



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

MARCELO BORTOLI

**PARTIDA, OPERAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA DE
NITRIFICAÇÃO/DESNITRIFICAÇÃO VISANDO A REMOÇÃO DE
NITROGÊNIO DE EFLUENTE DA SUINOCULTURA PELO
PROCESSO LUDZACK-ETTINGER MODIFICADO**

Florianópolis – SC
2010

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

**PARTIDA, OPERAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA DE
NITRIFICAÇÃO/DESNITRIFICAÇÃO VISANDO A REMOÇÃO DE
NITROGÊNIO DE EFLUENTE DA SUINOCULTURA PELO
PROCESSO LUDZACK-ETTINGER MODIFICADO**

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

Orientador:
Prof. Dr. Hugo Moreira Soares

Co-Orientador:
Prof. Dr. Airton Kunz

Florianópolis – SC
2010

A única maneira de se descobrir os limites do possível é se aventurar além deles, adentrando o impossível.

Sir Arthur C. Clarke
(1917-2008)

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Ângelo, minha mãe Maria Belmira, e meus irmãos Carlos e Fábio pelo apoio e incentivo que a mim depositaram.

À Kelly pelo carinho, apoio e compreensão nos momentos de ausência.

Ao professor Dr. Airton Kunz pelo apoio no desenvolvimento do trabalho e mais pelo companheirismo e amizade destes vários anos de trabalho conjunto.

Ao professor PhD. Hugo Moreira Soares pela orientação, apoio no desenvolvimento da dissertação e amizade.

Aos funcionários da Embrapa Suínos e Aves e aos professores e funcionários do departamento de Engenharia Química da UFSC, pelo apoio para a realização do trabalho e principalmente pela contribuição para o aprendizado.

Ao pessoal do laboratório LEAA – Embrapa Suínos e Aves, em especial ao Ricardo, Marcelo Vivan, Joana, Marina, Rafaela.

À todos MUITO OBRIGADO!

RESUMO

A produção de suínos tem grande papel sócio-econômico para região oeste do estado de Santa Catarina bem como para o país. Um sinal de tal crescimento são os investimentos na tecnificação do manejo animal, da produção, controle sanitário e melhorias genéticas nos plantéis. Porém, até a última década não se deu importância ao controle ambiental dos sistemas produtivos, ocasionando graves impactos ao meio ambiente, que acabaram por se tornar o maior entrave para a expansão da cadeia produtiva na região. O problema das águas residuárias da suinocultura reside em dois aspectos principais: o grande volume de efluente gerado e a concentração elevada de nutrientes, como o nitrogênio. Portanto, a busca por alternativas para minimizar o impacto causado pelos efluentes gerados na produção de suínos tem sido foco de pesquisas recentes no Brasil e no mundo, principalmente relacionadas à remoção de nitrogênio. O nitrogênio presente nos efluentes da suinocultura está quase que na totalidade sob forma de NH_3 e N-orgânico. Existem inúmeras alternativas para remoção de nitrogênio de efluentes. Entre elas esta o processo de nitrificação/desnitrificação que, além de remover nitrogênio na forma de N_2 , também remove grandes quantidades de carbono orgânico dos efluentes. Portanto, o objetivo deste trabalho foi dar partida, operar, monitorar e otimizar a operação de um sistema de nitrificação/desnitrificação baseado no processo MLE (Modified Ludzack-Ettinger). O sistema consistiu de dois reatores em série, contínuos e de mistura completa, o primeiro um reator anóxico (desnitrificante) seguido de um aeróbio (nitrificante), onde se efetuou o retorno do nitrato produzido no reator nitrificante para o reator desnitrificante. O trabalho foi dividido três fases. Na primeira foi otimizada a taxa de retorno de nitrato + lodo (R_T) e na segunda e terceira etapas foi otimizada a L_{NT} (carga volumétrica de alimentação de nitrogênio) através da diminuição do TRH do sistema. Deste modo, na fase I a R_T ótima encontrada foi de 5,5:1 atingindo eficiência de remoção de nitrogênio de 88%. Posteriormente, nas fases II e III a carga ótima de alimentação de N_T foi de $0,41 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e de COT foi de $13,5 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ com TRH de 3,5 d. As eficiências do sistema nas fases II e III foram 96,4% de remoção de COT e 90,3% de remoção de N_T .

Palavras chave: tratamento de águas residuárias da suinocultura, nitrificação/desnitrificação, processo MLE, remoção de nitrogênio.

ABSTRACT

The swine production has great socio-economic role for west of the state of Santa Catarina as well as for the country. One sign of this growth are investments in technological improvement of animal management, production, sanitary control and genetic improvements. However, until the last decade it was not given importance to the environmental control of production systems, causing serious environmental impacts, which eventually becomes the biggest obstacle to the expansion of the productive chain. The problem of swine wastewater lies in two main aspects: the large volume of waste generated, and the high concentration of nutrients such as nitrogen. Therefore, the search for alternatives to minimize the impact caused by the effluents generated in the swine production has taken the focus of recent research in Brazil and in the world, mainly related to nitrogen removal. The nitrogen in the swine manure occur almost entirely as NH_3 and organic nitrogen. There are numerous alternatives for nitrogen removal from swine manure. Among them is the nitrification/denitrification process that, in addition to removing nitrogen in the form of N_2 , also removes large amounts of organic carbon in effluents. Therefore, the objective of this study was, to start-up, monitor and optimize the operation of a system on the nitrification/denitrification based in MLE (Modified Ludzack-Ettinger). The system consisted of two reactors in series, continuous and complete mixing, the first anoxic reactor (denitrifying) followed by an aerobic reactor (nitrifying), where it took the return of the nitrate produced in the nitrifying reactor to the denitrifying reactor. The work was divided into three phases. The first was the optimum rate of return of nitrate + sludge (R_T) and the second and third phases was optimized nitrogen loading rate (L_{NT}) by reducing the HRT system. Thus, in phase I the optimal R_T was found 5.5:1, achieving the efficiency of nitrogen removal of 88%. Later in the stages II and III the optimum N_T loading rate was $0.41 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ and TOC was $13.5 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, with HRT of 3.5 d. The efficiencies of the system in phases II and III were 96.4% removal of TOC and 90.3% removal of N_T .

Key words: treatment of swine wastewater, nitrification/denitrification, MLE process, nitrogen removal.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Ciclo microbiológico do nitrogênio.
- Figura 2** – Influencia da temperatura e do valor do pH no equilíbrio das espécies NH_3 e NH_4^+ , e NO_2^- e HNO_2 .
- Figura 3** – Componentes do sistema de oxidação de nitrogênio e transporte de elétrons em *Nitrosomonas*.
- Figura 4** – Componentes do sistema da reação de nitratação e suas enzimas correspondentes.
- Figura 5** – Velocidade de crescimento específica das bactérias do gênero *Nitrosomonas* (μ_{NS}) e *Nitrobacter* (μ_{NB}) em função do pH, da Temperatura e Concentração do meio de alimentação.
- Figura 6** – Comportamento das bactérias do gênero *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* em diferentes faixas de concentração de amônia livre e ácido nitroso em função do pH.
- Figura 7** – Esquema do processo de desnitrificação completa em *Paracoccus denitrificans*.
- Figura 8** – Efeito da relação C/N na eficiência de desnitrificação.
- Figura 9** – Mecanismo da oxidação anaeróbia da amônia.
- Figura 10** – Taxa de crescimento das *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* em função da temperatura e tempo de retenção hidráulica.
- Figura 11** - Sistema de lagoas para o tratamento de dejetos de suínos.
- Figura 12** – Esquema do sistema compacto de tratamento de dejetos de suínos (ETDS).
- Figura 13** - Sistema de tratamento de efluente sanitário compacto comercial (MISUMO[®]).
- Figura 14** - Esboço esquemático da segunda geração do sistema de tratamento de dejetos de suínos proposto por Vanotti et al (2009).
- Figura 15** – Esquema de um sistema de reatores de mistura completa utilizando o processo de desnitrificação pós anóxica.
- Figura 16** – Esquema de um sistema de reatores de mistura completa utilizando o processo Bardenpho utilizando o processo de desnitrificação pós anóxica.
- Figura 17** – Esquema de um sistema de reatores de mistura completa utilizando o processo Ludzak-Edinger Modificado.
- Figura 18** – Foto do flotodecantador da estação de tratamento de dejetos de suínos da Embrapa Suínos e Aves.

- Figura 19** – Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes baseado no processo MLE em escala de laboratório.
- Figura 20** – Foto do sistema
- Figura 21** – Reator desnitrificante.
- Figura 22** – Reator nitrificante
- Figuras 23** – Dados experimentais e regressão linear da relação entre DQO e COT.
- Figura 24** – Dados experimentais e regressão linear da relação entre Alcalinidade total e CI.
- Figura 25** – Velocidade específica de consumo de O_2 em relação a cada aumento da concentração de substrato no meio.
- Figura 26** – Regressões não lineares dos pontos experimentais para o modelo de Monod e modelo de Andrews.
- Figura 27** – Regressão não linear dos pontos experimentais para o modelo de Andrews.
- Figura 28** – Temperatura do reator nitrificante e do reator desnitrificante durante o experimento.
- Figura 29** – Valores de pH dos reatores desnitrificante e nitrificante durante o experimento.
- Figura 30** – Valores de OD nos reatores nitrificante e desnitrificante durante o experimento.
- Figura 31** – Acompanhamento do COT e das formas oxidadas de nitrogênio no reator desnitrificante durante a fase de adaptação da biomassa desnitrificante.
- Figura 32** – Acompanhamento da relação C/N no período de adaptação da biomassa desnitrificante.
- Figura 33** – Acompanhamento das formas nitrogenadas no reator nitrificante durante a fase de adaptação da biomassa nitrificante.
- Figura 34** – Acompanhamento do reator desnitrificante durante a fase I.
- Figura 35** – Acompanhamento das formas nitrogenadas no reator nitrificante durante a fase I do experimento.
- Figura 36** – Eficiências de nitrificação, de remoção de $N-NH_3$ e remoção de N_T no reator nitrificante.
- Figura 37** – Eficiência de remoção de COT e de N_T .
- Figura 38** – Comportamento das formas nitrogenadas no sistema. “A” entrada do sistema e “B” saída do sistema.
- Figura 39** – Acompanhamento do reator desnitrificante durante a fase II e III.

- Figura 40** – Acompanhamento das formas nitrogenadas no reator nitrificante durante as fases II e III.
- Figura 41** - Eficiências de nitrificação, de remoção de $N-NH_3$ e remoção de N_T no reator nitrificante.
- Figura 42** – Eficiência de remoção de COT e de N_T .
- Figura 43** - Comportamento das formas nitrogenadas no sistema.
- Figura 44** – Evolução da concentração de SSV nos reatores.
- Figura 45** – Velocidades máximas de consumo de COT em “A” e $N-NO_3^-$ em “B” em seus respectivos intervalos de tempo.
- Figura 46** – Resultado dos ensaios cinéticos de consumo de substrato para o reator desnitrificante.
- Figura 47** – Resultados dos ensaios cinéticos de nitrificação.
- Figura 48** – Comportamento das concentrações de AL e de ANL para o reator nitrificante durante todo o experimento.
- Figura 49** – Eficiência de remoção de COT no sistema, e participação de cada reator na eficiência total.
- Figura 50** – Apresentação dos dados de carga de N_T aplicada ao sistema durante todo o experimento, TRH e eficiência de remoção de N_T alcançada e calculada.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Quantidade de dejetos gerados por animal e fase produtiva.
- Tabela 2** – Produção e composição média de dejetos fresco.
- Tabela 3** – Composição dos dejetos de suínos em terminação em relação a alguns dos principais componentes presentes na ração.
- Tabela 4** – Impactos causados pelas formas mais comuns do nitrogênio em efluentes líquidos.
- Tabela 5** – Parâmetros calculados e medidos das populações de bactérias oxidadoras de amônia e bactérias oxidadoras de nitrito.
- Tabela 6** – Médias das determinações de carga orgânica e nutrientes para afluente e efluente de um biodigestor.
- Tabela 7** – Resultados médios do acompanhamento do sistema de lagoas no tratamento de dejetos de suínos pós decantação.
- Tabela 8** – Resultados médios do acompanhamento da ETDS no tratamento de dejetos de suínos.
- Tabela 9** – Resultados do sistema de tratamento compacto MISUMO[®].
- Tabela 10** – Resultados das análises do acompanhamento do sistema de tratamento de dejetos de suínos e eficiência de remoção.
- Tabela 11** – Características dos lotes coletados de efluente do flotodecantador da ETDS da Embrapa para alimentação do sistema.
- Tabela 12** – Variações impostas ao sistema em cada período, onde: F, fases.
- Tabela 13** – Pontos de coleta e frequência de análises realizadas.
- Tabela 14** – Composição de nutrientes do meio sintético para o ensaio cinético de nitrificação.
- Tabela 15** – Composição da solução de micronutrientes do meio sintético ético para o ensaio cinético de desnitrificação.
- Tabela 16** – Composição da solução de traços de metais do meio sintético para a desnitrificação.
- Tabela 17** – Resultado do comparativo entre os valores reais de COT, de DQO reais, os valores estimados de DQO e o coeficiente de variação entre eles.
- Tabela 18** – Resultado do comparativo entre os valores reais de CI, de Alcalinidade total, os valores estimados de Alcalinidade total e o coeficiente de variação entre eles.
- Tabela 19** – Resultados do teste de atividade nitrificante realizado com o lodo utilizado como inóculo do sistema.

- Tabela 20** – Parâmetros do modelo de Andrews estimados através da regressão não linear.
- Tabela 21** – Valores de atividade específica de consumo de substrato
- Tabela 22** – Resultados do teste de atividade nitrificante realizado com a biomassa do sistema ao final do experimento
- Tabela 23** - Parâmetros do modelo de Andrews estimados através da regressão não linear.
- Tabela 24** – Resultados médios da fase I, para cada período, do reator desnitrificante.
- Tabela 25** – Apresentação dos dados do reator nitrificante referentes à fase I do experimento. Valores médios e desvio padrão.
- Tabela 26** – Resultados médios de L_{COT} , L_{N-NO_x} , eficiência de desnitrificação e de remoção de COT no reator desnitrificante nos períodos p6, p7, p8, p9, p10 e p11.
- Tabela 27** - Apresentação dos dados do reator nitrificante referentes à fase II e III do experimento. Valores médios e desvio padrão.

NOMENCLATURA

ADP – adenosina di-fosfato
AMO – amônia monooxigenase
ANAMMOX – Anaerobic Ammonium Oxidation
ATP – adenosina trifosfato
 bc_1 – complexo citocromo bc_1
CANON – Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite
COT – Carbono orgânico total
cp – dihemo c553 peroxidase
CycB – tetrahemo citocromo c da membrana
c550 – citocromo c550
c552 – citocromo c552
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$)
DQO – Demanda Química de Oxigênio ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$)
DQO – Relação carbono nitrogênio
FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations
HAO – hidroxilamina oxidoreductase
HH – enzima hidrasina hidrolase
HCO – hemo-cobre oxidase
 HNO_2 – Ácido nitroso
HZO – hidrazina oxidase
 K_S – Constante de saturação por substrato (mg L^{-1})
 K_I – Constante de inibição por substrato (mg L^{-1})
L – Carga aplicada ao reator (g d^{-1})
LEAA – Laboratório de Estudos e Análises Ambientais
MLE – Modified Ludzack-Edinger
N – Nitrogênio
NarK – transportador $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$
NAR – nitrato redutase da membrana
NDH – NADH dehidrogenase
NIR – nitrito redutase tipo cd_1
NiR – nitrito redutase;
NTK – Nitrogênio total kjeldahl
 N_T – Nitrogênio total
NOR – óxido nítrico redutase
NOR – óxido nítrico redutase tipo *BC*
NOS – óxido nitroso redutase
 NO_x – Óxidos de nitrogênio

NXR – nitrito oxidoreductase
N-NH₄⁺ – Nitrogênio na forma de íon amônio
N-NH₃ – Nitrogênio na forma de íon amônia
N-NO₂⁻ – Nitrogênio na forma de nitrito
N-NO₃⁻ – Nitrogênio na forma de nitrato
N₂ – Nitrogênio gasoso
N₂OR – óxido nitroso redutase
OD – Oxigênio dissolvido (mg de O₂ L⁻¹)
OLAND – Oxygen Limited Autotrophic Nitrification and Denitrification
paz – pseudoazurina
PMF – força motriz de prótons
P460 – citocromo P460
Q – vazão de alimentação (L dia⁻¹)
Q – quinona
QN-NH₃ – Velocidade específica de consumo de substrato
QO₂ – Velocidade específica de consumo de oxigênio
QO₂X – Velocidade de consumo de oxigênio
R_T – taxa de retorno do nitrato + lodo
SBR – System bath reactor
SDH – succinato dehidrogenase;
SHARON – Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite
SPACs – Sistemas de Produção de Animais Confinados
SST – Sólidos Suspensos Totais (mg L⁻¹)
SSV – Sólidos suspensos voláteis (mg L⁻¹)
T – Temperatura (°C)
TRC – tempo de retenção celular
TRH – Tempo de retenção hidráulica
V – Volume (L)
X – Concentração celular (mg L⁻¹)
X_{NS} – concentração celular da população de bactérias oxidadoras de amônia
X_{NB} – concentração celular da população de bactérias oxidadoras de nitrito
[X] – Concentração na entrada do sistema (g L⁻¹)
μ_{máx} – Velocidade específica máxima de crescimento
μ_{NS} – velocidade específica de crescimento de oxidadoras de amônia
μ_{NB} – velocidade específica de crescimento de oxidadoras de nitrito

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo geral	19
2.2	Objetivos específicos.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	Suinocultura mundial e brasileira.....	21
3.2	Problemas ambientais associados à suinocultura	23
3.3	Nitrogênio e meio ambiente	26
3.4	Processos biotecnológicos para remoção de nitrogênio	31
3.5	Manejo e tratamento de efluentes da suinocultura.....	46
3.6	Configuração de reatores objetivando remoção de nitrogênio via nitrificação/desnitrificação	55
3.7	Ludzak-Ettinger Modificado (MLE)	56
4	MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1	Coleta, caracterização e preservação do efluente utilizado na alimentação do sistema.....	59
4.2	Aparato experimental	60
4.3	Inóculo utilizado.....	64
4.4	Partida, operação do sistema e monitoramento do sistema	64
4.5	Avaliação da relação COT X DQO e CI X Alcalinidade total ...	67
4.6	Metodologias e técnicas laboratoriais.....	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
5.1	Estudo da COT x DQO e Alcalinidade total x CI	79
5.2	Testes de atividade nitrificante	83
5.3	Monitoramento do processo MLE.....	89
5.4	Estabelecimento do processo de nitrificação-desnitrificação	93
5.5	Otimização da taxa de retorno (R_T) do processo MLE.....	95
5.6	Otimização da carga de alimentação (L) pelo aumento da vazão de alimentação.....	103
5.7	Evolução da biomassa no sistema	112
5.8	Estudo cinético de consumo de substrato para o reator desnitrificante e nitrificante.....	114
5.9	Amônia livre e ácido nitroso livre	117
5.10	Eficiências gerais do sistema	119
6	CONCLUSÕES	121
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
	REFERÊNCIAS.....	125
	ANEXOS.....	136

1 INTRODUÇÃO

A preocupação atual com os problemas ambientais, principalmente as mudanças climáticas e contaminação das águas superficiais e subterrâneas, têm trazido à tona discussões em relação aos impactos ambientais causados pela atividade antrópica. Tais problemas têm se tornado mais frequentes e com consequências globais e não apenas pontuais.

Atualmente, as atividades industriais das mais diversas áreas vêm sofrendo pressões quanto aos impactos ambientais que causam. Não diferentemente das demais, as agroindústrias se encontram na mesma situação. Infelizmente, a suinocultura é tida como uma das principais atividades da pecuária brasileira responsável pelo impacto ambiental, causado pelas suas águas residuárias dos Sistemas de Produção de Animais Confinados (SPACs) nas águas superficiais e subterrâneas.

Porém é inegável que a suinocultura é uma das atividades de extrema importância tanto do ponto de vista econômico quanto social. Atualmente, a suinocultura é a quinta atividade com maior expansão nas exportações do setor agroindustrial. Portanto, para minimizar os impactos causados pela falta de manejo e controle, os parâmetros cobrados pela legislação estão se tornando cada vez mais restritivos.

Os problemas ambientais causados pelos impactos da atividade começaram a aparecer na medida em que foram adotados os SPACs pelas agroindústrias, a fim da diminuição dos custos produtivos e melhoria nos controles sanitários. A principal característica dos SPACs é a alta concentração de animais em pequenas áreas, o que traz consigo o principal problema da atividade, que são o alto volume das águas residuárias gerados e a alta concentração de nutrientes presentes nas mesmas.

Juntamente a essas características, vale ressaltar, que as agroindústrias investiram grande quantidade de capital em pesquisas em busca de melhoria genética do plantel e manejo da produção, entretanto o manejo das dejeções que predomina nos sistemas produtivos é executado da mesma forma que a quarenta anos atrás, estocagem e disposição no solo (KUNZ, *et al.*, 2009).

Contudo a estocagem para posterior utilização dos dejetos como biofertilizante tem chamado a atenção quanto a questão das emissões gasosas referentes principalmente ao metano, enquanto estocados em lagoas de armazenamento, como emissões de NO e N₂O, quando os dejetos são aplicados ao solo.

Existem, na atualidade, inúmeras tecnologias capazes de minimizar o potencial impactante das águas residuárias da suinocultura, porém, normalmente não são competitivas do ponto de vista econômico para pequenos e médios produtores.

Muito tem se pesquisado no tratamento das águas residuárias da suinocultura. Novas alternativas têm surgido como promessas para diminuição dos problemas ambientais causados pelos efluentes com altas cargas de nitrogênio.

Em efluentes agroindustriais normalmente os compostos nitrogenados mais encontrados são: nitrogênio orgânico (uréia, aminoácidos e proteínas), nitrogênio amoniacal (NH_3 e NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) (GRADY *et al.*, 1999).

Contudo, nos efluentes da suinocultura a maior parte do nitrogênio encontrado esta sob forma de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ($\pm 90\%$) e nitrogênio orgânico. O grande desafio tecnológico é desenvolver sistemas eficientes para remover a matéria orgânica e nitrogenada a custos que possam ser absorvidos pela realidade da suinocultura nacional.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a partida, operação e otimização de um sistema de tratamento de águas residuárias da suinocultura visando remoção de nitrogênio baseado no processo Ludzak-Ettinger Modificado (MLE).

