water Research**, n. 36, pp. 2475 – 2482, 2002.

TEIXEIRA, R.M., PEREIRA, E.B., PERERA, F.F., SOARES, H.M., REGINATTO, V., FURIGO JR., A. Remoção de Nitrogênio de Efluente Industrial Utilizando Biorreatores. IN: XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, **Anais Natal, RN ABEQ**, 2002.

U.S.EPA. **Process Design Manual for Nitrogen Control**. Technology Transfer, Washington, D.C, 1975.

VAN DONGEN, L.G.J.M, JETTEN, M.S.M, VAN LOOSDRECHT, M.C.M. **The Combined Sharon/Anammox Process**. Foundation for Applied Water Research. IWA Publishing, London, 2001.

VERSTRAETE, W.; PHILIPS, S. Nitrification-Denitrification Processes and Technologies in New Contexts. **Environmental Pollution**, n.102, pp. 717 – 726, 1998.

WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION (WPCF). **Nutrient Control. Manual of Practice FD-7 Facilities Design**, 1983.

WESTERMAN, P.W.; BICUDO, J.R.; KANTARDJIEFF, A. Upflow biological aerated filters for the treatment of flushed swine manure. **Biores. Technology.**, v.74, p.181-190, 2000.

WICHERN, M.; SCHWARZ, C.; REGINATTO, V.; TEIXEIRA, R.M.; SOARES, H.M.; FURIGO JR, A.; KUNST, S.; ROSENWINKEL, K.H.; WILDERER, P.A. Simulation as Tool for Upgrading of Lagoon Systems. **Environmental Informatics Archives**, v. 1, p. 366-374, 2003.

WICHERN, M. and ROSENWINKEL, K.H. **Basics of German Models for Dimensioning of WWTPs.** Institute of Water Quality and Wastewater Management, Hannover, Germany. <http://www.denika.de>, 1999.

ZEHNDER, A.J.B; INGVORSEN, K.; MARTI, T. **Microbiology of Methane Bacteria.** In: Hughes, D.E. Anaerobic Digestion, Elsevier/North Holland, Biomedic Press, Amsterdam, p. 45-68, 1982.