2.2 Objetivos específicos

- * Partir, operar e estabelecer o processo MLE em um sistema de reatores;
- * Otimizar a taxa de retorno do reator nitrificante para o reator desnitrificante (R_T);
- * Otimizar a carga de alimentação através da diminuição do TRH;
- * Caracterizar a biomassa final do experimento através de ensaios de atividade nitrificante, a fim de observar o enriquecimento da biomassa no reator e realizar estudos cinéticos de consumo de substrato;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Suinocultura mundial e brasileira

O Brasil tem participação fundamental na produção mundial de suínos. É o quarto colocado com uma produção de 3 milhões de toneladas, com 11% do total de exportações de carne suína mundial, ocupando o quarto lugar de maior exportador com 530 mil toneladas (MIELE e MACHADO, 2010).

O plantel brasileiro é de 36,8 milhões de cabeças, representando 59% do rebanho total da América do Sul, se encontra presente em todas as regiões brasileiras, sendo que a maior concentração de animais está na região Sul (48,3%), seguindo da região Nordeste (18,1%), Sudeste (17,5%), Centro-Oeste (11,7%) e Norte (4,4%) (IBGE, 2009).

Atualmente, a suinocultura tem posição de destaque frente ao agronegócio brasileiro, sendo o quinto setor com maior expansão nas exportações, aumento de 9,04 %, quando comparados janeiro a junho de 2008 com o mesmo período de 2009 (BARROS, 2009).

Segundo a FAO, de 2000 a 2030 o mundo terá que aumentar a produção per capita de carne em 20%. O maior crescimento ficará com a carne de aves (40,4%) e o menor com a carne bovina (12,7%). Em 2005, o consumo médio mundial de carne suína situou-se em 15,9 kg/habitante, (ROPPA, 2008).

Em 1970, o plantel era de 31,5 milhões de cabeças e a produção havia sido de 705 toneladas. Em 2005, com 39,9 milhões de cabeças, a produção aumentou para 2,707 milhões de toneladas. Portanto, em 35 anos o crescimento do plantel foi de apenas 4,4% enquanto a produção aumentou 283%. Estes números exemplificam claramente a evolução tecnológica do setor nesse período, graças a um forte trabalho dos técnicos e criadores na área de genéticas, nutrição e manejo (ROPPA, 2008).

O Estado de Santa Catarina é o maior produtor nacional com 7,16 milhões cabeças (IBGE, 2009). Diante deste quadro, percebe-se a importância deste ramo do agronegócio.

A região oeste de Santa Catarina possui a maior concentração de animais do país e atualmente o maior complexo agroindustrial de suínos e aves do Brasil, responsáveis por 75,8% do efetivo de suínos do estado (IBGE, 2009).

Santa Catarina é o estado de maior expressão da suinocultura tecnificada na economia nacional, provocando efeitos multiplicadores de renda e geração de emprego em várias ramificações da cadeia de produ-

ção de proteína animal (HADDAD *et al.*, 1999). De acordo com Miranda e Coldebella (2002), a suinocultura em Santa Catarina constitui-se na segunda principal atividade na formação do valor bruto da produção agropecuária estadual, gerando 65 mil empregos diretos e o dobro deste número de forma indireta.

3.1.1 Oeste catarinense

A região oeste catarinense detém atualmente o maior complexo agroindustrial de suínos e aves do Brasil, caracterizada pelo trabalho familiar e diversificação agrícola em pequenas propriedades rurais, responsáveis por 75,8% do efetivo de suínos do Estado, ou seja, 5.952.862 animais (IBGE, 2009).

Foi o berço da suinocultura comercial do País, com início na década de 40 e suas implicações econômicas sociais com relação à reorganização da produção e dos seus impactos ambientais. Historicamente, a suinocultura catarinense desenvolveu-se com base na produção familiar, estabelecida no início da década de 1920 com o processo imigratório germânico que se dirigiu para a região, e por colonizadores gaúchos (MARCHESAN, 2003).

Na colonização de origem européia evidencia-se a tradição de integração entre atividades pecuária e cultivo agrícola, o que certamente deve ter contribuído para a implantação de uma agricultura familiar diversificada, base da economia regional do oeste de Santa Catarina (MARCHESAN, 2003).

Na década de 40, iniciou-se o processo de industrialização, reforçado pelo intenso intercâmbio comercial que se verificava na economia regional.

O complexo agroindustrial adquiriu importância inestimável na tecnificação da produção e em 2003 o número de parceiros com vínculo contratual com as agroindústrias ultrapassava 77% do total de produtores (PILLON, *et al.*, 2003).

Tal fato exemplifica a importância da suinocultura para o oeste catarinense, que ultrapassava o universo mais restrito dos suinocultores envolvidos, abrangendo um entorno maior, relacionado a empregos diretos e indiretos gerados pelo complexo agroindustrial, de crescente e vital importância para a economia regional (MIRANDA *et al.*, 2005).

3.2 Problemas ambientais associados à suinocultura

3.2.1 Volume de dejeções e concentração de nutrientes

O problema ambiental relacionado à questão dos dejetos na produção suína no Estado de Santa Catarina é, atualmente, um grande entrave à sua expansão.

Os principais impactos causados ao meio ambiente são decorrentes do grande volume de dejetos gerados pelos suínos, que variam de acordo com a fase de crescimento, alta concentração de nutrientes presentes nas águas residuárias e do manejo impróprio dos dejetos de suínos (KUNZ, 2009).

A geração de grandes volumes de efluentes (Tabela 1) na criação de suínos é fortemente vinculada ao grande desperdício de água nas instalações. Estima-se que aproximadamente 17,3% da geração de efluentes líquidos dos sistemas produtivos poderiam ser evitadas com mínima manutenção dos sistemas de distribuição de água das instalações (PERDOMO *et al.*, 2003).

Tabela 1 - Quantidade de dejetos gerados por animal por fase produtiva.

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

Fonte: Adaptado de PERDOMO 2003.

Segundo PILLON e colaboradores (2003), que realizaram um diagnóstico de gestão ambiental na área de abrangência do Consórcio Lambari, a micro região de Concórdia, 67% das propriedades investigadas apresentaram déficit na capacidade de armazenamento das águas residuárias de seus sistemas produtivos de suínos, estimando o excedente médio de cerca de 140 m³ de dejetos por ano, por propriedade.

Estes dejetos são normalmente lançados diretamente nos mananciais ou distribuídos de forma incorreta no solo, como fertilizante. A escala máxima de produção deveria estar relacionada à capacidade de tratamento e aproveitamento dos dejetos da própria unidade de produção (KUNZ, 2005).

Quando lançados sem um correto tratamento, os dejetos suínos favorecem o crescimento de microrganismos, diminuem o oxigênio dissolvido da água (fruto da alta atividade microbiana), crescimento desordenado de algas e microalgas, causando a eutrofização dos corpos receptores (pelo aporte de N e P), a presença de maus odores além do aparecimento de vetores de contaminação como insetos e roedores dentre outros problemas (DE LA TORRE *et al.*, 2000).

A poluição dos mananciais da região pode ocorrer de forma premeditada, onde são estabelecidas formas clandestinas de despejo, com a conexão subterrânea entre a esterqueira e os rios, ou acidental, causado pelas más condições de manutenção ou pelo tamanho inadequado das esterqueiras para o volume do depósito (GUIVANT, 1998). A declividade do terreno e a proximidade dos rios contribuem para a contaminação dos mananciais, que podem ocasionar doenças bacterianas, virais, fúngicas e parasitárias.

A contaminação de águas subterrâneas é fundamentalmente causada por compostos como fosfatos, nitratos e nitritos, por possuírem como característica alta solubilidade percolam facilmente o solo atingindo lençóis e depósitos profundos (KRAPAC *et al.*, 2002).

Os elevados níveis de contaminação se devem também a alta concentração de nutrientes encontrados nos dejetos de suínos, mesmo quando comparados aos dejetos de outros animais de produção intensiva. A Tabela 2 apresenta a composição destes dejetos.

Tabela 2 - Produção e composição média de dejetos frescos, de diferentes animais de produção intensiva, para 1000 Kg de animal vivo.

Parâmetro	Unidade	Tipo de animal ¹				
		Gado de leite	Gado de corte	Ovelha	Suíno	
Dejetos total	Kg	Média	86,0	58,0	40,0	84,0
		D.P.	17,0	17,0	11,0	24,0
Sólidos Totais	Kg	Média	12,0	8,50	11,0	11,0
		D.P.	2,70	2,60	3,50	6,30
Sólidos voláteis	Kg	Média	10,0	7,20	9,20	8,50
		D.P.	0,79	0,57	0,31	0,66
DBO	Kg	Média	1,60	1,60	1,20	3,1
		D.P.	0,48	0,75	0,47	0,72
DQO	Kg	Média	11,0	7,80	11,0	8,40
		D.P.	2,40	2,70	2,50	3,7
pH		Média	7,0	7,0	*	7,5
		D.P.	0,45	0,34	*	0,57
N-NTK	Kg	Média	0,45	0,34	0,42	0,52
		D.P.	0,096	0,073	0,11	0,21
N-NH ₃	Kg	Média	0,079	0,086	*	0,29
		D.P.	0,083	0,052	*	0,10
P-Total	Kg	Média	0,094	0,092	0,087	0,18
		D.P.	0,024	0,027	0,03	0,10

¹Todos os valores em peso úmido. D.P. = desvio padrão * dado não encontrado

Fonte: Adaptado de KUNZ *et al.*, 2008.

Cabe ainda ressaltar que determinados compostos químicos encontrados nas dejeções animais, principalmente aves e suínos, são provenientes da nutrição dos animais. A quantidade e qualidade dos dejetos são afetadas por fatores zootécnicos como (tamanho, sexo, raça e sistema de criação), ambiente (temperatura e umidade), dieta, digestibilidade,

de, conteúdo de fibra e proteína (DARTORA *et al.*, 1998). Segundo Konzen (2003), estima-se que o aproveitamento do trato gastrointestinal dos suínos tem aproximadamente 50% de eficiência no aproveitamento dos nutrientes fornecidos, conforme pode ser observado na Tabela 3.

Por isso a importância da tentativa de minimizar o impacto dos efluentes da produção de suínos através da diminuição das concentrações dos nutrientes na ração imposta aos animais (PALHARES, 2008).

Tabela 3 - Composição dos dejetos de suínos em terminação em relação a alguns dos principais componentes presentes na ração.

Parâmetros	Unidades	Média	Coefficiente de variação (%)
Potássio	%	0,12	33,33
Cálcio	%	0,57	24,56
Magnésio	%	0,096	23,96
Sódio	%	0,04	25,00
Cobre	mg/l	11,79	26,80
Zinco	mg/l	72,36	39,34
Manganês	mg/l	49,23	18,28
Ferro	mg/l	216,41	46,41

Fonte: Adaptado de ALBERTSON, 1983.

Isto demonstra a relevância em avaliar-se, desenvolver e aplicar tecnologias alternativas de manejo e tratamento que minimizem o volume e a concentração de poluentes gerados pela atividade, a fim de avançar o desenvolvimento sustentável da suinocultura, prospectando a possibilidade de adequação e ampliação da mesma, tanto no Sul quanto em outras regiões do Brasil (KUNZ *et al.*, 2004).

3.3 Nitrogênio e meio ambiente

O nitrogênio existe na natureza em diversos estados de oxidação: N (-III) em NH_3 (NH_4^+); N(III) em nitritos (NO_2^-), e N(V) em nitratos, NO_3^- , bem como N(0) em N_2 e em outras formas e estados de oxidação, como em óxidos nitroso (N_2O) e nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2). As formas estáveis de nitrogênio mais comum no meio ambiente são NH_4^+ e sua forma mais oxidada NO_3^- , ambos possuem alta solubilidade em água (BAILEY *et al.*, 2002).

O ciclo do nitrogênio é realizado por uma complexa combinação entre vários microrganismos e reações químicas. A fixação do nitrogênio referente à conversão do N_2 em outra forma, principalmente a $N(-III)$, é a mais frequente. Na natureza a formação de $N(-III)$ é um processo microbiológico dos mais importantes, envolve bactérias e suas relações simbióticas com as raízes de algumas plantas. Alguns legumes têm relação simbiótica com algumas bactérias, como *Rhizobium*. Essa associação é uma das mais conhecidas para bactérias fixadoras de nitrogênio. Porém bactérias aquáticas e algas azuis são de importância imensurável para os sistemas marinhos (BAILEY et al., 2002).

A amônia ainda pode ser assimilada pelas bactérias ou oxidada a nitrito, o que ocorre com certa frequência em efluentes na presença de oxigênio. Outras reações do ciclo microbiológico do nitrogênio, que é apresentado na Figura 1, e que ocorrem comumente em efluentes com concentrações elevadas de $N(-III)$ são: oxidação do nitrito a nitrato e redução desassimilatória do nitrato a nitrito (YE e THOMAS, 2001; BAILEY et al, 2002; GERRARDI, 2002).

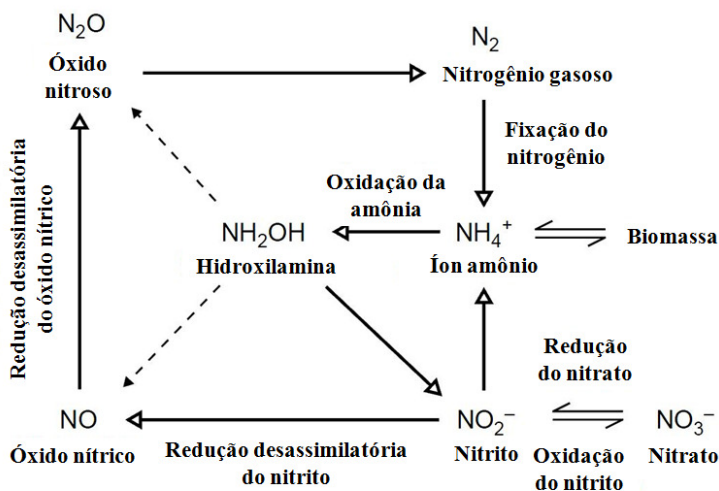
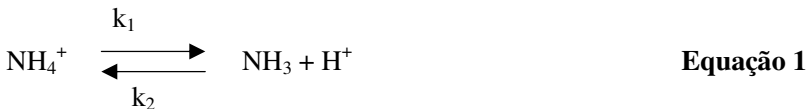


Figura 1 – Ciclo microbiológico do nitrogênio proposto por Ye e Thomas (2001).

A relação entre a concentração das duas formas de nitrogênio $N(-III)$, NH_3 e NH_4^+ em solução aquosa é atribuída ao pH e a temperatura

da solução. O equilíbrio das formas é a pH 9,4 onde se estabelece 50% de ambas as formas. Em pH abaixo do ponto de equilíbrio o NH_4^+ é favorecido e em pH acima de 9,4 a NH_3 é favorecida (GERRARDI, 2002).

A formação de NH_3 e NO_2^- obedece ao equilíbrio de dissociação das Equações 1 e 2 respectivamente, dependendo do pH e da temperatura.



A concentração de NH_3 e NH_4^+ , e NO_2^- e HNO_2 em solução aquosa, variando-se pH e a temperatura pode ser observada na Figura 2. Quando se aumenta o pH do meio se aumenta a concentração de NH_3 e diminui HNO_2 .

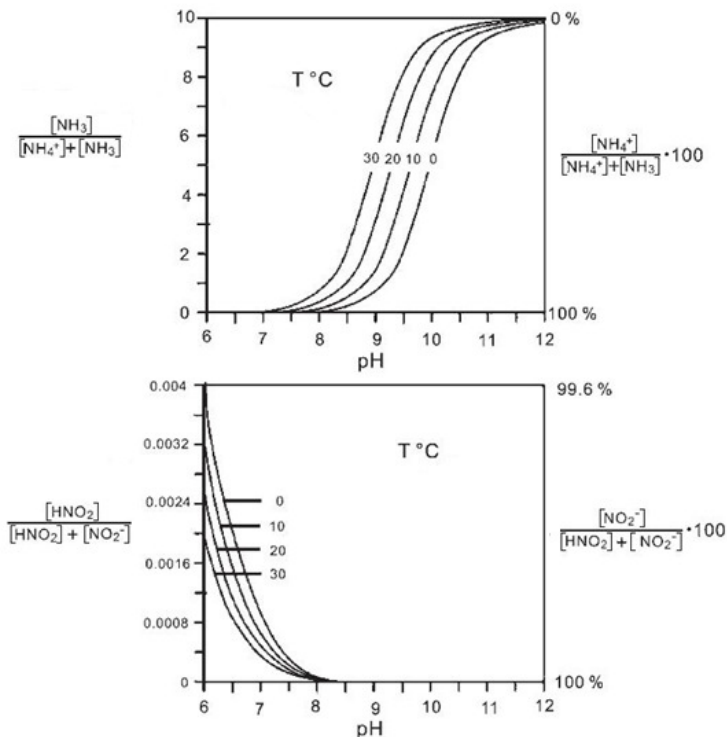


Figura 2 – Influencia da temperatura e do valor do pH no equilíbrio das espécies NH_3 e NH_4^+ , e NO_2^- e HNO_2 .

Fonte: Adaptado de WISMANN *et al.*, 2007.

Pode-se conhecer a presença e estimar o grau de estabilização da matéria orgânica presente em efluentes pela verificação da forma como estão presentes os compostos de nitrogênio na água residuária. O nitrogênio presente nos dejetos frescos de animais está quase todo combinado sob forma de proteína e uréia; as bactérias no seu trabalho de oxidação biológica transformam o nitrogênio presente primeiramente na forma de uréia em amônia, depois em nitritos e depois em nitratos (METCALF e EDDY, 2003).

A concentração com que o nitrogênio aparece sob as várias formas indica a idade da água residuária ou o grau de estabilização em relação à demanda de oxigênio. Os nitritos são muito instáveis em efluentes líquidos e se oxidam facilmente para a forma de nitratos, sua pre-

sença indica uma poluição já antiga e raramente excede 1,0 mg/L em esgoto sanitário ou 0,1 mg/L nas águas de superfície. Já os nitratos são a forma final de uma estabilização e podem ser utilizados por algas ou outras plantas para formar proteínas, que por sua vez podem ser utilizadas por animais para formar proteína animal (METCALF e EDDY, 2003).

Efluentes contendo formas de nitrogênio podem causar impactos a ecossistemas aquáticos e terrestres. Alguns dos problemas que as formas nitrogenadas podem causar no meio ambiente são apresentados na Tabela 4 (MATIO, 2000).

Tabela 4 - Impactos causados pelas formas mais comuns do nitrogênio em efluentes líquidos.

Estado de oxidação	Impacto ambiental
N (-III) Amônia/Amônio	Demanda de oxigênio: oxidação da amônia que é descarregada no meio ambiente aquático diminui a concentração do O ₂ no meio líquido Toxicidade aquática: a amônia na forma não iônica é tóxica para muitos compostos aquáticos.
N (III) Nitrito/ N (V) Nitrato	Fornecimento de água: nitrito pode causar metahemoglobine-mia. Eutrofização: nutrientes causam excessivo crescimento de algas que reduzem o O ₂ durante a noite e produzem compostos orgânicos que causam odor e sabor à água.

Fonte: Mattio, 2000.

O íon nitrito tem relativa toxicidade por possuir capacidade de interagir com a hemoglobina, formando metahemoglobina que é incapaz de se ligar ao oxigênio, doença conhecida como metahemoglobinemia, causando deficiência no transporte de oxigênio pelo sangue para as células, porém a intoxicação direta pelo íon nitrito é rara. No entanto quando ocorre em humanos, comumente ocasionada pela ingestão de quantida-

des elevadas de nitrato que no estomago é reduzido a nitrito (BAILEY et al, 2002).

3.4 Processos biotecnológicos para remoção de nitrogênio

Atualmente existem inúmeras alternativas na remoção de compostos nitrogenados tanto biológicas como físico-químicas. Sabe-se que os processos biológicos normalmente são de baixo custo e demandam menos mão de obra do que os demais.

Quanto aos processos biotecnológicos de remoção de nitrogênio cita-se: a nitrificação - desnitrificação conhecido como processo convencional, do qual os primeiros estudos datam de 1890 (KHIN e ANNACHHATRE, 2004); processo SHARON, uma das alternativas da nitrificação propostas mais recentemente; processo ANAMMOX, oxidação anaeróbia da amônia; e processo CANON, remoção completa de amônia via nitrito.

3.4.1 Nitrificação/desnitrificação: Processo convencional

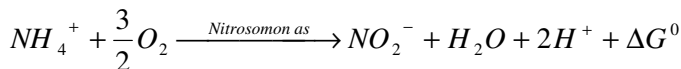
O processo de nitrificação/desnitrificação convencional consiste da nitrificação autotrófica da amônia a nitrato, ou seja, oxidação do N (-III) a N (V) e desnitrificação heterotrófica do nitrato a nitrogênio gasoso, redução do N (V) a N (0). Essas reações ocorrem dentro das células ou bactérias, por isso são consideradas reações bioquímicas (GERRARDI, 2002).

3.4.1.1 Nitrificação

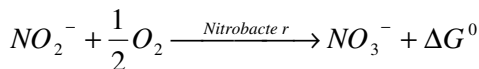
Espécies pertencentes ao gênero *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* são responsáveis pela maior parte da nitrificação na natureza (ANTHONISEN et al, 1976).

As bactérias do gênero *Nitrosomonas* oxidam amônia-N (-III) a nitrito-N (III) com hidroxilamina como um produto intermediário, enquanto as bactérias do gênero *Nitrobacter* oxidam $N-NO_2^-$ (III) a $N-NO_3^-$ (V) em uma única etapa (GRADY et al., 1999).

A reação de nitrificação aeróbia da amônia envolve o oxigênio gasoso como acceptor final de elétrons, e ocorre segundo as Equações 3 e 4.



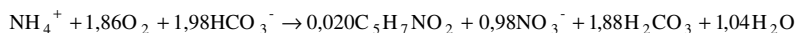
Equação 3



Equação 4

O crescimento das bactérias do gênero *Nitrosomonas* é mais favorecido do que o das *Nitrobacter*, tal afirmação se comprova assumindo que o crescimento celular é proporcional à energia liberada na reação e pelo fato de que a reação de oxidação da amônia ser 3,0-3,8 vezes mais energética (240 a 350 KJ.mol⁻¹) do que a oxidação do nitrito (65 a 90 KJ.mol⁻¹) (WIESMANN et al., 2007).

Segundo Henze *et al.* (1997) a equação que determina a reação da oxidação da amônia a nitrato, como sendo uma única etapa, é apresentada na Equação 5



Equação 5

Nas diferentes etapas da oxidação da N-NH₃ (-III) a N-NO₃⁻ (V), as reações são catalisadas por enzimas específicas. As reações mais complexas ocorrem na primeira etapa a nitritação ou oxidação da N-NH₃ (-III) a N-NO₃⁻ (III) onde aparecem intermediários como NH₂OH (hidroxilamina). Duas enzimas que participam dessas reações são as mais importantes, a amônia monooxigenase que age na conversão de NH₃ para NH₂OH e hidroxilamina oxidoreductase que age na conversão de NH₂OH para HNO₂. Existem outras enzimas catalisando reações na região da parede celular das bactérias oxidadoras de amônia, conforme representado na Figura 3, como a nitrito reductase que age na redução do HNO₂ a NO e a óxido nítrico reductase que catalisa a redução do NO a N₂O e por fim a óxido nitroso reductase que catalisa a reação de redução do N₂O a N₂ (HOOPER *et al.*, 1997; KLOTZ e STEIN 2007; BOCK e WAGNER, 2006).

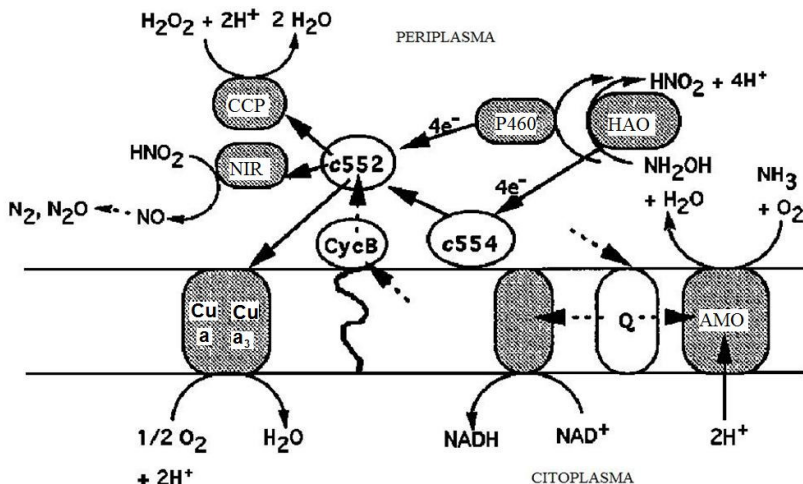


Figura 3 – Componentes do sistema de oxidação de nitrogênio e transporte de elétrons em *Nitrosomonas*. AMO – amônia monooxigenase; HAO – hidroxilamina oxidoreductase; P460 – citocromo P460; Q – ubiquinona-8; CycB – tetrahemo citocromo c da membrana; c552 – citocromo c552; ccp – dihemo c553 peroxidase; Nir – nitrito redutase; NOR óxido nítrico redutase; N₂OR – óxido nitroso redutase. As linhas sólidas representam mecanismos conhecidos e as linhas pontilhadas representam mecanismos não completamente conhecidos, portanto, hipotéticos.

Fonte: HOOPER *et al.*, 1997.

Em uma segunda etapa, apresentada na Figura 4, ocorre a oxidação do nitrito-N (III) a nitrato-N (V), ou seja, nitratação. Nesta etapa participam as bactérias do gênero *Nitrobacter*. A reação é catalisada pela enzima nitrito oxidoreductase (NXR), essa enzima se encontra ligada na parte interna da parede celular da célula. Essa enzima age tanto na oxidação do nitrito a nitrato como na redução do nitrato a nitrito, portanto a reação é reversível. Outra enzima de papel importante nessa reação é a HCO (hemo-cobre oxidase) do citocromo a₃, grupo de proteínas, contendo um átomo de cobre no grupo hemo, que fazem parte do sistema transportador de elétrons das mitocôndrias e agem como coenzimas intermediárias da cadeia respiratória celular (HOOPER, *et al.* 1997; KLOTZ e STEIN 2007; GARCÍA-HORSMAN *et al.*, 1994).

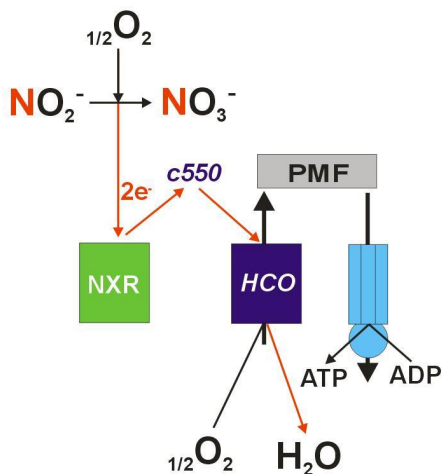


Figura 4 – Componentes do sistema da reação de nitratação e suas enzimas correspondentes. NXR – nitrito oxidoreductase; c550 – citocromo c550; HCO – hemo-cobre oxidase; PMF – força motriz de prótons; ATP – adenosina tri-fosfato; ADP – adenosina di-fosfato.

Fonte: Adaptado de KLOTZ e STEIN 2007.

De fato sabe-se que as bactérias nitrificantes são autotróficas, portanto elas não têm a capacidade de incorporar compostos orgânicos exógenos, por obterem energia da oxidação de compostos inorgânicos. Muitas das equações que definem a cinética de crescimento das bactérias nitrificantes não levam em consideração que o dióxido de carbono é a única fonte de carbono necessária. Ainda a taxa máxima de crescimento das nitrificantes é muito menor quando comparado a taxa de crescimento das heterotróficas (GRADY *et al.*, 1999).

Apesar de o processo de nitrificação ser autotrófico também pode ocorrer pela ação de bactérias heterotróficas, que utilizam o carbono orgânico e oxidam a amônia a nitrato, como *Arlhrobacer* e *Thiosfera pantotropha* (BITON, 2005).

A taxa de crescimento da biomassa nitrificante é pequena e vai depender das condições de crescimento. Vários são os parâmetros que influenciam na performance de nitrificação de populações de bactérias nitrificantes, como oxigênio dissolvido (OD), pH, temperatura (T), tempo de retenção hidráulico (TRH) e tempo de retenção celular (TRC), destes OD e pH são os mais importantes (WISMANN *et al.*, 2007).

O OD deve ser monitorado em um reator onde se objetiva a nitrificação completa principalmente por poder apresentar uma forma de seleção das diferentes populações, isso ocorre facilmente, independentemente do objetivo.

Segundo Canziani *et al.* (2006) as populações de bactérias oxidadoras de nitrito são facilmente inibidas pela limitação do oxigênio dissolvido, tal acontecimento é facilmente evidenciado na Tabela 5, onde percebe-se que a razão da concentração celular da população de bactérias oxidadoras de amônia em relação as bactérias oxidadoras de nitrito (X_{NS}/X_{NB}) aumenta consideravelmente quando é restringido o OD do meio.

Tabela 5 – Parâmetros calculados e medidos das populações de bactérias oxidadoras de amônia e bactérias oxidadoras de nitrito. μ_{NS} – velocidade específica de crescimento da população de oxidadoras de amônia; μ_{NB} - velocidade específica de crescimento da população de oxidadoras de nitrito; OD – oxigênio dissolvido no meio.

Período do experimento	μ_{NS} (d^{-1})	μ_{NB} (d^{-1})	X_{NS}/X_{NB}	Observações
233-328	0,625	0,555	2,96	OD > 2,0 mg.L ⁻¹
358-369	0,450	0,129	16,54	OD entre 0-0,5 mg.L ⁻¹
370-383	0,468	0,192	25,02	
384-396	0,474	0,256	42,43	
397-405	0,632	0,395	31,66	OD entre 0,5-1,5
420-433	0,582	0,275	18,97	mg.L ⁻¹

Fonte: Adaptado de Canziani, 2006

O pH tem significativa importância quanto ao crescimento celular, conforme observa-se na Figura 5, na operação de reatores nitrificantes principalmente por reger o equilíbrio das formas de amônia (NH₃) e amônio (NH₄⁺), e nitrito (NO₂⁻) e ácido nitroso (HNO₂), pois, efetivamente, somente amônia e ácido nítrico são os doadores de elétrons, ou seja, substrato, isso porque a célula gasta menos energia para transportar essas formas pela parede celular do que as formas ionizadas amônio e nitrito (WISMANN *et al.*, 2007)

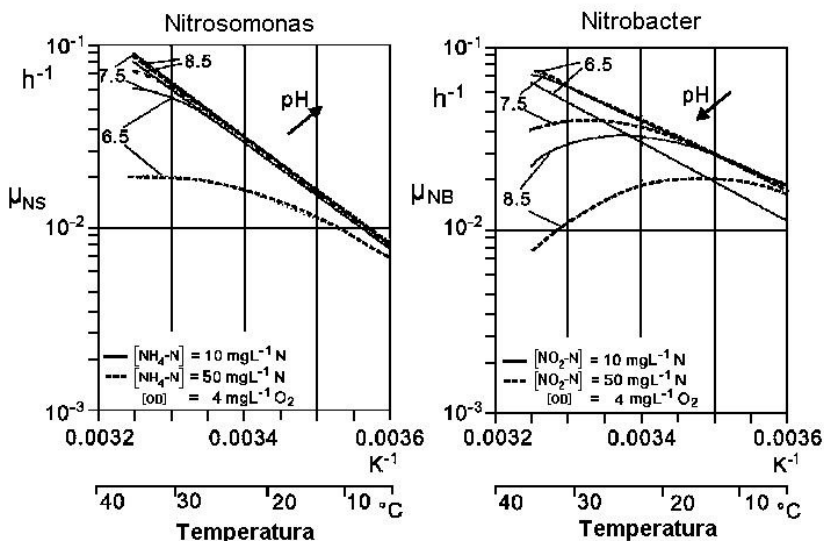


Figura 5 – Velocidade de crescimento específica das bactérias do gênero *Nitrosomonas* (μ_{NS}) e *Nitrobacter* (μ_{NB}) em função do pH, da Temperatura e Concentração do meio de alimentação.

Fonte: WISMANN *et al.*, 2007.

Ainda Anthonisen, *et al.* (1976) demonstraram que mesmo em pHs próximos da neutralidade, dependendo da concentração de amônia total e nitrito do meio, pode existir inibição de *Nitrosomonas* e/ou *Nitrobacters* pela presença de amônia livre ou ácido nitroso em excesso. A Figura 6 apresenta a inibição de *Nitrosomonas* e *Nitrobacters* conforme a variação do pH e da concentração de amônia total e nitrito. Por fim, para que o oxigênio dissolvido não seja limitante à uma nitrificação completa, deve-se manter uma concentração superior a 2 mg $O_2 L^{-1}$ no reator.

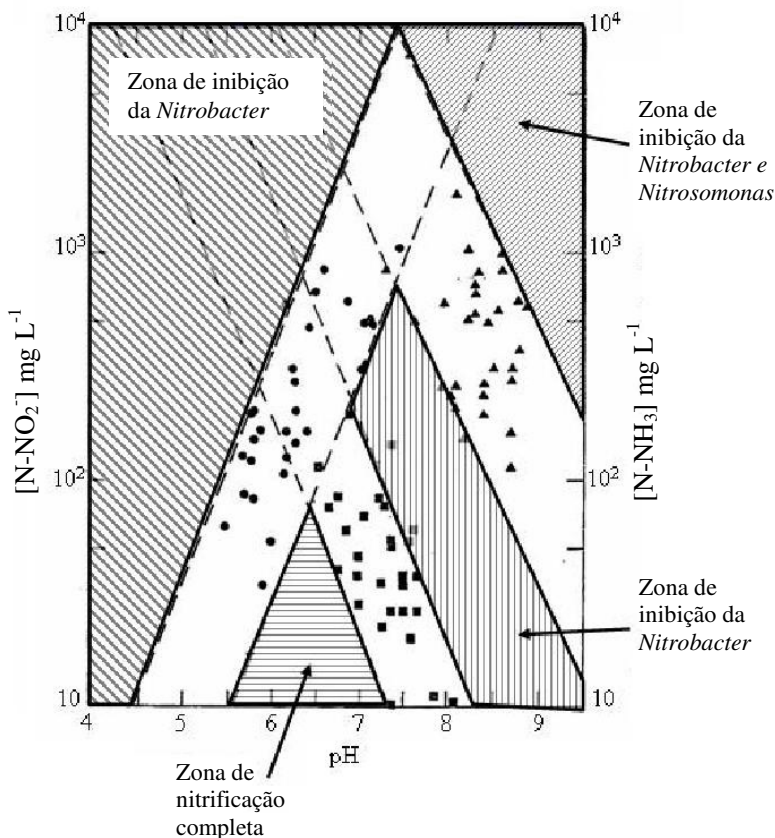
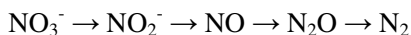


Figura 6 – Comportamento das bactérias do gênero *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* em diferentes faixas de concentração de amônia livre e ácido nítrico em função do pH.

Fonte: adaptado de ANTHONISEN et al, 1976.

3.4.1.2 Desnitrificação

A desnitrificação faz parte do ciclo do nitrogênio, é a transformação do NO_3^- a N_2 em condições de ausência de O_2 . Este é um processo redutivo e desta maneira é uma forma de respiração. Ocorre em quatro estágios, segundo a Equação 6.



Equação 6

Cada etapa dessa reação é catabolisada por metaloenzimas específicas, recentemente foram visualizadas as estruturas dessas enzimas em alta resolução, com exceção da óxido nítrico redutase. Além disso, já se sabe que podem ser mais de um tipo de redutase por etapa. Em geral, as enzimas necessárias para a desnitrificação somente são produzidas sob, ou próximo a, condições anaeróbias, e se as células em crescimento anaeróbio forem expostas ao O₂ essas enzimas são prontamente inibidas. Ainda, as reações são catabólicas, ou seja, regidas por microrganismos heterótrofos, necessitando de matéria orgânica, como fonte de carbono para sua síntese celular (SPANNING, *et al.* 2007; MENDONÇA, 2002; METCALF e EDDY, 2003).

Segundo Tiedje (1988) *apud* Abreu (1994) os microrganismos mais frequentemente encontrados na natureza são dos gêneros *Pseudomonas* e *Alcaligenes*. Entretanto muitos outros são descritos na literatura como sendo microrganismos que realizam reações de desnitrificação, como, *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Hypomicrobium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Propionibacterium*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirillum*, e *Vibrio* entre outros gêneros dessas bactérias (METCALF e EDDY, 2003).

Contudo nas últimas duas décadas muitos estudos foram feitos para comprovar que as reações de oxidação da amônia e redução do nitrato podem ser realizadas por um único microorganismo através da nitrificação heterotrófica, ou seja, a desnitrificação ocorreria em ambientes aeróbios (CASTIGNETTI e HOLLOCHER, 1984; ROBERTSON, *et al.* 1989; PATUREAU, 1994; BAEK, *et al.*, 2001)

Na maioria das bactérias as enzimas responsáveis pela desnitrificação recebem elétrons provenientes das correntes dos sistemas respiratórios da membrana citoplasmática. Em outras palavras, a desnitrificação é uma forma de respiração e parte componente da respiração com o sistema de transporte de elétrons.

A desnitrificação ocorre com a participação de componentes específicos. Entre eles o ubequinol/ubequinona. A reação de redução do ubequinona para ubequinol ocorre utilizando elétrons provenientes de redutores como, NADH, ácidos orgânicos voláteis, succinato, etc. Na desnitrificação, o ubequinol é oxidado diretamente na parede citoplasmática pela nitrato redutase. Há uma estrutura cristalina correspondente para tal enzima, normalmente conhecida como “Nar”, assim sabe-se em

detalhes como a enzima funciona. Em resumo, o ubequinol é oxidado em direção a superfície periplasmática da membrana, com a liberação de H^+ para o periplasma, mas a transferência de elétrons ocorre através da membrana para o sítio ativo, que está localizado em um domínio globular que se projeta para dentro do citoplasma. Mas o ponto fundamental a observar aqui é que a transferência de elétrons por *Nar*, juntamente com a liberação de H^+ e absorção nos dois lados da membrana, gera uma força motriz de prótons através da membrana. A localização do sítio de redução de NO_3^- no lado citoplasmático da membrana requer um sistema de transporte de NO_3^- conforme observado na Figura 7. Tal tarefa acredita-se ser a função da proteína NarK que é um transportador tanto de fora para dentro da célula como o inverso. Normalmente a proteína NarK é a fusão de duas proteínas juntas. Evidências apontam para que uma dessas proteínas catalise a entrada do NO_3^- para a célula com um ou mais H^+ . Isso permitiria a entrada do NO_3^- na célula para iniciar a respiração.

No estado estacionário, a importação do NO_3^- seria em troca da exportação do NO_2^- para o periplasma, um processo que seria o intercâmbio neutro de elétrons e assim não afetando, nem dissipando, a força motriz de prótons.

A exportação do NO_2^- para o periplasma é necessária em função de que é onde se localiza a nitrito redutase (NIR em Figura 12) nos sistemas desnitrificantes (BAKER, *et al.* 1998; MOIR e WOOD, 2001; SPANNING, *et al.* 2007; ZUMFT, 1997)

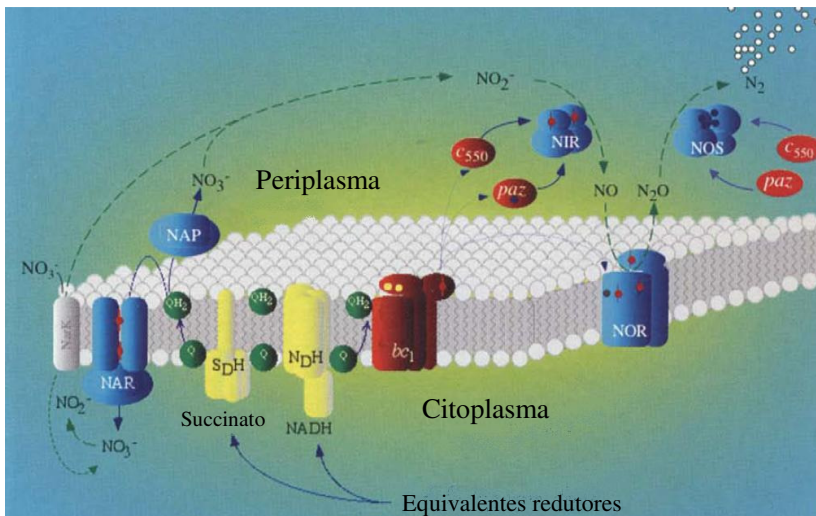


Figura 7 – Esquema do processo de desnitrificação completa em *Paracoccus denitrificans*. Linhas tracejadas: transportes dos óxidos de nitrogênio; linhas sólidas: transporte de elétrons. SDH, succinato dehidrogenase; NDH, NADH dehidrogenase; Q, quinona; bc_1 , complexo citocromo bc_1 ; c_{550} , citocromo c ; paz, pseudoazurina; NAR, nitrato redutase da membrana; NIR, nitrito redutase tipo cd_1 ; NOR, óxido nítrico redutase tipo BC; NOS, óxido nítrico redutase; NarK, transportador $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$.
Fonte: SPANNING, *et al.* 2007.

Os elétrons são entregues para o citocromo cd_1 , por um monohemo citocromo tipo c , o citocromo c_{550} , ou pela proteína cupredoxina conhecida como pseudoazurina. Estas duas proteínas periplasmáticas e hidrossolúveis são reduzidas pelo complexo integral da membrana, chamado de complexo citocromo bc_1 , que por sua vez é reduzido a ubiquinol. Este complexo não é específico da desnitrificação, ele ocorre em diversos sistemas respiratórios em todas as bactérias e na transferência mitocondrial de elétrons

O óxido nítrico é gerado pela nitrito redutase, mas em baixas concentrações por causa da sua toxicidade, todavia este não deixa de ser um intermediário livre da desnitrificação. A óxido nítrico redutase é uma enzima presente na membrana celular, que participa da redução do óxido nítrico a óxido nítrico. Acredita-se, ainda não comprovado em laboratório, ser fornecida pela pseudoazurina ou pelo citocromo c_{550} em comum com a nitrito redutase. A etapa final da desnitrificação é catali-

sada pela óxido nitroso redutase, outra enzima periplasmática, age na redução do óxido nitroso à nitrogênio gasoso (BAKER, *et al.* 1998; MOIR e WOOD, 2001; SPANNING, *et al.* 2007; ZUMFT, 1997).

Segundo Wrage *et al.* (2001), os microrganismos responsáveis pela desnitrificação são anaeróbios facultativos, ou seja são capazes de utilizar tanto o oxigênio como o NO_3^- e NO_2^- . Portanto, o processo é inibido inclusive em baixas concentrações de oxigênio dissolvido.

Quanto aos intermediários do processo de desnitrificação o NO e N_2O são gasosos e se acumulam no meio quando suas enzimas são inibidas principalmente em pH baixo.

Os microrganismos oxidam um substrato orgânico como fonte de energia produzindo inúmeros equivalentes de redução.

A relação C/N (carbono/nitrogênio) influencia na competição entre a redução dissimilatória do nitrato à produtos gasosos e a amonificação (ISOLDI & KOETZ, 2004).

Segundo Her *et al.* (1995) a eficiência de desnitrificação não é comprometida quando a relação C/N está acima de 1 utilizando metanol e acima de 2 utilizando ácido acético como fonte de carbono, conforme observado na Figura 8.

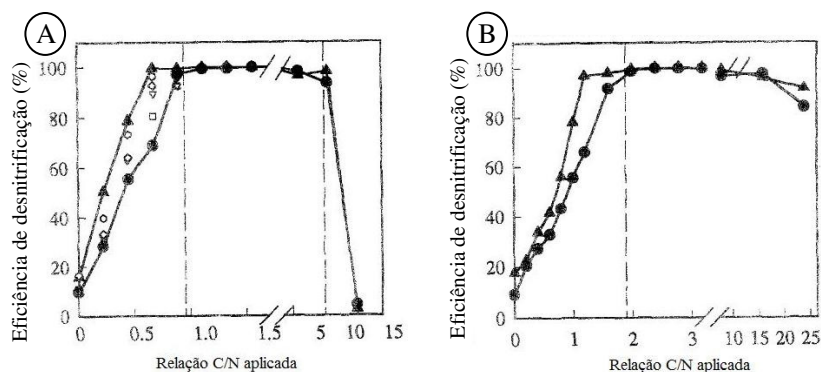


Figura 8 – Efeito da relação C/N na eficiência de desnitrificação. Nitrogênio: (▲) nitrato; (●) nitrito; e (□), (◇), (Δ), (○), são 20, 40, 60, 80% de $[\text{N-NO}_2^-]/[\text{N-NO}_x^-]$, respectivamente. Usando como fonte de carbono em “A” metanol e em “B” ácido acético.