8. APÊNDICES

APÊNDICE A - PARTIDA DO REATOR DE NITRIFICAÇÃO

Data	Tempo (dias)	pH	entrada N-NH4 (mg/L)	saída N-NH4 (mg/L)	saída N-NO3 (mg/L)
06-fev-02	1	7,20	30	1,08	27,78
07-fev-02	2	7,38	30	3,77	20,51
09-fev-02	4	7,42	30	1,42	13,71
12-fev-02	7	7,66	30	0,00	3,60
14-fev-02	9	7,70	30	0,00	14,82
16-fev-02	11	7,60	30	0,00	12,45
18-fev-02	13	7,99	30	1,42	9,60
19-fev-02	14	7,74	30	3,30	3,44
20-fev-02	15	7,90	60	0,81	12,57
21-fev-02	16	7,45	60	0,20	20,51
23-fev-02	18	7,28	60	1,89	17,94
25-fev-02	20	7,35	60	2,70	17,00
01-mar-02	24	7,15	60	0,00	32,20
03-mar-02	26	6,90	60	1,48	36,28
05-mar-02	28	7,00	60	1,48	46,07
08-mar-02	31	7,66	70	2,43	43,23
10-mar-02	33	7,99	70	2,97	32,80
13-mar-02	36	8,15	70	4,85	23,32
15-mar-02	38	8,30	70	0,43	25,21
17-mar-02	40	8,13	70	0,27	21,42
19-mar-02	42	8,06	75	0,76	26,79
20-mar-02	43	7,90	75	2,69	
21-mar-02	44	7,62	75	8,84	53,34
22-mar-02	45	7,18	75	6,63	60,61
25-mar-02	48	6,98	75	13,31	63,78
26-mar-02	49	6,22	75	0,27	
27-mar-02	50	6,40	75	0,27	56,83
28-mar-02	51	6,26	75	0,38	66,94
30-mar-02	53	6,00	90	0,59	59,98
02-abr-02	56	6,05	90	0,38	53,34
05-abr-02	59	6,16	90	0,70	66,62
09-abr-02	63	5,99	120	5,06	64,41
12-abr-02	66	6,40	120	3,61	95,70
15-abr-02	69	8,34	120	1,29	57,45
18-abr-02	72	7,90	150	1,13	
21-abr-02	75	7,36	150	1,89	71,40
23-abr-02	77	7,00	150	1,19	94,63
25-abr-02	79	7,36	150	0,68	117,56
27-abr-02	81	6,69	150	0,84	
30-abr-02	84	6,59	150	0,24	134,15
03-mai-02	87	6,23	150	0,14	
07-mai-02	91	5,92	150	0,40	127,83
08-mai-02	92	5,68	150	0,30	
10-mai-02	94	5,54	150	0,46	
12-mai-02	96		150	0,03	134,15
15-mai-02	99	6,26	150	0,14	
18-mai-02	102	6,90	150	0,14	
21-mai-02	105	6,30	150	0,07	130,20
23-mai-02	107	6,43	150	0,54	132,57
26-mai-02	110	6,98	150	0,00	126,65
01-jun-02	116	7,38	150	1,62	
04-jun-02	119	7,08	150	0,00	
05-jun-02	120	6,22	150	0,07	
07-jun-02	122	5,81	150	2,91	145,21
11-jun-02	126	6,54	150	2,91	140,47
13-jun-02	128	7,10	150	3,99	144,42
19-jun-02	134	7,28	150	3,45	
23-jun-02	138	7,31	150	0,00	
26-jun-02	141	5,29	150	0,00	149,96
02-jul-02	147	6,66	150	1,89	144,62
05-jul-02	150	7,03	150	0,00	150,00
07-jul-02	152	7,20	150	0,00	150,00
10-jul-02	155	7,00	150	0,00	150,00
13-jul-02	158	7,27	150	7,43	150,00
16-jul-02	161	6,04	150	8,35	150,00
19-jul-02	164	6,95	150	22,62	150,00
23-jul-02	168	6,42	150	22,94	150,00
26-jul-02	171	7,63	150	17,67	113,00
29-jul-02	174	6,52	150	35,12	137,00
01-ago-02	177	5,52	150	0,97	
04-ago-02	180	6,18	150	1,72	145,00
07-ago-02	183	6,15	150	8,46	147,00
10-ago-02	186	6,00	150	6,41	140,47
13-ago-02	189	6,73	150	7,54	147,00
15-ago-02	191	6,18	150	0,75	150,00
18-ago-02	194	6,40	150	0,86	150,00
24-ago-02	200	7,30	150	11,63	123,88
27-ago-02	203	6,85	150	16,16	115,23
30-ago-02	206	6,63	150	7,00	126,29
02-set-02	210	7,18	150	0,00	150,00

APÊNDICE B - PARTIDA DO REATOR DE DESNITRIFICAÇÃO

Tempo (dias)	pH	N-NO3 (mg/L)		DQO (mg/L)	
		entrada	saída	entrada	saída
0	8,40	50	0,00		
1		50	3,09		
5	8,70	50	17,94		
6	8,24	50			
7	8,24	50	20,51		
8	8,60	50			
9	8,40	50	23,63		
11	8,54	50	13,08		
15	8,35	50	7,08	185	34,09
17		50	8,34	185	53,80
20	7,62	50	10,55	185	50,52
23	8,00	50	13,24	185	66,94
28		50	20,19	185	112,94
29	8,36	50	22,41	185	11,09
30	8,45	50	18,45	185	11,09
32	8,30	50	20,19	185	17,67
35	7,86	50	13,87	250	20,95
38	8,33	50	13,71	250	149,11
41	8,47	50	5,65	250	30,83
43	8,36	50	10,08	250	83,40
46	8,48	50	6,92		
49	8,35	50	8,81	250	14,40
52	8,58	50	5,50		
55	8,68	50	12,76	250	7,83
56	7,26	50	17,51		
58	7,80	50	10,39	350	175,39
62	8,27	50	2,97	350	135,97
64	8,74	50	2,65		
70	8,56	50	6,60	350	80,11
72	8,49	50	5,02	350	0,00
74	8,44	50	13,87	350	0,00
77	8,31	50	18,30	350	0,00
80	8,07	50	18,14	350	0,00
83	8,23	50	13,24	350	1,26
86	8,36	50	8,02	350	17,69
91	8,55	50	9,45	350	63,68
94	8,47	50	2,18	350	0,00
97	8,64	50	4,23	350	0,00
100	8,16	50	5,18	350	0,00
104	8,09	75	2,81	525	4,54
107	9,42	75	3,44	525	0,00
110	8,26	75	9,13	525	0,00
113	7,76	75	0,00	525	7,83
116	7,67	75	14,66	525	0,00
119	7,88	100	6,13	700	1,26
122	7,66	100	49,90	700	0,00
125	7,68	100	60,18	700	20,97
127	7,61	100	34,57	700	0,00
130	7,78	150	37,58	1050	0,00
134	8,11	150	16,87	1050	0,00
136	7,84	150	52,27	1050	0,00
139	7,88	150	33,63	1050	0,00
142	7,78	150	50,38	1050	14,40
145	7,78	150	67,76	1050	0,00