Fonte: Her *et al.*, 1995.

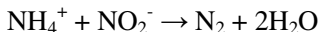
3.4.2 *Novas alternativas para remoção de nitrogênio*

As novas alternativas para remoção de nitrogênio são na sua maioria baseadas na eliminação de nitrogênio utilizando o nitrito como aceptor de elétrons e não o nitrato. Para se ter nitrito disponível é necessário realizar nitrificação (nitrificação parcial), em que a subsequente oxidação do nitrito seja impedida.

Algumas dificuldades quanto ao estabelecimento desses processos são encontradas principalmente em se tratando de longos períodos de operação e a fase estacionária normalmente é difícil de ser atingida. Alguns cuidados devem ser tomados com a maioria desses processos quanto a possível eliminação de nitrito para o meio ambiente, isso por causa da considerável toxicidade do mesmo.

3.6.2.1 *Anammox*

Durante as últimas duas décadas o processo anammox evoluiu de uma parte bastante inexplorada do ciclo biológico do nitrogênio. Tornou-se claro que anammox é uma peça chave no ciclo global do nitrogênio. O processo anammox é a oxidação da NH_4^+ para N_2 com o NO_2^- como aceptor final de elétrons (Equação 7). A energia livre de Gibbs associada a esta reação é ainda maior do que a para a oxidação aeróbia do NH_4^+ e da suporte ao crescimento autotrófico, como foi referido pela primeira vez por Engelbert Broda em 1975. O processo anammox realmente foi descoberto 10 anos mais tarde, em um reator piloto utilizado para desnitrificação no tratamento das águas residuárias provenientes de uma fábrica de levedura. Esta descoberta foi importante por duas razões. A primeira, o processo anammox é muito atrativo para tratamento de efluentes com altas concentrações de nitrogênio amoniacal. Em segundo lugar, que por mais de um século o ciclo global do nitrogênio era considerado completo, porém não havia uma forma de a amônia ser oxidada sob condições anóxicas. (OP DEN CAMP *et al.* 2007).



Equação 7

A rota metabólica proposta por JETTEN, *et al* (1999) indica que o aceptor de elétrons, nitrito, é reduzido a hidroxilamina e a hidroxilamina reage, de maneira desconhecida ainda, com o doador de elétrons amônio, culminando com a produção de nitrogênio gasoso. No entanto

uma nova rota foi proposta, esquematizada na Figura 9, onde a hidrazina é o intermediário desta última etapa, postulando que a oxidação da hidrazina, catalisada pela enzima hidrazina oxidase, a N_2 gera os elétrons para a redução inicial de nitrito, catalisada pela enzima nitrito redutase, a hidroxilamina. Parte desta rota metabólica ocorre dentro de um compartimento peculiar dessas bactérias chamado Anammoxosoma, que ocupa de 30 a 60% do volume da célula (JETTEN *et al.*,2000).

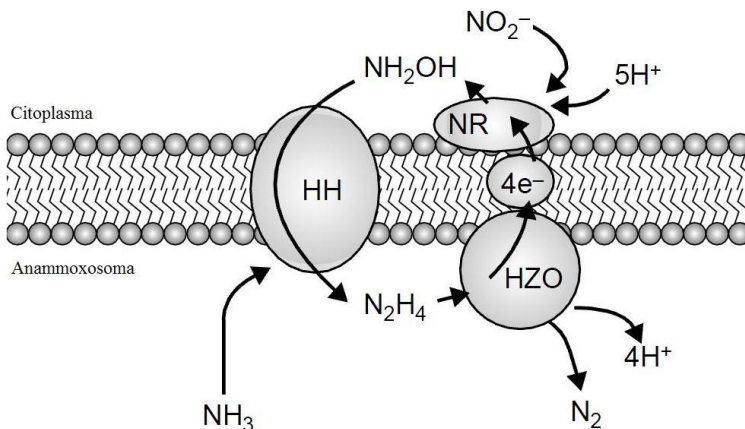


Figura 9 – Mecanismo da oxidação anaeróbica da amônia. NR é a enzima nitrito redutase (NH_2OH é o produto assumido); HH é a enzima hidrazina hidrolase; HZO é a hidrazina oxidase, que é equivalente a hidroxilamina oxidoreductase, produzida pelas oxidadoras aeróbica de amônia.

Fonte: JETTEN *et al.* 2001.

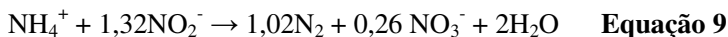
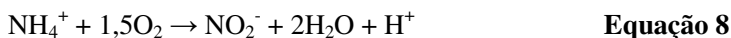
Os microrganismos do processo anammox são abundantes no meio ambiente. Segundo Reginatto *et al.* (2005), observaram consumo de nitrito e amônia na fase de enriquecimento da biomassa desnitrificante de lodo de uma lagoa de tratamento de efluentes de abatedouro, através de análise por hibridização *in situ* de amostras da biomassa confirmaram a existência de microrganismos do filo *Planctomycetes* comprovando que as perdas de nitrogênio na fase de enriquecimento da biomassa eram causadas por atividade anammox.

Segundo Schierholt Neto (2007) que inoculou dois reatores anammox e acompanhou seu enriquecimento, o dejetos de suíno mostrou-se como uma promissora fonte de inóculo para o enriquecimento de

microrganismos oxidadores anaeróbios de amônia. O reator inoculado com lodo proveniente de uma lagoa de nitrificação/desnitrificação desativada se mostrou como um inóculo de melhor qualidade que o retirado de um decantador secundário de um sistema de lodos ativados tratando dejetos de suínos.

3.6.2.2 Remoção autotrófica completa de nitrogênio via nitrito (CANON)

No processo CANON a remoção de amônio ocorre por dois processos distintos. No primeiro, o amônio é parcialmente convertido a nitrito (nitritação) por microrganismos aeróbios oxidadores de amônio sob condições de oxigênio limitado. Em segundo bactérias anammox convertem o nitrito produzido junto com parte do amônio remanescente a nitrogênio gasoso e pequena quantidade de nitrato. Ambos os processos ocorrem em um único reator, e em um único estágio segundo as Equações 8 e 9 (SLIEKERS *et al*, 2002).



O desempenho do processo CANON depende da competição entre os microrganismos envolvidos. Os microrganismos oxidadores de nitrito devem competir com os oxidadores de amônia (competição por oxigênio) e com os microrganismos anammox (competição pelo nitrito). Os microrganismos autotróficos envolvidos no processo CANON têm diferentes taxas de crescimento em diferentes temperaturas, mudanças de temperatura podem resultar em mudanças no desempenho do processo (HAO, *et al*. 2002).

Neste processo a oxidação do nitrito a nitrato (nitração) é inibida pela baixa concentração de OD e pela elevada concentração de NH_4^+ no meio (5 mmol L^{-1} ou 70 mg L^{-1} de N-NH_4^+). A eficiência deste tipo de sistema é ligada diretamente com o fornecimento de oxigênio dissolvido, conforme o tamanho dos agregados ou espessura do biofilme, maiores quantidades de oxigênio podem ser fornecidas, aumentando a eficiência do sistema (NIELSEN *et al*, 2005).

Existe um grande número de estudos do processo CANON em escala laboratorial. A carga volumétrica aplicada é mais baixa do que a

aplicada ao ANAMMOX. Contudo, como somente um reator é requerido, ha economia significativa que pode ser vantajosa dependendo do efluente a ser tratado (SCHMIDT *et al.*, 2003).

Segundo Nielsen (2005), um reator SBR do tipo *air lift*, com o processo CANON estabelecido, remove até $1,5 \text{ Kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, além de a biomassa suportar distúrbios na composição do efluente.

3.6.2.3 Sistema de reator único para processo de conversão de altas concentrações de íon amônio em nitrito (SHARON)

O processo SHARON foi concebido para promover a remoção biológica de nitrogênio via nitrito em efluentes com altas concentrações de amônio. É uma excelente alternativa de nitrificação para elevada concentração de amônio e baixa relação C/N. Ele não produz grande quantidade de lodo biológico, requer menos oxigênio que o processo convencional, pois a oxidação vai apenas até nitrito (VAN DONGEN *et al.* 2001; MOSQUERA-CORRAL, *et al.* 2005). O controle de pH é muito importante, isso porque os organismos oxidadores de nitrito são inibidos em pH baixos (altas concentrações de HNO_2) e baixa concentração de OD. O processo é operado em altas temperaturas ($> 25^\circ\text{C}$), então promovendo o rápido crescimento das oxidadoras de amônia, enquanto as *Nitrobacter* podem ser lavadas para fora do sistema. Isto é caracterizado por pela ausência de tempo de retenção de biomassa, ou seja, o crescimento das *Nitrobacter* e o descarte da biomassa estão em equilíbrio (HELLINGA, *et al.* 1998; VAN KEMPEN, *et al.* 2001).

Portanto, no processo SHARON deve-se tomar cuidado principalmente para o fato de que as bactérias do gênero *Nitrobacter* quando submetidas a altas temperaturas têm taxa de crescimento menor que as do gênero *Nitrosomonas*. Portanto, as condições ideais em um reator de mistura completa são temperatura acima de 30°C e tempo de retenção hidráulico abaixo de dois dias (VERSTRAETE & PHILIPS, 1998). A Figura 10 apresenta a variação da velocidade de crescimento comparativa entre estes dois microrganismos em função da variação do TRH e da temperatura.

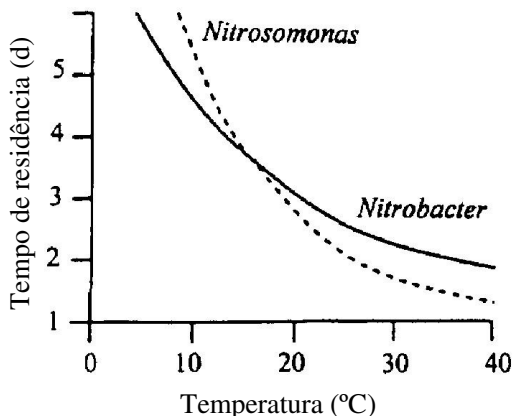
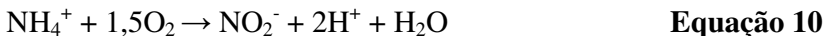


Figura 10 – Taxa de crescimento das *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* em função da temperatura e tempo de retenção hidráulica. A temperaturas mais altas a taxa de crescimento é maior para as *Nitrosomonas*.

Fonte: VERSTRAETE e PHILIPS, 1998.

As reações do processo SHARON seguem a Equação 10.



Quando os custos de implantação de um processo SHARON são comparados aos custos de implantação de um processo convencional de remoção de nitrogênio, o processo SHARON requer um investimento inicial relativamente menor, principalmente em função das dimensões do reator serem bem menores. O processo tem uma produção considerada baixa de lodo biológico. Todavia, seus custos operacionais podem ser consideravelmente maiores, devido principalmente a necessidade de promover um controle muito grande da temperatura, pH, tempo de retenção hidráulica, concentração do substrato e oxigênio dissolvido (VAN KEMPEN *et al*, 2001).

3.5 Manejo e tratamento de efluentes da suinocultura

Segundo Kunz *et al.* (2008) para aumento da eficiência no tratamento das águas residuárias da suinocultura, deve-se tratar os efluentes no menor tempo possível. Não estocar os efluentes por longos períodos

antes do tratamento evita que grande parte dos nutrientes se solubilize e possam ser retirados com tratamentos mais simples e de menor custo.

Apesar disso as técnicas de manejo empregadas ainda são antiquadas e não se adaptaram as novas tecnologias, contudo diversas são as tecnologias propostas por inúmeros autores para minimização dos impactos causados pelos efluentes da suinocultura, sem sombra de dúvida, a estocagem e aplicação no solo é a prática mais utilizada no Brasil, apesar de novas alternativas terem tomado maior espaço nos últimos anos (Kunz, *et al.* 2009).

3.5.1 Armazenamento e aplicação no solo

No Brasil, a forma mais usual de manejo de dejetos consiste no armazenamento destes em esterqueiras ou lagoas e posterior aplicação no solo (KUNZ *et al.*, 2004).

Apesar de constituírem-se em uma opção de baixo custo para produtores que possuem áreas de cultivo suficientes, onde estes resíduos possam ser utilizados como fertilizante orgânico. As recomendações agrônômicas para esta prática devem ser respeitadas levando-se em conta o balanço de nutrientes, imprescindível para nortear a tomada de decisão e mitigar os impactos ambientais (SEGANFREDO, 2007).

Para esterqueiras, o tempo de armazenamento recomendado para mínima estabilização da matéria orgânica e inativação de patógenos está por volta de 120 dias, (as legislações estaduais apresentam variações com relação à exigência e período de retenção). Durante o armazenamento, o dejetos sofre degradação anaeróbia podendo ocorrer liberação de gases responsáveis pela geração de odores, principalmente nos meses de verão, onde o aumento da temperatura ambiente favorece a atividade biológica e a volatilização de gases (KUNZ *et al.*, 2004).

Apesar das lagoas apresentarem uma remoção considerável de matéria orgânica, o nitrogênio permanece no efluente em concentrações bastante elevadas, necessitando de um pós-tratamento para atender aos padrões de emissão de efluentes líquidos previstos na legislação ambiental brasileira (SEGANFREDO, 2007).

Segundo Kosen (2003), para a diminuição do risco de contaminação, tanto de águas superficiais como subterrâneas, pela lixiviação de nutrientes provenientes da aplicação de dejetos no solo, faz-se necessário estudo das características físico-químicas do solo e necessidade de nutrientes para culturas específicas.

Ainda segundo SILVA (1973) o esterco de suíno funciona apenas como condicionador do solo, pois, na verdade, tem baixas concentrações de N, P e K, comparadas às dos adubos químicos. Além disso, a operação de aplicação direta no solo é extremamente complicada e se não há finalidade fertilizante. Há que se considerar a ocupação de áreas para o acúmulo e, por fim, o aspecto visual bastante desagradável. LOURES (1995) comentou sobre a salinização e deposição dos metais pesados presentes na composição, provenientes de dietas com excedentes de Cu ou Zn, por exemplo, como efeitos da disposição de dejetos de suínos em solos.

Portanto sem o devido estudo a utilização de dejetos *In natura* como fertilizantes pode se tornar altamente impactante.

3.5.2 *Biodigestores*

Biodigestores são uma das alternativas tecnológicas para gerenciamento dos dejetos de suínos permitindo a agregação de valor ao resíduo mediante a utilização do biogás gerado em sistemas de geração de energia e calor (PERDOMO *et al.*, 2003).

A digestão anaeróbia utilizando-se biodigestores para estabilização de dejetos de suínos a muito tempo já é conhecida. Vários modelos de biodigestores têm sido desenvolvidos e adaptados nos sentido de se buscar um aumento da eficiência destes sistemas aliado a uma redução de custos dos equipamentos (KUNZ *et al.*, 2004). No entanto, o sistema ainda tem enfrentando algumas limitações, principalmente no que diz respeito ao entendimento por parte dos usuários de alguns aspectos microbiológicos básicos, que são vitais para o bom funcionamento do sistema, e que nem sempre são seguidos, acarretando perda de eficiência do biodigestor (KUNZ *et al.*, 2004).

Todavia, tomados os devidos cuidados quanto a operação dos sistemas, os biodigestores são ferramentas importantes na minimização do potencial poluente dos dejetos de suínos.

Segundo Kunz *et al.* (2005), um biodigestor pode atingir eficiências de remoção de DQO e DBO de 87% e 91%, porém, não removem nutrientes (nitrogênio e fósforo). A Tabela 6 apresenta alguns dos resultados obtidos pelos autores. A eficiência de remoção de fósforo apresentada nesta tabela é mascarada pelo fato de que não ocorre efetiva remoção de fósforo e sim deposição de tal nutriente no lodo formado pelo sistema.

Tabela 6 – Médias (g L^{-1}) das determinações de carga orgânica e nutrientes para afluente e efluente de um biodigestor.

Parâmetro	Afluente	Efluente	% de Redução
DQO	65,09 ± 14,56	8,27 ± 1,58	87,30
DBO ₅ ²⁰	34,30 ± 8,11	3,00 ± 1,34	91,25
N-NH ₃	2,52 ± 0,75	2,36 ± 0,63	6,34
N _{NTK}	4,53 ± 1,07	3,14 ± 0,50	30,68
P _{Total}	1,60 ± 0,41	0,22 ± 0,02	86,25
Sólidos Voláteis	39,22 ± 17,54	8,29 ± 4,57	78,86

Fonte: Kunz *et al.* 2005.

3.5.3 Lagoas de estabilização

Sistemas de lagoas são amplamente utilizadas no tratamento de dejetos de suínos, principalmente por constituírem uma alternativa de baixo custo de implantação e operação (ZANOTELLI *et al.*, 2002).

Medri e colaboradores (1998) utilizaram um sistema de lagoas, conforme apresentado na Figura 11, com duas lagoas anaeróbias, uma lagoa facultativa e uma lagoa de aguapés para o tratamento de dejetos de suínos pós decantação e atingiram eficiências de remoção de 98% de DQO e 95% de DBO₅. Os resultados obtidos pelos autores estão apresentados na Tabela 7.

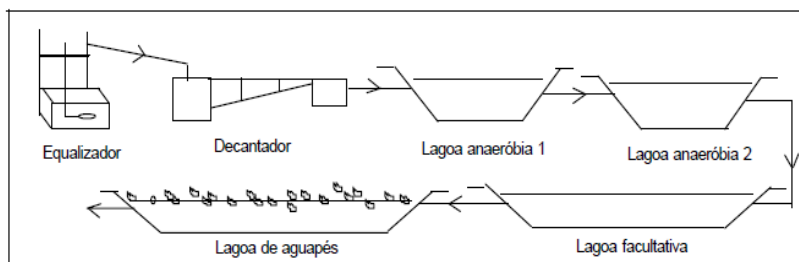


Figura 11 - Sistema de lagoas proposto por Medri e colaboradores (1998) para o tratamento de dejetos de suínos.

Fonte: Medri *et al.*, 1998.

Tabela 7 - Resultados médios (g.L^{-1}) das análises realizadas no acompanhamento do sistema de lagoas no tratamento de dejetos de suínos pós decantação.

Parâmetro	Afluentes	Efluentes	Redução
DBO	8,30	0,45	95%
DQO	15,1	0,35	98%
N_{total}	1,82	0,17	91%
P_{total}	0,39	0,02	93%
Sólidos Voláteis	5,89	0,54	91%

Fonte: Adaptado de Medri et al., 1998.

Contudo a alta eficiência de remoção de nutrientes, como nitrogênio e fósforo, apresentada em sistemas de lagoas de estabilização não removem efetivamente tais nutrientes.

Segundo Vivan *et al.* (2010), que também estudou um sistema de lagoas de estabilização utilizado no tratamento de águas residuárias da suinocultura, os principais agentes na eficiência elevada de remoção de amônia e fósforo são *stripping* e precipitação com o lodo respectivamente.

3.5.4 Novas alternativas: Sistemas de tratamento compactos

Atualmente, novas alternativas para o tratamento das águas residuárias da suinocultura vem sendo estudadas. Sistemas de tratamento compactos trazidos principalmente dos tratamentos de efluentes industriais e adaptados a realidade dos efluentes suinícolas.

Kunz *et al.* (2009) estudaram uma Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos (ETDS), que encontra-se ilustrado na Figura 12, se baseia principalmente na combinação de tratamento físico-químico com tratamento biológico. Obtiveram resultados de remoção de DQO e NTK de 97% e 76%, respectivamente, conforme pode ser observado na Tabela 8.

Esses sistemas, que combinam tratamento físico-químico com tratamento biológico, têm vantagens frente aos convencionais, principalmente por permitirem um melhor controle dos processos envolvidos, trabalharem com tempo de retenção hidráulico (TRH) menores do que uma semana e produzirem um efluente de melhor qualidade, com a possibilidade de reuso na propriedade, diminuindo-se a pressão sobre os

recursos hídricos. Permitem ainda a recuperação de calor ou energia (pelo biogás produzido) e a inserção da tecnologia no mercado de carbono. Contudo, exige maiores investimentos iniciais e melhor capacitação da mão-de-obra do que as esterqueiras e os biodigestores (MIELE e KUNZ, 2007).

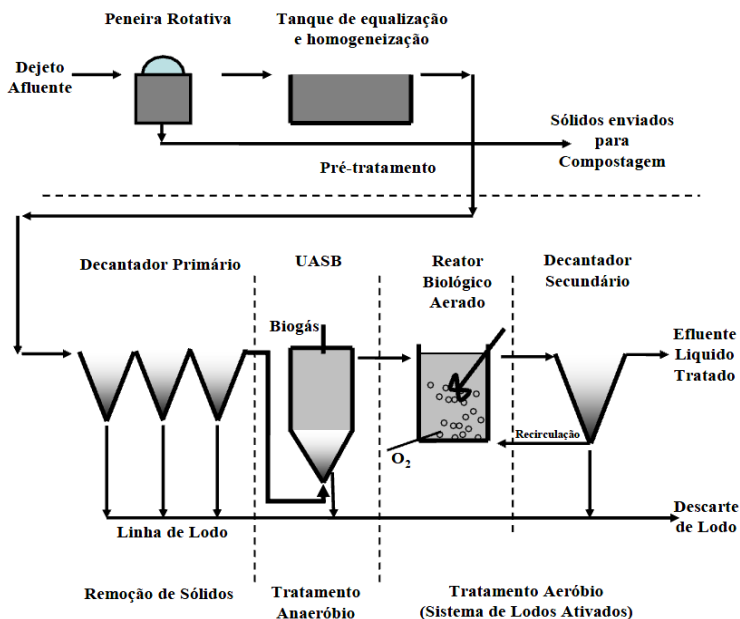


Figura 12 – Esquema do sistema compacto de tratamento de dejetos de suínos (ETDS).

Fonte: Schierhold, 2007.

Tabela 8 – Resultados médios (g.L^{-1}) das análises realizadas no acompanhamento da ETDS no tratamento de dejetos de suínos.