APÊNDICE C - REATORES CONECTADOS

Tempo (dias)	Entrada do sistema						Saída do Reator de Desnitrificação						Saída do Reator de Nitrificação					
	pH	I-IH4 (mg/L)	DOO (mg/L)	I-HO3 (mg/L)	I-HO2 (mg/L)	Alcalinidade (mgCaCO3/L)	pH	I-IH4 (mg/L)	I-HO3 (mg/L)	I-HO2 (mg/L)	DOO (mg/L)	Alcalinidade (mgCaCO3/L)	pH	I-IH4 (mg/L)	I-HO3 (mg/L)	I-HO2 (mg/L)	DOO (mg/L)	Alcalinidade (mgCaCO3/L)
2	4,93	132,90	817,73	0,00	0,00	0,00	6,89	56,56	44,86	0,00	270,68	130,95	6,70	18,32	100,17	0,00	914,65	14,55
5	5,40	124,42	641,95	0,00	0,00	116,40	6,84	58,80	4,56	0,00	267,39	130,95	5,88	63,02	57,50	0,00	648,52	14,55
8	5,65	131,69	661,66	0,00	2,90	252,20	6,84	85,64	18,78	0,19	247,68	116,40	6,01	65,17	37,75	0,00	421,81	29,10
10	6,30	86,72	484,24	0,00	0,00	237,65	7,12	82,14	32,22	1,18	30,83	150,35	6,01	60,86	41,70	0,31	7,83	14,55
14	6,30	86,72	484,24	0,00	0,00	674,15	7,12	76,48	47,23	1,80	155,68	150,35	5,19	69,48	39,33	0,81	0,00	9,70
17	6,85	121,45	448,10	0,00	0,00	664,45	7,15	89,68	55,13	2,79	352,82	145,50	6,01	44,98	44,07	0,93	20,97	14,55
21	7,38	113,65	296,96	0,00	0,00	1134,90	7,12	77,83	71,73	2,54	204,96	145,50	6,35	57,63	106,50	1,30	132,68	19,40
23	7,38	113,65	296,96	0,00	0,00	936,05	7,05	65,72	74,10	0,43	139,25	213,40	4,90	30,17	114,40	0,06	40,68	9,70
29	7,99	162,12	145,82	0,00	2,04	732,35	7,26	39,33	19,57	2,41	303,53	227,95	5,72	25,86	79,63	0,18	40,68	0,00
32	7,43	58,18	319,96	2,19	1,67	834,20	7,40	94,80	7,72	6,61	204,96	426,80	5,19	19,94	70,94	1,42	112,97	0,00
35	8,14	161,04	296,96	0,00	1,42	1748,25	7,67	18,86	106,50	21,93	93,25	433,13	8,48	4,32	154,70	31,81	126,11	144,38
38	8,54	150,81	162,25	0,00	2,16	1645,88	8,19	18,32	73,31	7,60	421,81	882,00	9,08	0,00	85,16	5,87	365,96	278,25
42	7,76	144,89	530,24	2,19	2,79	1540,88	8,04	25,86	45,65	10,44	181,97	988,58	9,00	0,55	74,89	6,98	244,39	131,25
45	7,95	136,42	392,24	16,41	7,23	1018,50	8,16	6,47	40,12	10,88	108,17	645,75	8,82	0,00	67,78	1,30	108,17	551,25
49	6,84	76,49	340,46	0,00	5,74	1442,00	8,23	0,55	66,99	6,36	132,81	430,50	8,67	0,55	72,52	1,79	132,81	294,00
53	7,27	160,51	343,98	3,77	7,10	1165,50	7,84	14,55	35,56	0,55	41,30	514,50	8,93	2,16	52,18	0,80	48,34	361,75
56	6,70	151,35	160,97	11,58	14,02	1202,25	7,86	12,40	32,49	2,53	101,13	681,50	8,48	21,55	42,33	2,78	37,78	540,75
59	7,03	84,10	118,73	0,50	4,75	1123,50	7,96	7,01	51,56	1,30	90,58	724,50	8,58	29,09	44,79	2,78	48,34	630,00