Parâmetro	Efluente	Afluente	Remoção
DBO	9,15	0,25	97%
DQO	17,57	0,55	97%
NTK	1,84	0,44	85%
P _{total}	0,49	0,07	86%
Sólidos Voláteis	-	-	-

Fonte: Adaptado de Kunz et al., 2009.

Higarashi e colaboradores (2004) propuseram um sistema compacto comercial (MISUMO[®]) com pequenas adaptações para se adequar aos efluentes suíncolas. Uma fotografia do sistema é apresentada na Figura 13. Segundo Higarashi a principal adaptação necessária ao sistema foi a inclusão de um sistema de separação de fases, tipo peneira estática, na entrada do sistema. O sistema como um todo obteve resultados satisfatórios, remoção de DBO e DQO de 99% e 98% respectivamente os demais resultados são apresentados na Tabela 9, e tem como grande vantagem a necessidade de uma área reduzida para sua implantação.



Figura 13 - Sistema de tratamento de efluente sanitário compacto comercial (MISUMO[®]) adaptado ao tratamento de efluentes de um sistema de produção de suínos.

Fonte: Higarashi et al., 2004.

Tabela 9 – Resultados do sistema de tratamento compacto MISUMO[®]. Os resultados colhidos foram separados em dois grupos, o primeiro do sistema de separação de fases e o segundo somente do sistema compacto (MISUMO[®]).

Parâmetro	Sistema de separação de fases (peneira estática)			Sistema compacto (MISUMO [®])		
	Afluente	Efluente	Remoção	Afluente	Efluente	Remoção
DBO	6,63	1,54	77%	1,54	0,09	94%
DQO	64,52	11,92	82%	11,92	1,24	90%
NTK	4,10	1,58	61%	1,58	0,12	92%
P _{total}	1,52	0,16	89%	0,17	0,1	41%

Fonte: Adaptado de Higarashi et al., 2004.

Mais recentemente Vanotti e colaboradores (2009) propuseram um sistema multi-estágios de alta tecnologia para o tratamento de dejetos de suínos. O sistema consistia de uma unidade de separação sólido-líquido, uma unidade de nitrificação-desnitrificação e uma unidade de desinfecção e separação de fósforo, conforme esquema apresentado na Figura 14.

Este teve inspiração direta em uma antiga versão do sistema multi estágio atual (VANOTTI et al., 2007).

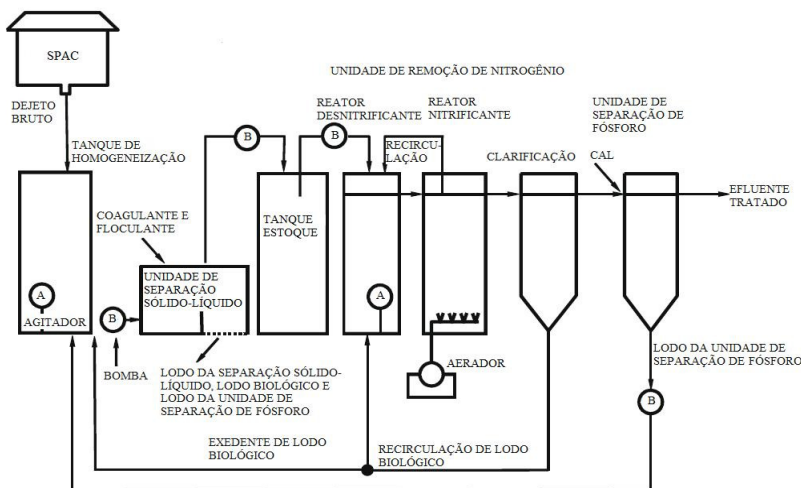


Figura 14 - Esboço esquemático da segunda geração do sistema de tratamento de dejetos de suínos proposto por Vanotti *et al.* (2009).

Fonte: Adaptado de Vanotti *et al.*, 2009.

Na Tabela 10 podem-se observar os resultados obtidos por Vanotti *et al.* (2009).

Tabela 10 – Resultados das análises (g L^{-1}) do acompanhamento do desempenho do sistema de tratamento de dejetos de suínos e eficiência de remoção.

Parâmetro	Afluente	Efluente	Remoção
DBO	6,82	0,04	99%
DQO	20,66	0,79	96%
NTK	2,01	0,08	96%
Ptotal	0,49	0,04	93%
Sólidos voláteis	8,41	0,14	98%

Fonte: Adaptado de Vanotti *et al.*, 2009.

3.6 Configuração de reatores objetivando remoção de nitrogênio via nitrificação/desnitrificação

Como já foi discutida, a desnitrificação é um processo que utiliza o NO_3^- e NO_2^- como aceptores de elétrons, formas oxidadas do NH_3 , portanto a etapa de desnitrificação deve ser posterior a etapa de nitrificação em um sistema de tratamento de efluentes.

Um dos sistemas de reatores propostos utilizado no tratamento de efluentes por lodos ativados visando remoção biológica de nitrogênio é o mostrado na Figura 15, denominado *desnitrificação pós anóxica* onde a desnitrificação ocorre posteriormente a nitrificação, e os doadores de elétrons são fornecidos pela respiração endógena. Porém esse processo não se mostrou muito eficiente na desnitrificação, isso em função da baixa concentração de matéria carbonacea disponível para a desnitrificação (METCALF e EDDY, 2003; GRADY et al., 1999).

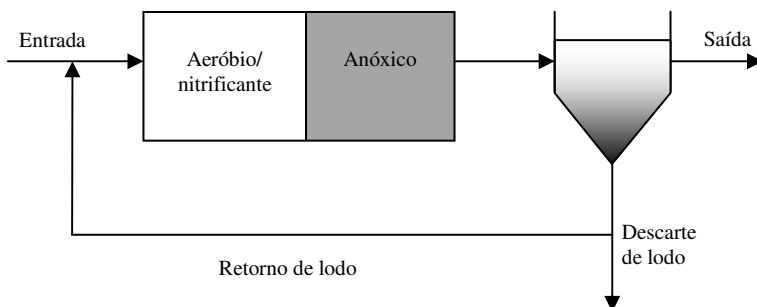


Figura 15 – Esquema de um sistema de reatores de mistura completa utilizando o processo de desnitrificação pós anóxica.

Fonte: METCALF e EDDY, 2003.

Em 1973 surgiu uma configuração diferente, onde utilizava quatro unidades reacionais ao invés de duas, adicionando mais um reator anóxico e um aeróbio. Esse novo processo foi chamado de Bardenpho. A Figura 16 apresenta um esquema deste processo.

A principal idéia do processo Bardenpho é a diminuição da concentração de nitrato na saída do sistema com mais um reator anóxico, que reduziria o nitrato utilizando o decaimento da concentração de biomassa. Contudo normalmente mais um pequeno reator aeróbio é coloca-

do posteriormente ao segundo reator anóxico para evitar problemas de sedimentabilidade do lodo associados ao processo de desnitrificação (GRADY *et al.*, 1999).

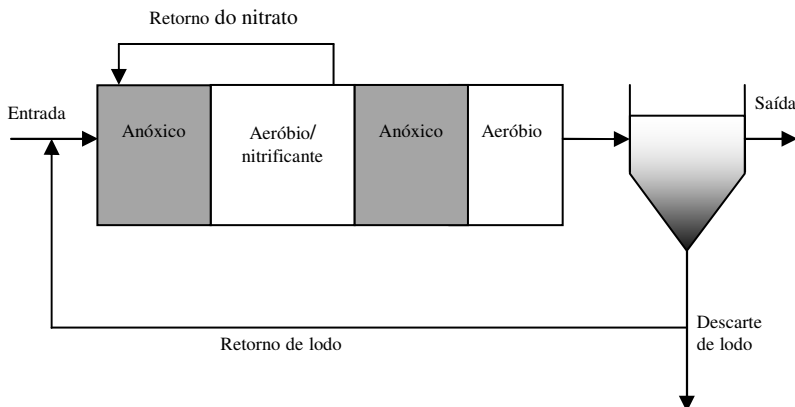


Figura 16 – Esquema de um sistema de reatores de mistura completa utilizando o processo Bardenpho utilizando o processo de desnitrificação pós anóxica.

Fonte: Adaptado de GRADY *et al.*, 1999.

3.7 Ludzak-Ettinger Modificado (MLE)

A primeira configuração objetivando a remoção de nitrogênio foi o processo proposto por Ludzak e Ettinger (LUDZACK e ETTINGER, 1962), conforme ilustrado na Figura 17. É um dos processos mais utilizados no tratamento de esgoto sanitário. O processo consiste de um tanque anóxico anterior ao tanque aeróbio onde ocorre a nitrificação. O nitrato produzido no tanque aeróbio retorna ao tanque anóxico. Isso porque é no tanque anóxico que estão os compostos carbonáceos presentes no efluente que servirão de doadores de elétrons na redução do nitrato. Mas, por causa do tanque anóxico preceder o tanque de aeração, o processo também é conhecido como *pré desnitrificação anóxica* (METCALF e EDDY, 2003; GRADY *et al.*, 1999; WIEMAN *et al.* 2007).

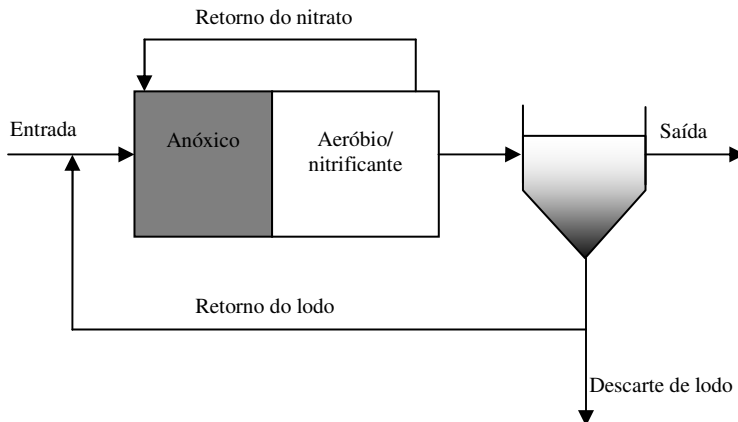


Figura 17 – Esquema de um sistema de reatores de mistura completa utilizando o processo Ludzak-Edinger Modificado.

Fonte: METCALF e EDDY, 2003.

No tratamento de esgoto sanitário normalmente se utiliza de um dos sistemas apresentados anteriormente. No entanto, por tal efluente apresentar relação carbono/nitrogênio baixa normalmente em alguns casos ocorre a falta de carbono orgânico para realização da desnitrificação no reator anóxico (METCALF e EDDY, 2003).

Para dejetos de suínos, tal fato não ocorre por haver grande quantidade de carbono orgânico disponível para a desnitrificação, ou seja, relação carbono/nitrogênio elevada.

Chung e colaboradores (2004) demonstraram a versatilidade do MLE utilizando o sistema no pós-tratamento de uma unidade de separação sólido-líquido em efluentes da suinocultura.

Ainda os autores testaram configurações consorciadas de MLE e DAF (*Dissolved Air Flotation*).

No entanto, os efluentes da suinocultura possuem alta concentração de sólidos suspensos totais o que pode ocasionar transtornos na operação dos reatores. Kunz, *et al.* (2009) afirmam que o pré tratamento físico-químico é indispensável para a sustentabilidade de qualquer sistema de tratamento biológico. Isso em função de que a alta concentração de sólidos suspensos totais ocasiona, em curto espaço de tempo, o acúmulo de sólidos nos reatores.

Ainda Kunz, *et al.* (2009) demonstra que quanto menor for o tempo de estocagem dos dejetos frescos maior será a eficiência de separação no pré tratamento físico-químico, principalmente em função de não haver tempo para solubilização de grande parte dos compostos orgânicos nitrogenados como proteínas e aminoácidos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta, caracterização e preservação do efluente utilizado na alimentação do sistema

Na operação dos reatores foi utilizado como meio de alimentação o efluente do flotodecantador da estação de tratamento de dejetos de suínos da Embrapa Suínos e Aves. Este flotodecantador recebia os dejetos de suínos “in natura”, após equalização e adição de agentes polieletrólitos, um coagulante (poliacrilamida) e um floculante (extrato de tanino), na Figura 18 é apresentado o flotodecantador da estação de tratamento de dejetos de suínos da Embrapa Suínos e Aves.



Figura 18 –Flotodecantador da estação de tratamento de dejetos de suínos da Embrapa Suínos e Aves. A, entrada do sistema; B, local onde foi realizada a coleta para alimentação do reator.

Foram coletados dois lotes de efluente do flotodecantador. O primeiro lote foi utilizado para alimentar o sistema desde o início até o dia 157. O segundo foi utilizado para alimentar o sistema durante o período do dia 158 até o dia 205. O efluente do flotodecantador era coletado em frascos plásticos de 5 L e então armazenados em congelador a -3 a -5°C com o objetivo de manter a menor variação possível nas caracte-

terísticas do efluente. As características dos dois lotes de efluente do flotodcantador são descritas na Tabela 11.

Tabela 11 – Características dos lotes coletados de efluente do flotodcantador da ETDS da Embrapa para alimentação do sistema.

	Lote 1	Lote 2
Volume coletado (L)	225 L	120 L
N_T (mg L ⁻¹)	1020	1520
N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	873,7	1394,5
N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	*	*
N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	*	*
COT (mg L ⁻¹)	2160	4110
Alcalinidade (mg L ⁻¹)	4880	4974
SSV/SST	0,75	0,76
Relação C/N	2,12	2,70

* Concentrações abaixo do limite de detecção.

Para alimentação do sistema, um frasco de 5 L era retirado no dia anterior ao início da sua utilização e descongelado à temperatura ambiente. Quando descongelado o efluente era adicionado juntamente com o restante do último frasco no recipiente de armazenamento da alimentação do sistema.

O efluente para alimentação era mantido em um erlenmeyer de 6 L sob agitação em tempo integral por agitador de barra magnética, com o objetivo de evitar decantação.

4.2 Aparato experimental

Para o desenvolvimento do trabalho foi utilizado um sistema de tratamento de efluentes baseado no processo Ludzak-Ettinger Modificado (MLE). Este consiste em duas unidades reacionais, uma para o reator desnitrificante e outra para o reator nitrificante, e um sedimentador da biomassa.

O sistema com os dois reatores unidos, que se encontra apresentado na forma de fluxograma na Figura 19 e na Figura 20 uma fotografia da mesma, foi alimentado por uma bomba peristáltica da marca Cole-Parmer Master Flex modelo HV-77120-42, o nitrato produzido foi retornado para alimentar o reator desnitrificante por uma bomba peristálti-

ca marca Cole-Parmer Master Flex modelo HV-07553-70 e a biomassa acumulada no sedimentador foi retornada para o reator desnitrificante por uma bomba peristáltica da marca Milan modelo BP-200. A aeração foi realizada por bomba de ar marca Air-Pump modelo G100 e dois difusores instalados no fundo do reator nitrificante.

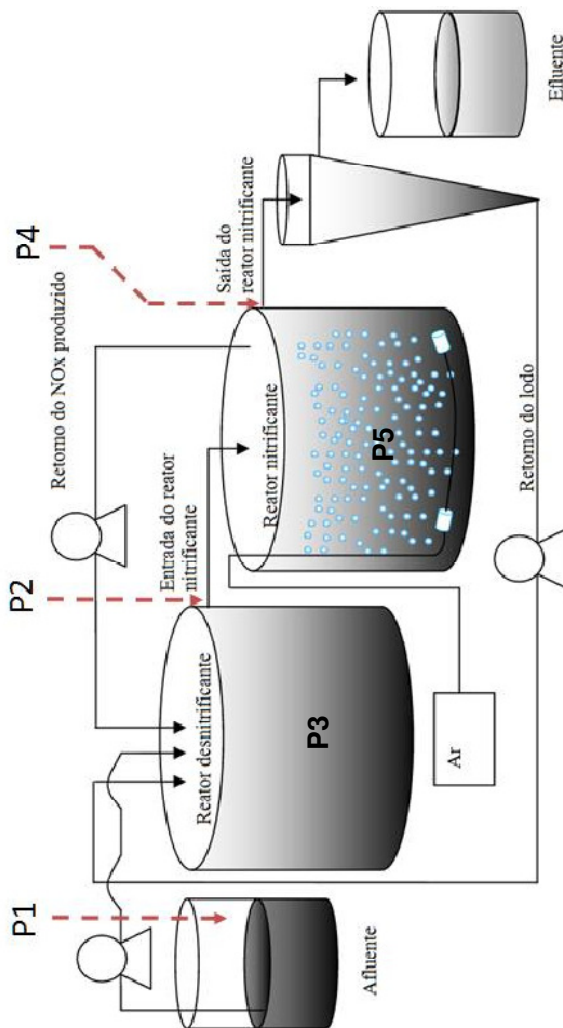


Figura 19 - Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes baseado no processo MLE em escala de laboratório. Onde: P1, P2, P3, P4 e P5 – pontos de amostragem.

Na figura 20 é observada a fotografia do sistema de reatores utilizado no experimento.

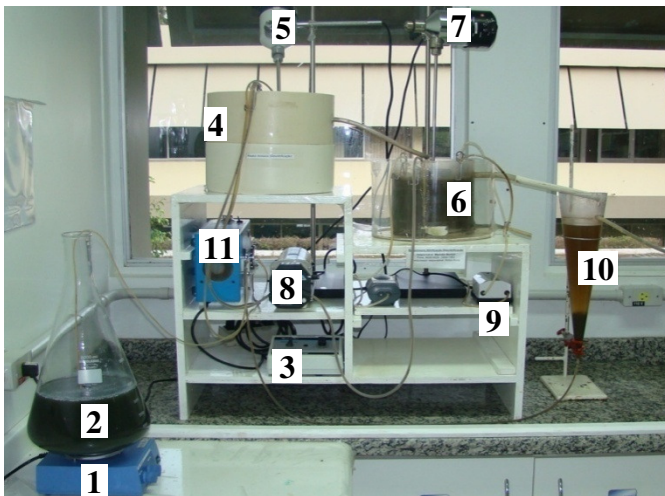


Figura 20 – Foto do sistema, onde: 1, agitador magnético; 2, recipiente de armazenagem da alimentação; 3, bomba peristáltica de alimentação do sistema; 4, reator desnitrificante; 5, agitador mecânico; 6, reator nitrificante; 7, agitador mecânico; 8, bomba peristáltica de retorno do nitrato; 9, bomba de aeração; 10, sedimentador; 11, bomba peristáltica de recirculação de lodo.

O reator desnitrificante, apresentado na Figura 21, constituiu-se de um reator anóxico de mistura completa de fluxo contínuo, de formato cilíndrico, confeccionado em PVC com dimensões de 0,2 m de altura e 0,1 m de raio, resultando em um volume total de 6,28 L e volume utilizado de 5 L. Foi alimentado com o efluente da saída do flotodecantador da ETDS.



Figura 21 – Reator desnitrificante.

O reator nitrificante, apresentado na Figura 22, constituiu-se de um reator aeróbio de mistura completa de fluxo contínuo, de formato cilíndrico, confeccionado em acrílico com dimensões de 0,2 m de altura e 0,1 m de raio, resultando em volume total de 6,28 L e volume útil de 5 L. O reator foi alimentado com efluente proveniente do reator desnitrificante por gravidade.

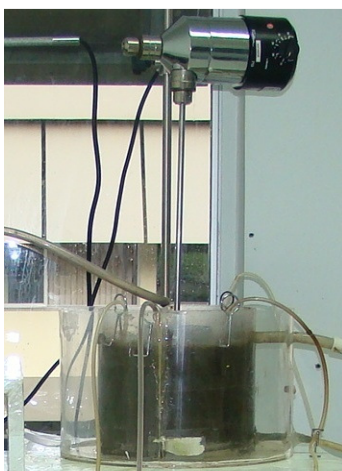


Figura 22 – Reator nitrificante

4.3 Inóculo utilizado

O lodo utilizado como inóculo para o sistema era proveniente de um reator de lodos ativados da estação de tratamento de dejetos de suínos da Embrapa Suínos e Aves, unidade descentralizada da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária localizada em Concórdia-SC.

O inóculo foi adaptado em laboratório por um período de 15 dias com aeração em tempo integral e meio de cultura conforme Tabela 14.

Foi utilizado volume de 0,5 L de lodo com concentração de 7,136 g L⁻¹ de SSV, ou seja massa total de 3,568 g de SSV.

O inóculo foi caracterizado através de ensaio de atividade nitrificante, segundo descrito por Reginatto *et al.* 2008.

4.4 Partida, operação do sistema e monitoramento do sistema

Para a partida do sistema, foram adicionados aos dois reatores 4,75 L de uma mistura com 10% efluente do decantador e 90% água (v/v). O sedimentador foi deixado vazio.

Posteriormente foi adicionado a cada reator 0,25 L do inóculo aclimatado resultando em concentração no meio líquido do reator de 0,356 gSSV L⁻¹, e iniciado o funcionamento dos agitadores e das bombas peristálticas de alimentação, de retorno do nitrato e de retorno do lodo. O sedimentador foi deixado vazio com o objetivo de não perder biomassas nos instantes iniciais de operação.

O sistema foi operado em três fases distintas, a primeira (I) com acréscimos na taxa de retorno do nitrato produzido em busca de uma taxa ótima para o processo, a segunda (II) com acréscimos na carga de nitrogênio total, administrada pelo controle da vazão de entrada do sistema, e a terceira (III) com acréscimos na carga de nitrogênio total administrada pelo aumento da concentração do efluente e aumento da vazão de entrada do sistema conforme apresentados na Tabela 12.

Na fase I o sistema foi operado em quatro períodos diferentes, alimentado pelo lote 1 de efluente a uma vazão de 1 mL min⁻¹, onde inicialmente, fixada a carga de alimentação em 0,14 gN_T L⁻¹ d⁻¹ (média dos 5 períodos da fase I), período 1, a taxa de retorno de nitrato foi de 3,5:1 e de lodo de 0,5:1 em relação a vazão de entrada do sistema, no entanto em virtude de problemas operacionais, fez-se necessário o aumento da taxa de retorno de lodo para 1:1, período 2. Nessa fase ainda foi aumen-

tada a taxa de retorno de nitrato para 4,5:1 no período 3, 5,5:1 no período 4 e retornada a 4,5:1 no período 5.

Sequencialmente, na fase II, foi fixada a taxa R_T (taxa de retorno de nitrato + lodo) considerada ótima encontrada na fase I e foi variada a vazão de alimentação a fim de aumentar a carga de N_T aplicada ao sistema. Foram realizados três aumentos de carga na fase II, no período 6 aumentada de $0,14 \text{ Kg } N_T \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ para $0,20 \text{ Kg } N_T \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, no período 7 para $0,24 \text{ Kg } N_T \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ e no período 8 para $0,30 \text{ Kg } N_T \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$.