63	6,99	128,73	453,08	17,12	11,43	1249,50	7,77	45,25	58,95	5,13	94,10	819,00	8,70	29,09	50,33	6,36	65,94	577,50
66	7,23	106,65	227,84	0,00	7,47	1506,75	7,72	4,86	66,33	13,53	104,65	781,25	7,27	7,01	27,56	0,80	160,97	315,00
71	7,69	128,73	400,29	9,73	6,98	1601,25	8,27	6,47	42,33	18,22	220,80	519,75	8,36	7,01	64,49	0,55	189,12	656,25
74	7,06	156,35	400,29	0,00	11,18	1286,25	7,76	0,00	53,41	13,77	185,60	703,50	9,05	0,01	97,10	0,68	153,93	750,75
78	6,80	179,90	480,12	4,19	5,00	1144,75	7,73	35,56	81,72	1,17	270,07	380,00	8,48	0,00	73,72	0,68	213,76	380,00
83	6,96	91,03	347,50	2,96	6,61	1192,25	7,74	14,01	7,25	0,68	171,52	446,50	8,06	0,00	93,41	1,17	189,12	323,00
87	6,84	63,56	421,41	9,12	8,46	1201,75	7,66	40,40	47,87	1,05	315,82	451,25	8,65	0,00	79,87	0,55	284,15	451,25
92	6,84	89,41	389,73	4,19	12,41	494,95	7,68	32,32	31,87	0,80	136,33	437,00	7,50	9,17	70,64	8,83	234,88	124,93
94	6,63	112,03	400,29	6,04	13,03	1287,25	7,99	56,56	15,25	0,18	206,72	517,75	8,48	0,00	68,79	0,00	55,38	140,6
98	6,84	130,88	379,18	8,50	14,64	1422,63	7,59	41,48	3,56	0,43	153,93	614,33	7,55	0,00	53,41	3,89	48,34	25,33
101	6,47	84,57	185,60	0,00	6,61	612,43	7,88	0,00	65,10	9,33	80,02	488,67	8,36	0,00	73,10	0,43	111,69	226,73
105	6,85	160,51	706,49	17,73	13,03	1266,67	7,44	88,34	31,87	1,42	69,46	532,00	8,16	0,01	55,26	0,31	129,29	221,67
108	6,81	119,57	410,85	7,88	0,00	975,33	7,80	13,47	81,72	1,67	90,58	295,77	8,56	0,00	55,87	3,64	122,25	411,67
116	6,60	97,49	480,12	0,50	0,00	734,67	7,48	47,40	58,95	0,80	94,10	354,67	8,59	0,00	51,56	1,17	175,04	291,33
127	8,73	164,81	340,46	12,19	0,00	1602,33	8,13	56,02	9,10	1,91	111,89	956,33	9,01	0,00	50,33	1,91	34,26	494,00
134	7,39	160,51	171,09	0,00	0,00	1007,00	7,84	37,71	29,41	0,92	57,95	595,33	8,72	0,00	56,49	1,91	50,65	468,67
141	7,55	148,66	404,67	0,00	0,00	1653,00	7,86	24,25	37,41	1,67	273,29	488,67	7,93	0,00	56,49	0,00	54,30	107,67
150	7,17	166,97	481,32	0,00	0,00	1418,67	8,11	18,32	35,56	0,18	39,70	715,67	9,04	0,00	47,26	0,00	43,35	715,67
157	8,12	165,35	182,04	0,00	0,00	1969,67	8,44	23,17	10,37	21,46	737,83	9,12	0,00	52,18	1,89	6,86	646,00	646,00
164	7,77	140,04	455,77	0,00	0,00	1887,33	8,84	11,86	36,18	19,04	83,50	1154,25	9,44	0,00	39,87	6,93	47,00	1000,67
171	8,03	161,58	499,57	0,00	0,00	1735,33	8,79	0,00	49,10	8,72	79,85	386,33	7,67	0,00	58,33	1,42	120,00	741,00
MÉDIAS		158,28	362,13	0,00	0,00	1610,48		28,55	30,49	6,12	95,35	716,35		0,00	53,50	1,98	50,92	596,24