No final da fase II o primeiro lote de efluente coletado do floto-decantador chegou ao fim, com isso fez-se necessária a realização da coleta do segundo lote de efluente.

No entanto, como era esperado, o efluente do flotodecantador do lote 2 era diferente do efluente do lote 1. Optou-se por alimentar o reator da mesma forma. O que ocasionou na fase III.

Na fase III, período 8, a carga foi aumentada para $0,41 \text{ Kg } N_T \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, com a vazão e a taxa de retorno de nitrato fixas, com o aumento da concentração de N_T presente no segundo lote. Contudo foi realizado mais um aumento da vazão de alimentação do sistema, no período 9, para $0,60 \text{ Kg } N_T \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Porém o sistema entrou em colapso, então foi optado por retroceder para as condições do período 8 e estabilizar novamente o sistema.

Os aumentos de carga foram determinados única e exclusivamente pela eficiência do sistema em remover N_T . Para cada aumento de carga era esperado o tempo necessário para o sistema recuperar sua eficiência antes de executar novo aumento de carga.

Tabela 12 – Variações impostas ao sistema em cada período, onde: F, fases; Lote, lotes de efluentes da saída do flotodecantador; P, períodos; Q, vazão de entrada de sistema; R_T , taxa da vazão de retorno do nitrato + lodo em função da vazão de alimentação; L_{NT} , carga volumétrica; TRH, tempo de retenção hidráulica.

F	Lote	p	Dias	Q (mL min ⁻¹)	R_T	L_{NT} (g L ⁻¹ d ⁻¹)	TRH (d)
I	1	1	1 - 50	1,0	4,0	0,15	6,9
		2	51-62	1,0	4,5	0,13	6,9
		3	63-85	1,0	5,5	0,14	6,9
		4	86-106	1,0	6,5	0,13	6,9
		5	107-126	1,0	5,5	0,13	6,9
II	1	6	127-140	1,5	5,5	0,20	4,6
		7	141-152	1,8	5,5	0,24	3,9
		8	153-164	2,0	5,5	0,30	3,5
III	2	9	165-185	2,0	5,5	0,41	3,5
		10	186-196	2,7	5,5	0,60	2,6
		11	197-205	2,0	5,5	0,41	3,5

Não foram realizados descartes de biomassa no sistema objetivando a obtenção do tempo máximo de funcionamento do sistema sem descarte de biomassa e a máxima concentração de biomassa que o reator suportaria.

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

Optou-se por iniciar o monitoramento do sistema a partir dos primeiros 10 dias uma vez que os reatores foram preenchidos com 90% de água. Os pontos de amostragem foram: P1 - entrada do sistema, P2 - saída do reator desnitrificante, P3 – meio líquido do reator desnitrificante, P4 - saída do reator nitrificante e P5 - meio do reator nitrificante. Na Tabela 13 são apresentados os pontos de coleta, as respectivas análises efetuadas e as respectivas frequências de amostragem e análise.

Tabela 13 – Pontos de coleta, análises realizadas e frequência.

Pontos	Análises realizadas	Frequência das análises
P1	CT, CI, COT, N _T , N-NH ₃ , N-NO ₂ e N-NO ₃	3 vezes por semana
	DQO	Esporadicamente
P2	CT, COT, N _T , N-NH ₃ , N-NO ₂ e N-NO ₃	3 vezes por semana
	DQO	Esporadicamente
P3	SST, SSF e SSV	3 vezes por mês
	pH, Temperatura e OD	Diariamente
P4	CT, CI, COT, N _T , N-NH ₃ , N-NO ₂ e N-NO ₃	3 vezes por semana
	DQO	Esporadicamente
P5	SST, SSF e SSV	3 vezes por mês
	pH, Temperatura e OD	Diariamente

4.5 Avaliação da relação COT X DQO e CI X Alcalinidade total

Foi realizada uma série de determinações com o intuito de obter uma relação entre Carbono orgânico total com a demanda química de oxigênio e carbono inorgânico com a alcalinidade total. Foram realizadas análises dos pontos de coleta P1, P2 e P4 apresentados na Figura 19, em duplicata. As coletas foram realizadas uma a cada mês a partir do terceiro mês de operação por quatro meses.

Os dados foram plotados em um gráfico de dispersão dos pontos experimentais entre COT x DQO e entre CI X Alcalinidade total, posteriormente foi realizada regressão linear para encontrar um modelo matemático que representasse a relação entre as respectivas análises.

4.6 Metodologias e técnicas laboratoriais

4.6.1 Nitrito (NO₂⁻)

Na determinação de nitrito optou-se por utilizar o método colorimétrico em um sistema de análise por injeção em fluxo conforme APHA, 1995, modificado segundo SCHIERHOLT NETO, *et al* (2006).

Foi utilizado um Sistema Multicanal FIALab – 2500. Cabos de fibra ótica SMA 200mm, que ligam a célula de reação ao espectrofotômetro (Ocean-optics S2000 – escala ótica de 200 a 850 nm). Lâmpada de halogênio de quartzo. Reagente de cor: Sulfanilamida, Ácido Ortofosfórico e N_1_naftiletilenodiamina dihidracloroto, sendo todo reagente grau P.A..

4.6.2 *Nitrato (NO_3^-)*

Na determinação de nitrato também se optou por utilizar o método colorimétrico em um sistema de análise por injeção em fluxo conforme APHA, 1995, modificado segundo Schierhold Neto, *et al* (2006).

Foi utilizado um Sistema Multicanal FIALab – 2500. Cabos de fibra ótica SMA 200mm, que ligam a célula de reação ao espectrofotômetro (Ocean-optics S2000). Lâmpada de halogênio de quartzo. Uma coluna com 5g de cádmio. Solução tampão: Cloreto de Amônio e EDTA Sal Dissódico. Reagente de cor: Sulfanilamida, Ácido Ortofosfórico e N_1_naftiletilenodiamina dihidracloroto, sendo todo reagente grau P.A..

4.6.3 *Alcalinidade total*

Para determinação de alcalinidade, utilizou-se do método titulométrico (APHA, 1995). Este método é aplicável à determinação da presença de carbonato e bicarbonatos em efluentes de sistemas de tratamentos de resíduos e água em geral.

Utilizou-se potenciômetro TECNAL Tec-3MP; um titulador semi-automático TITRONIC T-200. Para a análise, se fez necessário preparar as seguintes soluções; solução padrão de H_2SO_4 0,005 mol L^{-1} . O valor de alcalinidade é obtido segundo a Equação 11.

$$mgCaCO_3 \cdot L^{-1} = \frac{M \cdot A \cdot 100000}{V} \qquad \text{Equação 11}$$

Onde:

M = molaridade do ácido padronizado (mol L^{-1});

A = volume de ácido padronizado (mL);

V = volume de amostra (mL).

4.6.4 Nitrogênio amoniacal

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

4.6.5 Nitrogênio total (N_T)

Analísado com equipamento de análise elementar Multi Elementar Analytic® Multi C/N 2100 marca Analytik Jena equipado com detector elétricoquímico (CHD).

4.6.6 Carbono Total (CT), Carbono inorgânico (CI) e Carbono Orgânico Total (COT)

Analísado com o princípio da queima a 950°C e medido CO₂ por detector NDIR por infravermelho pelo equipamento de análise elementar Multi Elementar Analytic® Multi C/N 2100 marca Analytik Jena equipado.

4.6.7 Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A análise de DQO foi realizada segundo procedimento descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995). O procedimento baseia-se na digestão ácida de uma amostra, na presença de dicromato de potássio em sistema de refluxo fechado, realizada em um digestor a 150°C por duas horas, sendo efetuada a leitura da absorbância em espectrofotômetro a 600nm após o resfriamento da amostra.

4.6.8 Sólidos suspensos totais e voláteis.

Análise realizada segundo procedimento descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995). As amostras foram filtradas em filtro 0,45µm, secas em estufa a 105°C por uma hora (SST) e calcinadas em mufla a 550°C por 20 minutos (SSV).

4.6.9 Determinação de pH

As determinações de pH foram realizadas com potenciômetro da marca TECNAL modelo Tec-3MP com eletrodo de pH e calibrado segundo os procedimentos descrito pelo Standard Methods (APHA, 1995), com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0 da marca Merk.

4.6.10 Determinação de oxigênio dissolvido (OD)

As determinações de oxigênio dissolvido foram realizadas com medidor de oxigênio dissolvido, da marca YSI modelo 55 *Dissolved Oxygen*.

4.6.11 Testes de atividade nitrificante

Foram realizados testes de atividade nitrificante do lodo utilizado como inóculo e na biomassa ao final do experimento, principalmente com o objetivo de comparar os resultados, e verificar se ocorreu aumento da atividade nitrificante na biomassa.

Em função, realizaram-se ensaios de respirometria no qual se determinou a cinética de consumo de oxigênio decorrente do consumo de substrato pela quantidade de microrganismos, obtendo-se alguns parâmetros cinéticos do lodo, tais como $\mu_{\text{máx}}$ (velocidade específica máxima de crescimento), K_S (constante de saturação) e K_I (constante de inibição pelo substrato). A realização deste procedimento seguiu a metodologia descrita por Reginatto *et al.* (2008).

Primeiramente o lodo foi lavado com água destilada. O líquido sobrenadante foi descartado e este procedimento repetido até que a concentração de substrato (nitrogênio amoniacal) se anulasse. A seguir, o lodo lavado foi suspenso em um volume de meio apropriado para se ter uma concentração de sólidos voláteis de 7,0 g/L. O pH do sistema foi ajustado em 7,5 pela adição NaOH 5% e controlado por controlador de pH marca Jenco mod. 6311. A temperatura do sistema foi mantida em $30,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$.

Inicialmente o lodo foi aerado até atingir um valor de oxigênio dissolvido próximo a saturação ($7 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$), este valor medido pelo oxímetro da marca YSI 55 *Dissolved Oxygen*. A seguir, uma amostra do sistema foi retirada para determinar a concentração de substrato, somen-

te para constatar que esta concentração era próxima a zero. Então, a operação de oxigenação foi interrompida e mediu-se a queda da concentração de oxigênio ao longo do tempo. A velocidade de consumo de oxigênio encontrada representou a respiração endógena dos microrganismos. Este mesmo procedimento foi realizado para a determinação da cinética de consumo de oxigênio em diferentes concentrações de substrato através da realização de pulsos com determinadas concentrações.

Através do fator estequiométrico de conversão entre oxigênio e amônio, $4,25 \text{ mg O}_2 \cdot (\text{mg N-NH}_3)^{-1}$, obtido pela Equação 5, pôde-se ainda calcular a velocidade específica de consumo de substrato, Q_{NH_3} ($\text{mg N-NH}_3 \text{ gSST}^{-1} \text{ d}^{-1}$)

A partir das velocidades de consumo de substrato e das respectivas concentrações de amônio, através de um ajuste dos dados aos modelos de Monod (Equação 12) e de Andrews (Equação 13) obtiveram-se os parâmetros cinéticos para os microrganismos testados, através de regressão não linear dos dados experimentais, realizada pelo software SAS 9.1 (2002).

$$\mu = \mu_{\text{max}} \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad \text{Equação 12}$$

$$\mu = \mu_{\text{max}} \cdot \frac{S}{S + K_s + \frac{S^2}{K_I}} \quad \text{Equação 13}$$

4.6.12 *Ensaio cinéticos de consumo de substrato realizados nos reatores*

Os ensaios cinéticos de consumo de substrato têm como objetivo estimar a máxima velocidade de consumo de substrato dos reatores. Os mesmos foram realizados segundo metodologia descrita por Leite (2007).

Os ensaios foram realizados em batelada, o meio foi preparado com balão de 0,25 L de água destilada. Quando adicionado o meio de cultura o reator passou a ter 5,25 L de volume útil, ou seja, volume reacional.

O período de duração variou para cada experimento. A cada intervalo de tempo foram retirados 40 mL de amostra de cada reator, rea-

lizaram-se análises de COT e N-NO_3^- para as amostras do reator desnitrificante e de N-NH_3 e N-NO_3^- para o reator nitrificante.

Para os ensaios cinéticos de nitrificação foram preparados meios de cultura conforme descrito por Campos *et al.* (1999) (Tabela 14). Optou-se por iniciar os ensaios de nitrificação com concentração de 300 mg L^{-1} de NH_4Cl e seus respectivos micro-nutrientes.

Tabela 14 – Composição de nutrientes do meio sintético para o ensaio cinético de nitrificação.

Componentes	Concentração
NH_4Cl	1570 mg L^{-1}
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1934 mg L^{-1}
MgSO_4	98 mg L^{-1}
KH_2PO_4	410 mg L^{-1}
NaCl	1642 mg L^{-1}
NaHCO_3	8208 mg L^{-1}
Solução de Micronutrientes	$0,9 \text{ mL L}^{-1}$

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

O meio proposto por Wang *et al.* (1995) foi utilizado para o ensaio de desnitrificação. O meio continha $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de extrato de levedura, uma fonte de carbono como acetato de sódio, nitrato de sódio como fonte de nitrogênio e as soluções de micronutrientes apresentadas nas Tabelas 15 e 16.

No início dos ensaios cinéticos buscou-se uma relação COT:N_T de 5:1. A concentração inicial dos ensaios foi de aproximadamente $300 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ na forma de nitrato de sódio e 1800 mg de COT na forma de acetato de sódio.

Tabela 15 – Composição da solução de micronutrientes do meio sintético para o ensaio cinético de desnitrificação.

Componentes	Concentração (g L^{-1})
KH_2PO_4	2,90
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,10
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,17
NaCl	5,00

Fonte: WANG *et al.* (1995).

Tabela 16 – Composição da solução de traços de metais do meio sintético para a desnitrificação.

Componentes	Concentração (g L ⁻¹)
MnSO ₄	0,005
CuSO ₄	0,005
FeCl ₃	0,005
NaMoO ₄	0,005

Fonte: WANG *et al.* (1995).

4.6.13 Cálculos de carga

Os cálculos das cargas aplicadas aos reatores foram realizados segundo Equação 14.

$$L_x = \frac{[X] \cdot Q}{V} \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

- L = Carga aplicada ao reator (g d⁻¹);
- [X] = Concentração na entrada (g L⁻¹);
- X = N-NH₃ para carga de amônia;
- X = N-NO_x para carga de nitrito + nitrato;
- X = COT para carga orgânica;
- X = N_T para carga de nitrogênio total;
- Q = vazão de alimentação (L d⁻¹);
- V = volume do reator (L).

4.6.14 Balanço de massa e eficiência de remoção do sistema

4.6.14.1 Balanço de massa e eficiência de remoção de nitrogênio

A eficiência do sistema operando pelo processo MLE na remoção de nitrogênio foi determinada de acordo com a Equação 15.

$$E = 1 - \frac{[N_T]_s}{[N_T]_e} \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

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

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

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

Portanto, a eficiência teórica máxima para a razão de reciclo utilizada foi calculada a partir de um balanço de massa do sistema representado pela figura 19.

Algumas hipóteses se fazem necessárias para a descrição matemática do balanço de massa do sistema. As hipóteses foram:

- O sistema opere em estado estacionário sem limitação de carbono e oxigênio;
- O nitrogênio incorporado em biomassa seja desprezível;
- Todo o nitrogênio no meio de alimentação se encontre na forma de amônio.

Assim pode-se considerar que o nitrogênio amoniacal não sofre alteração no reator desnitrificante. Portanto, a Equação 16 representaria o balanço de massa para o nitrogênio amoniacal no reator desnitrificante.

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

Onde:

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

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

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

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

Q = vazão de alimentação (L d^{-1});

R_T = taxa de retorno do nitrato + lodo;

ed, sd, sn = entrada do desnitrificante, saída do reator desnitrificante e saída do reator nitrificante, respectivamente (Figura 19).

Ou seja:

$$Q \cdot [N-NH_4^+]_{ed} = (Q+R_T \cdot Q) \cdot [N-NH_3]_{sd} \quad \text{Equação 16}$$

A Equação 17 apresenta o balanço de massa para o nitrogênio amoniacal no reator nitrificante.

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

Onde:

$r[N-NO_3^-]_n$ = taxa de conversão de nitrogênio amoniacal em nitrogênio na forma de nitrato.

Ou seja:

$$(Q+R_T \cdot Q) \cdot [N-NH_3]_{sd} = r[N-NO_3^-]_n \quad \text{Equação 17}$$

Para o nitrogênio na forma de nitrato, o balanço é representado pela Equação 18.

$$(Q+R_T \cdot Q) \cdot [N-NO_3^-]_{sd} + r[N-NO_3^-]_n - (Q+R_T \cdot Q) \cdot [N-NO_3^-]_{sn} = 0$$

Onde:

$$(Q+R_T \cdot Q) \cdot [N-NO_3^-]_{sd} = 0$$

$[N-NO_3^-]$ = concentração de nitrogênio na forma de nitrato ($mg L^{-1}$);

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

R_T = taxa de retorno do nitrato + lodo;

ed, sd, sn = entrada do desnitrificante, saída do reator desnitrificante e saída do reator nitrificante, respectivamente (Figura 19).

Ou seja:

$$r[N-NO_3^-]_n = (Q+R_T \cdot Q) \cdot [N-NO_3^-]_{sn} \quad \text{Equação 18}$$

Fazendo as devidas substituições da Equação 17 na Equação 18 surge a Equação 19.

$$[N-NH_3]_{sd} = [N-NO_3^-]_{sn} \quad \text{Equação 19}$$

Ainda substituindo da Equação 19 na Equação 16 e rearranjando matematicamente, nos fornece a Equação 20.

$$[\text{N-NO}_3^-]_{\text{sn}} = [\text{N-NH}_3]_{\text{ed}} \cdot (1 + R_T)^{-1}$$

Portanto admitindo-se:

$$[\text{N-NH}_3]_{\text{ed}} = [\text{N}_T]_{\text{e}}$$

$$[\text{N-NO}_3^-]_{\text{sn}} = [\text{N}_T]_{\text{s}}$$

Tem-se a Equação 20.

$$\frac{[\text{N}_T]_{\text{s}}}{[\text{N}_T]_{\text{e}}} = \frac{1}{1 + R_T} \quad \text{Equação 20}$$

Substituindo a Equação 20 na Equação 15 temos então a Equação 21, a qual representa a eficiência teórica máxima na remoção de nitrogênio para a configuração do sistema de reatores da Figura 19.

$$E = \frac{R_T}{1 + R_T} \quad \text{Equação 21}$$

4.6.14.2 Eficiência de remoção de carbono orgânico total

O sistema é de mistura completa e fluxo contínuo, e a eficiência de remoção de carbono é dependente da razão de reciclo entre os reatores.

Portanto, a eficiência teórica máxima para a razão de reciclo utilizada foi calculada a partir de um balanço de massa do sistema representado pela figura 19.

O balanço de massa do carbono orgânico no reator nitrificante é representado pela equação 22.

$$(\text{Q} \cdot + R_T \cdot \text{Q}) \cdot [\text{C}]_{\text{sd}} - (\text{Q} + R_T \cdot \text{Q}) \cdot [\text{C}]_{\text{sn}} - r_n = 0 \quad \text{Equação 22}$$

Onde:

$$r_n = 0$$

r_n = taxa de consumo de carbono orgânico no reator nitrificante;

$[C]_{sn}$ = Concentração de COT na saída do reator nitrificante ($L d^{-1}$);

$[C]_{sd}$ = Concentração de COT na saída do reator desnitrificante ($L d^{-1}$);

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

R_T = taxa de retorno do nitrato + lodo;

O balanço de massa do carbono orgânico no reator desnitrificante é representado pela equação 23.

$$Q[C]_{ed} + R_T \cdot Q \cdot [C]_{sn} - (Q + R_T \cdot Q) \cdot [C]_{sd} - r_d = 0 \quad \text{Equação 23}$$

Onde:

r_d = taxa de consumo de carbono orgânico no reator desnitrificante;

$[C]_{ed}$ = Concentração de COT na alimentação do sistema;

$[C]_{sn}$ = Concentração de COT na saída do reator nitrificante;

$[C]_{sd}$ = Concentração de COT na saída do reator desnitrificante;

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

R_T = taxa de retorno do nitrato + lodo.

A eficiência de remoção de carbono orgânico total para o reator nitrificante, desnitrificante e para o sistema são apresentadas pela Equação 24.

$$E = \frac{[C]_e - [C]_s}{[C]_e} \quad \text{Equação 24}$$

Onde:

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

$[C]_s$ = Concentração de COT na saída do reator nitrificante, reator desnitrificante e sistema ($mg d^{-1}$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados obtidos durante todo experimento. Testes de atividade nitrificante do inóculo e testes de atividade nitrificante da biomassa final, estudo da relação Carbono Orgânico Total (COT) x Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Alcalinidade total x Carbono Inorgânico (CI), monitoramento do sistema, estabelecimento do processo nitrificação-desnitrificação, otimização da taxa de retorno do reator nitrificante para o desnitrificante, otimização da carga de alimentação, e ensaios cinéticos de consumo de substrato.

5.1 Estudo da relação Carbono Orgânico Total (COT) x Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Alcalinidade total x Carbono Inorgânico (CI)

O estudo tinha como objetivo encontrar uma relação entre as metodologias analíticas de Carbono Orgânico Total (COT) com a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Alcalinidade total com a de Carbono Inorgânico (CI).

Tal investigação se justifica porque as análises de COT e CI são realizadas pelo equipamento simultaneamente, não geram resíduos e economizam tempo na execução das análises além de oferecer uma ferramenta de comparação dos resultados encontrados no experimento.

Segundo Steinmetz *et al.* (2009) não foi possível encontrar uma relação satisfatória entre carbono total e DQO, porém citam que uma possível relação existiria entre COT e DQO.

Através disso, foi realizado estudo do comportamento das amostras coletadas dos reatores, quanto às frações correspondentes entre COT e DQO e entre Alcalinidade Total e CI. Os resultados das análises foram plotados em gráficos de dispersão e foi realizada regressão linear dos dados experimentais, para encontrar um modelo capaz de descrever o comportamento da relação.

O modelo encontrado para a relação entre DQO e COT foi linear, com R-quadrado de 0,975 e erro padrão de 111,8. O modelo, a dispersão dos dados experimentais, e a linha de tendência linear podem ser visualizados na Figura 23.