APÊNDICE D - PARÂMETROS UTILIZADOS NA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE f_5 E f_1 COM A ALCALINIDADE – 5.4.1.2

Dados utilizados na análise de sensibilidade de f_5

Índice	Parâmetro	mg/L	P.M (mg/mmol)	f (mmol/dia)	g	gf (mmol/dia)	mg/dia
1	CH _{1,4} O _{0,4} N _{0,2}	----	----	----	----	----	----
2	NO ₃	664,3	62	-4,3	-29	124,7	-266,6
3	HCO ₃	1293	61	8,5	-1	-8,5	518,5
4	NH ₄	192,9	18	4,3	-19	-81,7	77,4
5	O ₂	----	----	8,6	-4	----	----

Q=0,48L/dia; $\lambda_H = 1$; $\lambda_O = -2$; $\lambda_C = 4$; $\lambda_N = -23$

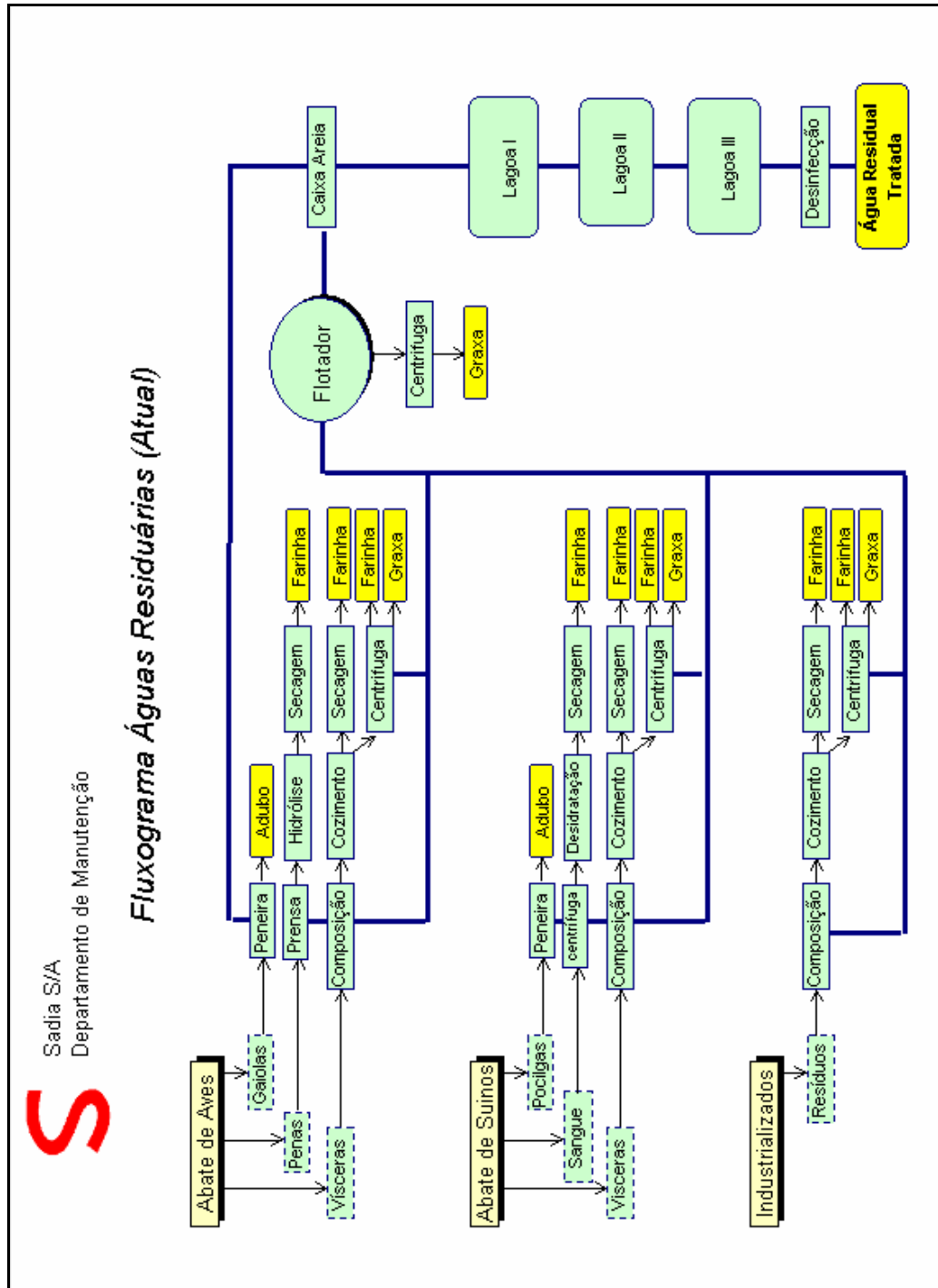
Dados utilizados na análise de sensibilidade de f_1

Índice	Parâmetro	mg/L	P.M (mg/mmol)	f (mmol/dia)	g	gf (mmol/dia)	mg/dia
1	CH _{1,4} O _{0,4} N _{0,2}	----	24,6	-0,025	4	----	----
2	NO ₃	664,3	62	-4,3	-9	38,7	-266,6
3	HCO ₃	1293	61	8,5	-1	-8,5	518,5
4	NH ₄	192,9	18	4,3	1	4,3	77,4
5	O ₂	----	32	8,6	-4	-34,4	275,2

Q=0,48L/dia; $\lambda_H = 1$; $\lambda_O = -2$; $\lambda_C = 4$; $\lambda_N = -3$

9. ANEXOS

ANEXO A - FLUXOGRAMA DE DISPOSIÇÃO DE PRODUÇÃO E DISPOSIÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA SADIA - UNIDADE CONCÓRDIA



ANEXO B - CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE SÁDIA – UNIDADE CONCÓRDIA

Lagoa	N – NH ₄ (ppm)		NTK (ppm)		DQO (ppm)		DBO (ppm)	
	<i>Média</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio padrão</i>
1	207,5	62,46	274,3	84,3	870	175	370	272
2	228,0	57,12	254,0	37,4	240	72	150	73
3	214,7	24,08	237,8	27,4	125	37	47	20

* Dados de 172 amostragens em diferentes épocas no período 1996 – 1999.

** O fosfato manteve-se praticamente constante nas 3 lagoas com média de 32 mg/L e desvio padrão de 7,2 mg/L.

Lagoa	Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)		Sólidos Suspensos Totais (mg/L)		Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)		Sólidos Totais (mg/L)	
	<i>Média</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio padrão</i>
1	867	61,8	536,9	188,3	465,0	181,5	1976	827
2	927	79,3	116,0	33,4	76,3	34,9	1347	307
3	933	101,5	56,9	16,6	38,0	19,2	1421	353

* Dados de amostras coletadas no período de Janeiro a Julho de 2000.