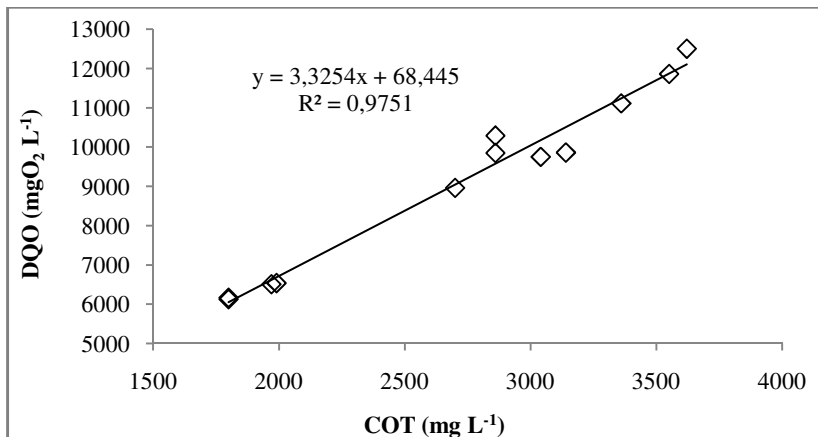


Figura 23 – Dados experimentais e regressão linear da relação entre DQO e COT.

Através da regressão linear chegou-se ao modelo proposto na Equação 24, que é uma equação linear.

$$[\text{DQO}] (\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}) = 3,325 \cdot [\text{COT}] (\text{mg L}^{-1}) + 68,44 \quad \text{Equação 24}$$

A partir do modelo foram estimados os valores para verificar o coeficiente de variação entre os valores reais e os valores estimados, os resultados podem ser observados na Tabela 17. Foram avaliados três pontos do reator, P1, P2 e P4, em quatro coletas distintas entre si de um mês.

Tabela 17 – Resultado do comparativo entre os valores reais de COT, de DQO reais, os valores estimados de DQO e o coeficiente de variação entre eles.

Pontos amostrados	COT (medido) (mg L ⁻¹)	DQO (medida) (mg L ⁻¹)	DQO (estimado) (mg L ⁻¹)	Coeficiente de variação (%)
P1 03/07	1970,0	6510,0	6618,7	1%
P1 04/08	1990,0	6540,0	6685,2	2%
P1 03/09	1800,0	6130,0	6053,4	1%
P1 05/10	1800,0	6170,0	6053,4	1%
P2 03/07	2860,0	10290	9577,9	5%
P2 04/08	3550,0	11860	11872	0%
P2 03/09	3140,0	9860,0	10509	5%
P2 05/10	2700,0	8960,0	9045,9	1%
P4 03/07	3360,0	11110	11240	1%
P4 04/08	3620,0	12500	12105	2%
P4 03/09	2860,0	9850,0	9577,9	2%
P4 05/10	3040,0	9750,0	10176	3%

Posteriormente à realização do estudo da relação entre COT e DQO, iniciou-se o estudo da relação entre Alcalinidade total e CI. Executado na mesma metodologia. Foram avaliados três pontos do sistema, P1, P2 e P4, depois de realizadas as análises os dados experimentais foram plotados em um gráfico e avaliada a dispersão dos mesmos comparativamente a uma regressão linear dos dados, para obtenção de um modelo capaz de demonstrar a relação entre as variáveis.

O modelo encontrado para a relação entre Alcalinidade total e CI foi linear, com R-quadrado de 0,983 e erro padrão de 142,8. A dispersão dos dados experimentais, o modelo e a linha de tendência podem ser visualizados na Figura 24.

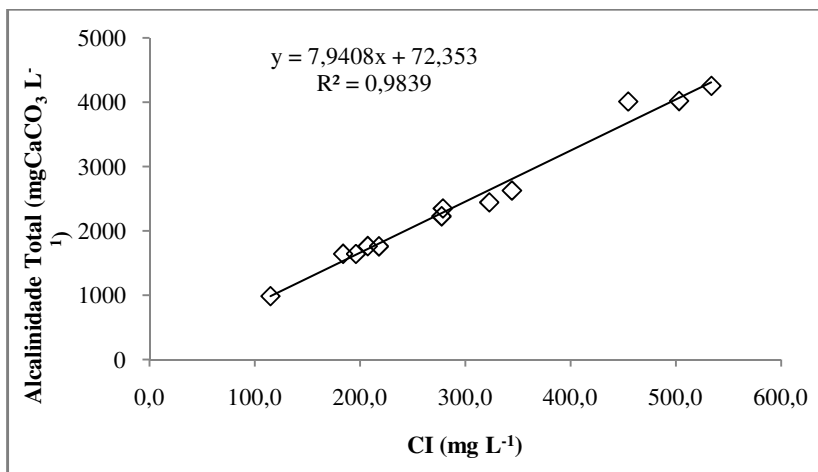


Figura 24 – Dados experimentais e regressão linear da relação entre Alcalinidade total e CI.

Através da regressão linear chegou-se ao modelo proposto na Equação 25, que é uma equação linear, ou seja, a concentração de CI dependerá diretamente da concentração da Alcalinidade total.

$$[\text{Alcalinidade}] (\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}) = 7,94 \cdot [\text{CI}] (\text{mg L}^{-1}) + 72,35 \quad \text{Equação 25}$$

Depois de encontrar o modelo apropriado, foram estimados os valores de Alcalinidade total para cada um dos valores de CI e posteriormente comparados com os valores reais. Na Tabela 18 podem ser observados os valores de Alcalinidade total reais e os valores de Alcalinidade total estimados, além do coeficiente de variação entre eles.

Tabela 18 – Resultado do comparativo entre os valores reais de CI, de Alcalinidade total, os valores estimados de Alcalinidade total e o coeficiente de variação entre eles.

Pontos amostrados	CI (medido) (mg L ⁻¹)	Alcalinidade total (medida) (mg L ⁻¹)	Alcalinidade total (estimada) (mg L ⁻¹)	Coeficiente de variação (%)
P1 03/07	533,6	4253,2	4309,1	1%
P1 04/08	503,0	4018,3	4066,2	1%
P1 03/09	454,6	4009,9	3681,9	6%
P1 05/10	217,8	1758,7	1801,7	2%
P2 03/07	277,3	2226,6	2274,1	1%
P2 04/08	344,1	2627,1	2804,5	5%
P2 03/09	322,6	2443,3	2633,8	5%
P2 05/10	278,5	2348,9	2283,6	2%
P4 03/07	183,7	1643,0	1530,9	5%
P4 04/08	207,1	1762,6	1716,7	2%
P4 03/09	196,0	1640,5	1628,6	1%
P4 05/10	114,8	985,5	983,9	0%

Os baixos coeficientes de variação para os dois estudos demonstram que é possível estimar a concentração de DQO e Alcalinidade com resultados de COT e Alcalinidade, através dos modelos propostos sem a perda de representatividade, para amostras dos reatores.

5.2 Testes de atividade nitrificante

Para verificar a atividade da biomassa a ser utilizada como inóculo dos reatores e a atividade da biomassa ao final do experimento, foram realizados testes de atividade nitrificante.

Os testes tinham como objetivo avaliar a microbiota presente na biomassa testada para realizar a função desejada, em outras palavras, verificar se havia microrganismos nitrificantes no lodo, e verificar se durante o experimento, as mudanças impostas ao reator foram positivas quanto a seleção e enriquecimento destes microrganismos.

5.2.1 Teste de atividade nitrificante do inóculo

A concentração de biomassa utilizada para realização dos testes foi de $7,1 \text{ gSSV L}^{-1}$. Seis diferentes concentrações iniciais de substrato foram utilizadas, variando entre 49 a $604 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$. A respiração endógena promoveu uma velocidade de consumo de oxigênio (QO_2X) de $0,082 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A velocidade específica de consumo de oxigênio referente a respiração endógena (QO_2) foi de $0,028 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Os resultados obtidos em cada um dos ensaios, expressos na forma gráfica, encontram-se no Anexo 1.

Através do coeficiente estequiométrico de conversão de amônio a nitrato, o consumo de 1 mg de N-NH_3 corresponde ao consumo de $4,25 \text{ mg}$ de O_2 . Portanto pode-se calcular a taxa específica de consumo de substrato para cada pulso com concentrações diferentes.

Os resultados do teste realizado a biomassa utilizada como inóculo são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados do teste de atividade nitrificante realizado com o lodo utilizado como inóculo do sistema.

Pulsos	S ($\text{mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$)	$\text{QO}_2\text{X} +$ Endógena ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	QO_2X ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	QO_2 ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ SSV min}^{-1}$)	QNH_3 ($\text{mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ SSV min}^{-1}$)
1	49,1	0,847	0,765	0,214	0,050
2	95,2	0,992	0,910	0,256	0,060
3	199,7	1,053	0,971	0,273	0,064
4	301,2	0,961	0,879	0,247	0,058
5	447,3	0,873	0,791	0,223	0,052
6	604,2	0,807	0,725	0,204	0,048

Estes valores foram plotados em um gráfico apresentados na Figura 25 da velocidade específica de consumo de O_2 em função da concentração de N-NH_3 em cada pulso. Os resultados encontrados apontam para uma inibição pelo aumento da concentração de substrato. No pulso 1 o QO_2 era $0,214 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ SSV min}^{-1}$, com o aumento da concentração de substrato o QO_2 aumentou, até o pulso 3 em que o QO_2 foi $0,273 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ SSV min}^{-1}$, onde a concentração do meio era de $199,7 \text{ mg L}^{-1}$, a partir do pulso 4 o QO_2 somente diminuiu a cada aumento da concentração do meio.

Através da regressão não linear dos resultados experimentais, foi possível encontrar o modelo que melhor representa o comportamento da biomassa nitrificante.

Os resultados das regressões não lineares dos pontos experimentais para o modelo de Monod e modelo de Andrews são apresentados na Figura 26.

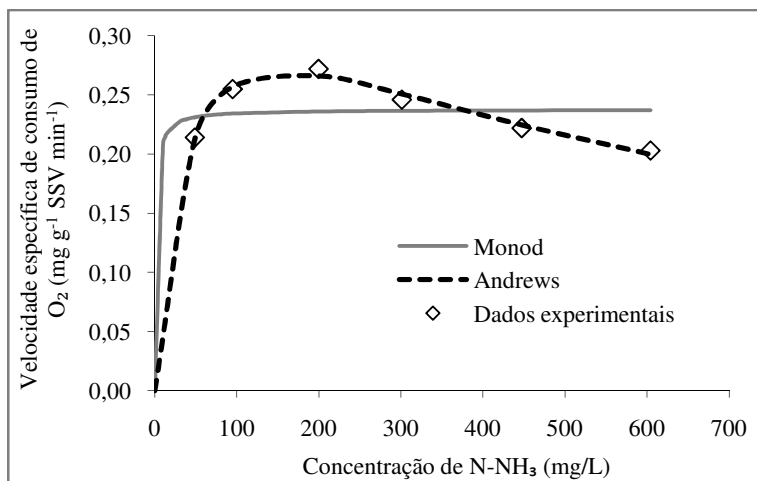


Figura 26 - Regressões não lineares dos pontos experimentais para o modelo de Monod e modelo de Andrews em função de cada aumento na concentração de substrato.

Após a regressão não linear, foram estimados os parâmetros característicos da biomassa presente no lodo, esses parâmetros são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Parâmetros do modelo de Andrews estimados através da regressão não linear.

	μ_m (g O ₂ g ⁻¹ SSV d ⁻¹)	μ_m (g N-NH ₃ g ⁻¹ SSV d ⁻¹)	K_S (mgN-NH ₃ L ⁻¹)	K_I (mgN-NH ₃ L ⁻¹)	R^2
Andrews	0,579	0,136	39,61	636,9	0,997

Percebe-se que o modelo de Andrews se ajustou com maior afinidade que o modelo de Monod aos pontos experimentais, constatando-se que o modelo que melhor representa o comportamento da biomassa nitrificante do lodo é o modelo de Andrews.

Ainda, demonstra que o aumento da concentração de substrato limita a velocidade de consumo de substrato da biomassa utilizada como inóculo.

Na Tabela 21 são apresentados valores obtidos na literatura para velocidade específica de consumo de substrato, para bactérias nitrificantes em diferentes condições de operação.

Tabela 21 – Valores de atividade específica de consumo de substrato μ_m (gN-NH₃ g⁻¹ SSV d⁻¹) de diferentes estudos. Lodos alimentados com: a, b – efluente doméstico; c – efluente sintético; d – não mencionado; e – efluente de suinocultura; f – efluente doméstico.

	μ_m (gN-NH ₃ g ⁻¹ SSV d ⁻¹)	K_S (mgN-NH ₃ L ⁻¹)
Este estudo	0,136	39,6
Kong <i>et al.</i> (1996) ^a	0,096	0,88
Henze <i>et al.</i> (1987) ^b	0,799	1,00
Drtil <i>et al.</i> (1993) ^c	0,756	0,28
Sharma e Ahlert (1977) ^d	0,456	0,06
Whang <i>et al.</i> (2008) ^e	0,160	37,0
Whang <i>et al.</i> (2008) ^f	0,060	5,00

Fonte: Adaptado de Kong *et al.* (1996) e Whang *et al.* (2008).

Percebe-se que a atividade específica de consumo de substrato varia bastante dependendo da alimentação imposta aos microrganismos, a μ_m do inóculo utilizado no estudo, esta abaixo da maioria das encontradas na literatura, no entanto a μ_m de Whang *et al.* (2008) que utilizou efluente de suinocultura esteve próxima do inóculo utilizado.

5.2.2 Teste de atividade nitrificante da biomassa final

O teste de respirometria realizado com a biomassa ao final do experimento tinha o objetivo de investigar o enriquecimento da biomassa e a adaptação da mesma com o meio de alimentação imposto.

O teste seguiu a mesma metodologia utilizada no primeiro teste, utilizando a concentração de biomassa e as concentrações de substrato similares às anteriores

A concentração de biomassa para o segundo teste foi de 7,234 g L⁻¹. Também foi realizada a estimativa da respiração endógena que promoveu um QO₂X de 0,109 mgO₂ L⁻¹ min⁻¹ e QO₂ de 0,031 mgO₂ L⁻¹ g⁻¹ min⁻¹. Os resultados do teste de atividade nitrificante realizado com a biomassa do sistema ao final do experimento são apresentados no Anexo 2 e os valores calculados estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Resultados do teste de atividade nitrificante realizado com a biomassa do sistema ao final do experimento.

Pulsos	S (mg N-NH ₃ L ⁻¹)	QO ₂ X + Endógena (mgO ₂ L ⁻¹ min ⁻¹)	QO ₂ X (mgO ₂ L ⁻¹ min ⁻¹)	QO ₂ (mg O ₂ g ⁻¹ SSV min ⁻¹)	QN-NH ₃ (mg N-NH ₃ g ⁻¹ SSV min ⁻¹)
1	49,11	1,895	1,786	0,493	0,116
2	115,53	2,199	2,090	0,577	0,136
3	197,36	2,381	2,272	0,628	0,148
4	305,41	2,285	2,176	0,602	0,142
5	459,28	2,080	1,971	0,545	0,128
6	597,83	1,863	1,754	0,485	0,114

Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 27 de QO₂ em relação a cada aumento da concentração de substrato, e percebe-se que apesar de a biomassa ter apresentado QO₂ acima do primeiro teste, aproximadamente três vezes superior, continua sendo inibida em concentrações de N-NH₃ próximas de 200 mg L⁻¹.

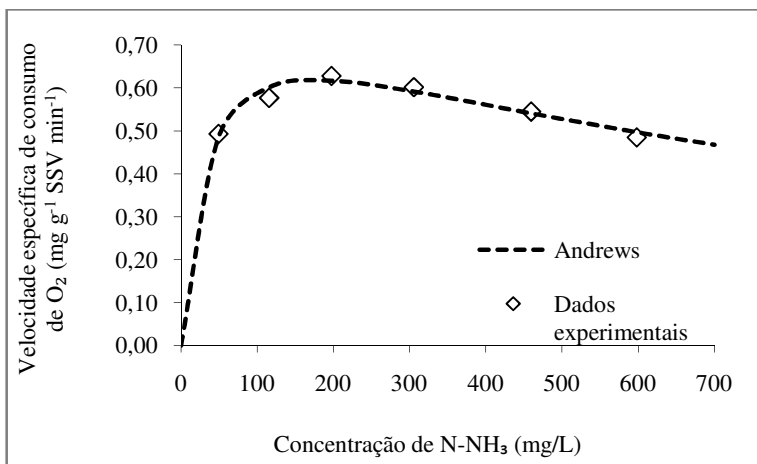


Figura 27 - Regressão não linear dos pontos experimentais para o modelo de Andrews em função de cada aumento na concentração de substrato.

A estimativa dos parâmetros referentes à biomassa final do reator também foram estimados, e podem ser visualizados na Tabela 23. O QO_2 foi de $0,822 \text{ mg O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ SSV min}^{-1}$, o K_S foi de $36,51 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$

Tabela 23 - Parâmetros do modelo de Andrews estimados através da regressão não linear.

	$\mu_m (\text{mg O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ SSV min}^{-1})$	$K_S (\text{mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1})$	$K_I (\text{mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1})$	R^2
Andrews	0,822	36,51	861,5	0,995

Optou-se pela utilização do modelo de Andrews, aja vista que foi o que melhor se ajustou aos pontos experimentais, obtendo R-quadrado de 0,995, demonstrando que este é o modelo que descreve o comportamento da biomassa presente no reator.

No entanto após 210 dias de operação do reator nitrificante foi possível constatar um aumento considerável na atividade nitrificante da biomassa. Segundo Reginatto *et al.* (2007) o aumento da atividade da biomassa pode ser atribuído a seleção ou enriquecimento de microrganismos nitrificantes em função da operação do reator.

A atividade da biomassa obteve um aumento de aproximadamente três vezes da inicial para a final. Contudo tal fato não se repetiu para os demais parâmetros cinéticos, principalmente para o K_S , o que sugere que as características microbiológicas do lodo não foram alteradas, e sim enriquecimento de microrganismos nitrificantes.

5.3 Monitoramento do processo MLE

O sistema de reatores foi operado por 210 dias pelo processo MLE onde foi buscada a otimização da taxa de retorno do nitrato, e a otimização da carga de alimentação através da progressão de carga.

5.3.1.1 Temperatura

O sistema foi mantido a temperatura ambiente durante toda duração do experimento com baixa oscilação. A temperatura média do reator nitrificante foi de $22,2 \pm 2,4^\circ\text{C}$.

Segundo Larsen-Vefring *apud* Wismann *et al.* (2007) o efeito da temperatura no crescimento e na atividade dos microrganismos nitrificantes esta intimamente ligado a outros três fatores, concentração de OD, substrato e pH do meio, porém cita que temperaturas próximas a 25°C não produzem efeito antagônico ao crescimento ou atividade dos referidos microrganismos.

Contudo Willers *et al.* (1997) cita que a temperatura ideal de crescimento das *Nitrosomonas* e das *Nitrobacter* esta entre 30 e 35°C , ainda Barrit *apud* Willers *et al.* (1997) afirma que a faixa de temperatura de morte de culturas puras para ambas as espécies foi entre 54 e 58°C .

Também é importante ressaltar que Ilies e Mavinic (2000) operaram reatores nitrificantes a temperaturas próximas a 10°C e tiveram 70% de atividade nitrificante.

O reator desnitrificante teve temperatura média de $26,1 \pm 2,1^\circ\text{C}$, temperatura que segundo os autores não comprometem a atividade desnitrificante, haja vista que, os microrganismos desnitrificantes são menos susceptíveis a variações de temperatura que os nitrificantes.

Na Figura 28 visualiza-se o acompanhamento da temperatura nos dois reatores, nitrificante e desnitrificante durante toda a duração do experimento.

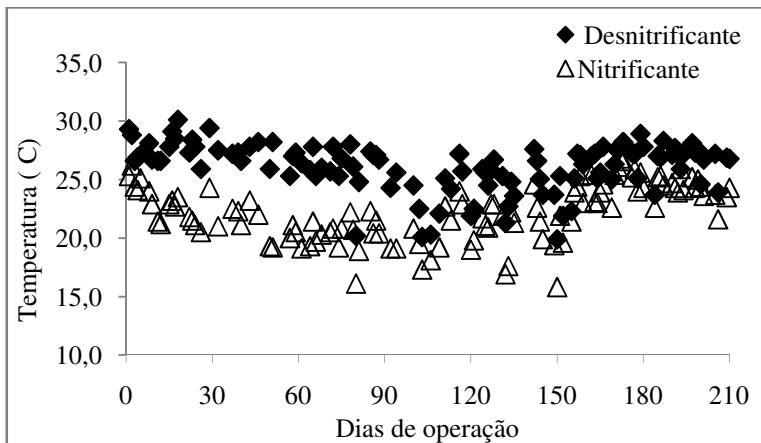


Figura 28 – Temperatura do reator nitrificante e do reator desnitrificante durante o experimento.

5.3.1.2 pH

O pH influencia diretamente na atividade dos microrganismos, principalmente os nitrificantes, por reger o equilíbrio entre amônia e o íon amônio e nitrito e ácido nitroso. Segundo Anthonisen *et al.* (1976) mantendo o pH do meio entre 5,5 e 7,8 não ocorrerá inibição da atividade nitrificante em concentrações de $N-NO_2$ e $N-NH_3$ abaixo de 100 mg L^{-1} . O reator nitrificante operou com pH médio de $7,82 \pm 0,22$. Próximo ao limite máximo para inibição.

Porém observando-se a Figura 29, nota-se que o comportamento do pH no reator nitrificante variou entre períodos de estabilidade com períodos de oscilação, já o reator desnitrificante o pH foi mais estável $8,39 \pm 0,12$.

Cruzando com os dados da Tabela 12, percebe-se que o período de maior instabilidade do pH do reator nitrificante foi o período em que se promoviam variações no R_T (taxa de retorno de nitrato + lodo), fato que explica os repentinos acréscimos no valor do pH, haja vista que aumentando R_T alterava-se o volume de troca entre os dois reatores, pelo fato do reator desnitrificante possuir valores de pH e alcalinidade mais elevados que o reator, a tendência era de que o pH do reator nitrificante ficasse maior.

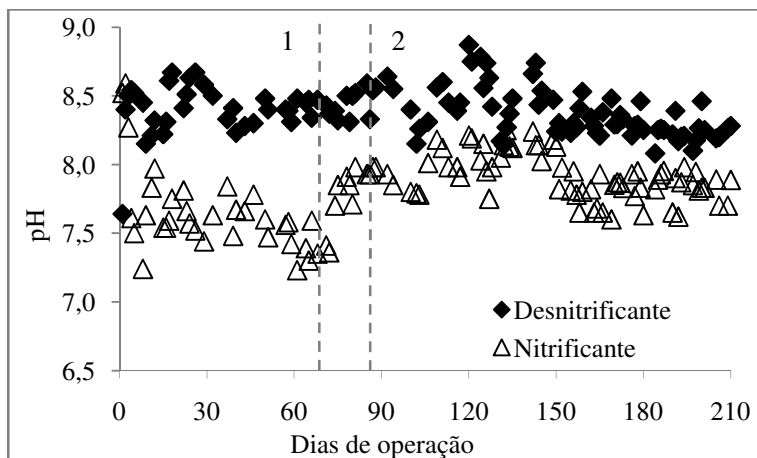


Figura 29 – Valores de pH dos reatores desnitrificante e nitrificante durante o experimento. A linha pontilhada “1” é referente à mudança do período 2 ao período 3 e a linha pontilhada “2” é referente à mudança do período 3 para o período 4.

5.3.1.3 Alcalinidade total

Durante todo o experimento o sistema de reatores teve grande estabilidade na alcalinidade total. Tal fato explica a condição de pequena variação do pH em ambos os reatores. Não foi necessário nenhum tipo de suplementação de alcalinidade para o processo de nitrificação. Segundo Schmidell e Spiller (2005) na oxidação de 1 mol de nitrogênio há uma produção de 1,88 moles H^+ , equivalentemente ao consumo de 1,98 moles de alcalinidade.

No entanto segundo Wiesmann *et al.* (2007) o processo de desnitrificação produz aproximadamente metade da alcalinidade necessária para a nitrificação.

A alcalinidade média da alimentação do sistema $3554,5 \pm 624,1$ $mg L^{-1}$ e a saída do sistema foi $1088,6 \pm 566,3$ $mg L^{-1}$. O resultado na saída do sistema somente comprova que não houve necessidade de adição de alcalinidade uma vez que na saída do sistema ainda se encontrava alcalinidade residual.

Percebeu-se que não houve a necessidade de suplementação de alcalinidade no reator nitrificante, o que pode ser considerado como um dos pontos vantajosos do sistema MLE.

5.3.1.4 Oxigênio dissolvido

Também uma variável de controle muito importante no processo MLE, o oxigênio dissolvido (OD) tem papel fundamental no reator nitrificante, funcionando como aceptor final das reações de oxidação do NH_3 e do NO_2 . (WIESMANN *et al.* 2007).

Canziani *et al.* (2006) verificaram que os microrganismos oxidadores de nitrito são completamente inibidos em concentrações abaixo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de OD.

Então o OD do reator nitrificante do processo MLE estudado foi mantido acima de $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ por praticamente todo o experimento, na média o OD foi $4,73 \pm 0,83 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 30). Contudo foi percebido que o reator manteria o processo MLE com oxigênio entre $1,0$ a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ uma vez que foi imposto ao reator nitrificante uma limitação de oxigênio por um breve período e o mesmo não sofreu alterações significativas na eficiência de nitrificação. Após a verificação por motivos operacionais foi aumentado o OD para $4,0 \text{ mg L}^{-1}$.

O OD do reator desnitrificante também foi monitorado, a média foi $0,07 \pm 0,05 \text{ mg L}^{-1}$. Segundo Spanning *et al.* (2007) as enzimas envolvidas nas reações de desnitrificação são inibidas por concentrações de OD acima de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

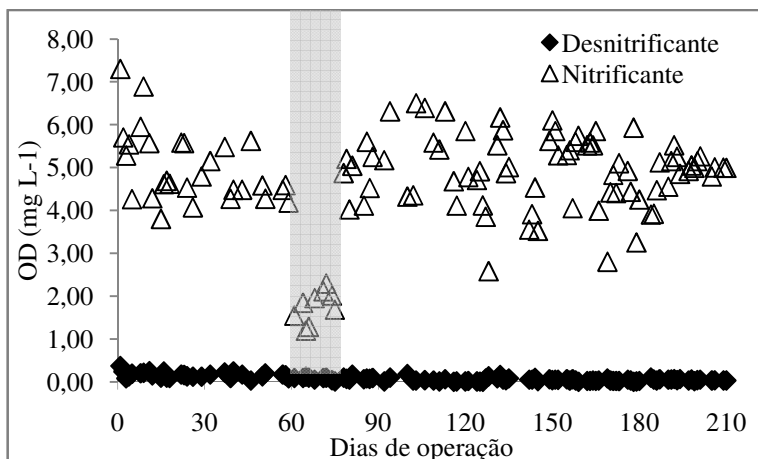


Figura 30 – Valores de OD nos reatores nitrificante e desnitrificante durante o experimento. Área sombreada, período em que foi imposta aeração limitada.

5.4 Estabelecimento do processo de nitrificação-desnitrificação

O sistema operou pelo processo MLE desde sua partida. Foi alimentado com efluente do flotodecantador da ETDS a uma vazão de 1 mL min^{-1} e TRH de 7 dias. Da partida até o estabelecimento do processo de nitrificação-desnitrificação foram 32 dias de operação, parte da fase I, P1 da Tabela 12. Optou-se por iniciar o monitoramento do sistema a partir do 11º dia em função do efeito de diluição que estava presente em ambos os reatores.

Durante o período de adaptação o reator desnitrificante foi alimentado com carga volumétrica média de $1,26 \pm 0,32 \text{ gCOT L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, temperatura média de $27,8 \pm 1,2^\circ\text{C}$ e o pH foi $8,41 \pm 0,24$. A adaptação da biomassa desnitrificante foi rápida. Como pode ser visto na Figura 31, a saída de N-NO_x no 11º dia foi de $52,1 \text{ mg L}^{-1}$, porém no 12º dia a saída de N-NO_x foi de $0,21 \text{ mg L}^{-1}$, portanto, demonstrando completa adaptação em doze dias.

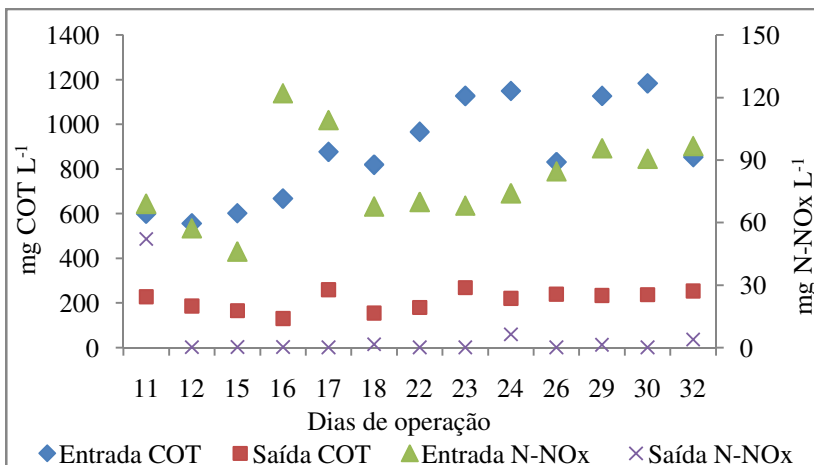


Figura 31 - Acompanhamento do COT (eixo da esquerda) e das formas oxidadas de nitrogênio (eixo da direita) no reator desnitrificante durante a fase de adaptação da biomassa desnitrificante.

A relação COT/N-NO_x (m/m) no reator desnitrificante foi de $11,3 \pm 3,2$ e foi sendo alterada positivamente apesar do aumento da produção de N-NO₃⁻ e N-NO₂⁻ em função principalmente do aumento da concentração

de COT na entrada do sistema, reflexo do carbono proveniente no retorno do nitrato, conforme pode ser observado pela Figura 32.

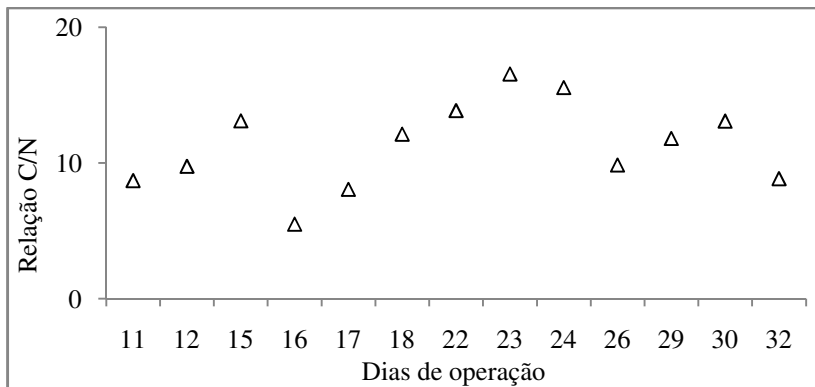


Figura 32 – Acompanhamento da relação C/N no período de adaptação da biomassa desnitrificante.

Constatou-se que no período de adaptação o N-NH_3 manteve-se aproximadamente constante na passagem pelo reator desnitrificante.

Inicialmente a baixa concentração, $95,9 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$, na entrada do reator nitrificante, conforme observa-se na Figura 33, era devido principalmente ao efeito de diluição da partida do sistema, porém no 15º dia a concentração passou a $253,6 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$, causado pelo ainda não estabelecimento da nitrificação, resultando no acúmulo de N-NH_3 .

No 16º dia a concentração de N-NO_2^- foi de $114,8 \text{ mg L}^{-1}$. Percebe-se que a partir deste dia, as bactérias oxidadoras de nitrito aumentaram sua atividade e o N-NO_2^- foi diminuindo até o 22º dia, atingindo a concentração de $18,8 \text{ mg N-NO}_2^- \text{ L}^{-1}$ e a de $58,5 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$. No 32º a saída de N-NH_3 e de N-NO_2^- foi $2,1$ e $4,1 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente, e a saída de N-NO_3^- foi $116,7 \text{ mg L}^{-1}$, demonstrando que estava completamente estabelecido o processo de nitrificação, tanto as bactérias oxidadoras de amônia quanto as oxidadoras de nitrito estavam adaptadas às condições de operação do sistema.

O período de adaptação da biomassa (start up) de 33 dias pode ser considerado baixo quando comparado a outros autores. Segundo Jubany *et al.* (2008) a adaptação da biomassa de um reator nitrificante, sem nenhum tipo de automatização, pode chegar a 100 dias. Já Leite (2007) cita como de 65 dias o período necessário para adaptação da biomassa e completa nitrificação.

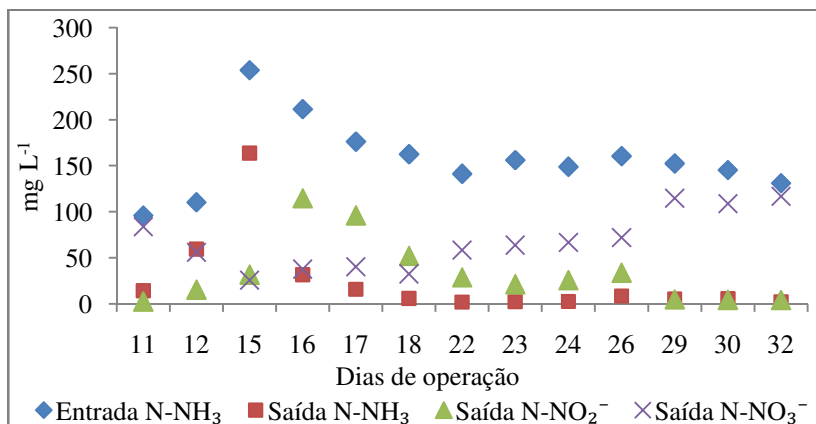


Figura 33 – Acompanhamento das formas nitrogenadas no reator nitrificante durante a fase de adaptação da biomassa nitrificante.

5.5 Otimização da taxa de retorno (R_T) do processo MLE

A otimização da R_T compreende os resultados levantados durante os experimentos da fase I, períodos p1, p2, p3, p4 e p5 da Tabela 12. São apresentados os dados dos dois reatores separados, para melhor entendimento de cada processo, e por fim do sistema de reatores.

No processo MLE o nitrato produzido no reator nitrificante é retornado ao reator desnitrificante para ser reduzido a N_2 com o consumo do carbono orgânico presente no efluente. O retorno do nitrato é realizado, normalmente, em função da vazão de alimentação do sistema.

A taxa de retorno R_T foi estabelecida como sendo a razão entre a vazão de retorno do nitrato mais a vazão de retorno do lodo e a vazão de alimentação do sistema. Assim foi estabelecido uma vez que se percebeu que no lodo retornado ao reator desnitrificante havia a mesma concentração de nitrato efluente do reator nitrificante.

Utilizou-se como ponto de partida para otimização as taxas de retorno de nitrato de 3,5:1 e taxa de retorno de lodo de 0,5:1, resultando em uma R_T de 4:1 (Vanotti *et al.* 2009).

5.5.1 Reator desnitrificante

A otimização da R_T é importante para o reator desnitrificante, afinal, é na fase anóxica onde efetivamente ocorre a remoção do nitrogênio e do carbono orgânico presente no efluente. Porém, é o retorno do nitrato produzido no reator nitrificante que fornece o substrato necessário (nitrato) para a desnitrificação.

Os experimentos de aumento da R_T , foram conduzidos na fase I com vazão de alimentação de 1 mL min^{-1} . Os resultados do acompanhamento analítico do reator desnitrificante estão apresentados na Figura 34 e as eficiências calculadas sumarizadas na Tabela 24.

No primeiro período (p1) do estudo a R_T foi de 4:1, e a carga volumétrica em COT (L_{COT}) de $1,78 \pm 0,51 \text{ gCOT L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e a carga volumétrica em NO_X (L_{NO_X}) de $0,10 \text{ gN-NO}_X \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. A eficiência de desnitrificação foi de 88,9% e eficiência de remoção de COT de 83,5%.

Para o período p2 foi aumentada a taxa de retorno de lodo de 0,5:1 para 1:1. Ou seja, R_T de 4,5:1. Onde a L_{COT} foi de $2,40 \pm 0,32 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e a L_{NO_X} foi $0,11 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, a eficiência de desnitrificação aumentou 15% em relação ao P1 foi de 99,5%, porém a eficiência de remoção de COT teve aumento de 4% e na média foi de 87,2%.

No p3 a R_T de 5,5:1. A L_{COT} foi de $3,78 \pm 0,51 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e a L_{NO_X} foi $0,14 \pm 0,01 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, a eficiência de desnitrificação foi de 99,6% e a remoção de COT de 90,1%.

E no p4 com R_T de 6,5:1, L_{COT} foi de $5,04 \pm 1,10 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e a L_{NO_X} foi $0,15 \pm 0,01 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, a eficiência de desnitrificação foi de 98,8% e a remoção de COT de 90,4%.

Por fim no p5 foi alterada a R_T para mesma do p3, 5,5:1, e manteve as condições anteriores.

As mudanças efetuadas pela progressão da R_T surtiram efeito para a eficiência de remoção de COT. Deste modo optou-se por continuar o experimento utilizando a R_T de 5,5:1, em função da eficiência de desnitrificação estar estável, acima de 98%, e a eficiência de remoção de COT entre os períodos 3 e 4 não apresentar diferença significativa.

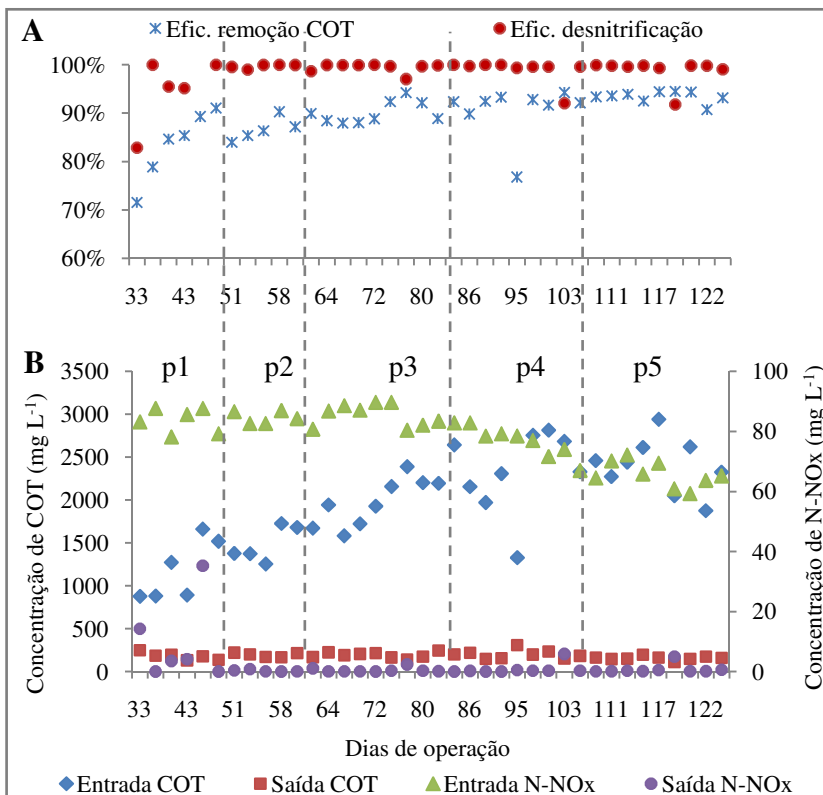


Figura 34 – Acompanhamento do reator desnitrificante durante a fase I. A – Eficiência de remoção de COT e eficiência de desnitrificação. B – Concentração de entrada e saída de COT e entrada e saída de N-NOx nos p1 – período 1; p2 – período 2; p3 – período 3; p4 – período 4; p5 – período 5.

Tabela 24 – Resultados médios da fase I, para cada período, do reator desnitrificante. Onde: L_X – carga volumétrica da espécie X.

	L_{COT} (g L ⁻¹ d ⁻¹)	L_{NOx} (g L ⁻¹ d ⁻¹)	Eficiência de desnitrificação	Eficiência de remoção de COT	Relação COT/N-NOx
p1	1,78 ± 0,51	0,10 ± 0,00	88,9%	83,5%	7,0 ± 2,85
p2	2,40 ± 0,32	0,11 ± 0,00	99,5%	87,2%	8,1 ± 1,67
p3	3,78 ± 0,51	0,14 ± 0,01	99,6%	90,1%	10,8 ± 3,28
p4	5,04 ± 1,10	0,15 ± 0,01	98,8%	90,4%	12,4 ± 3,93
p5	4,48 ± 0,56	0,12 ± 0,01	98,9%	91,3%	15,2 ± 2,44

Ainda na Tabela 24 percebe-se que a relação COT/N-NOx vai aumentando no reator desnitrificante, a medida que a concentração de N-NOx vai reduzindo e a concentração de COT vai aumentando em função principalmente do aumento da R_T .

5.5.2 Reator nitrificante

Os resultados do acompanhamento analítico do reator nitrificante na fase 1 estão apresentados na Figura 35 e as eficiências calculadas sumarizadas na Tabela 25.

No período p1 que compreendia do dia 1 ao dia 50, o reator foi operado com alimentação de L_{N-NH_3} de $0,21 \pm 0,01$ gN-NH₃ L⁻¹ d⁻¹. Depois de transcorridos 45 dias de operação (P1) a eficiência de remoção de N-NH₃ do reator era de 97,7% e remoção de N_T do sistema de 84,4%, porém, se fez necessária a realização de uma mudança na taxa de retorno de lodo, pois por problemas operacionais não havia condições de trabalho com vazão de retorno de lodo inferior a 1 mL min⁻¹. Portanto optou-se pelo aumento da vazão de retorno de lodo, que era de 0,5 mL min⁻¹ para 1 mL min⁻¹. Conseqüentemente a taxa de retorno de lodo passou para 1:1, e a R_T para 4,5:1 (p2). Tal mudança interferiu de forma pouco significativa ao sistema.

No período p2 a R_T foi de 4,5:1 e o reator nitrificante foi operado com carga de alimentação de L_{N-NH_3} de $0,21 \pm 0,02$ gN_T L⁻¹ d⁻¹. A eficiência de remoção de N-NH₃ do reator foi de 97,2% e de 85,7% de N_T do sistema, demonstrando mudanças pouco significativas na eficiência do sistema com a alteração da R_T . Porém a eficiência de remoção de N_T estava acima da teórica calculada (Equação 20), para R_T em questão deveria ser de no máximo 82%.

Na operação do período 3 a R_T avaliada foi de 5,5:1, o reator nitrificante foi alimentado com L_{N-NH_3} de $0,21 \pm 0,01 \text{ gN-NH}_3 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Obtendo eficiência de remoção de N-NH₃ do reator de 95,6%, 1,6% menor que em p2, mudança pouco significativa do ponto de vista de remoção de N-NH₃, porém a eficiência de N_T do sistema de 88,5%, aproximadamente 3% maior que em p2.

Para o período p4, foi avaliada a R_T de 6,5:1 e a alimentação do reator foi de L_{N-NH_3} de $0,20 \pm 0,01 \text{ gN-NH}_3 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. A eficiência de remoção de N-NH₃ do reator foi de 96,4% e de 88,6% de N_T do sistema, demonstrando que a mudança na R_T já não atribuiu mudança na eficiência de remoção de N_T por parte do sistema, os resultados encontrados no reator desnitrificante e no reator nitrificante apoiaram a tomada de decisão de retornar a R_T de 6,5:1 para 5,5:1.

Portanto no p5 foi retornada a R_T do p3, e observa-se na Figura 35 que não houve perda significativa da eficiência, tanto de nitrificação pelo reator como de remoção de N_T pelo sistema. Assim sendo, a R_T de 5,5:1 atribuiu-se como sendo a R_T ótima.

Tabela 25 – Apresentação dos dados do reator nitrificante referentes à fase I do experimento. Valores médios e desvio padrão.

	Entrada N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	Saída N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	Saída N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	Saída N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	Eficiência de remoção de N-NH ₃
p1	122,9 ± 11,5	2,8 ± 1,4	2,6 ± 1,9	101,9 ± 5,3	97,7%
p2	115,1 ± 4,5	3,3 ± 2,5	0,6 ± 1,2	102,6 ± 3,3	97,2%
p3	118,3 ± 7,8	5,1 ± 5,7	0,0 ± 0,0	95,1 ± 5,6	95,6%
p4	112,1 ± 12,0	3,5 ± 2,8	0,2 ± 0,3	79,4 ± 5,6	96,4%
p5	95,0 ± 6,9	3,8 ± 4,7	0,0 ± 0,0	78,1 ± 5,2	94,7%

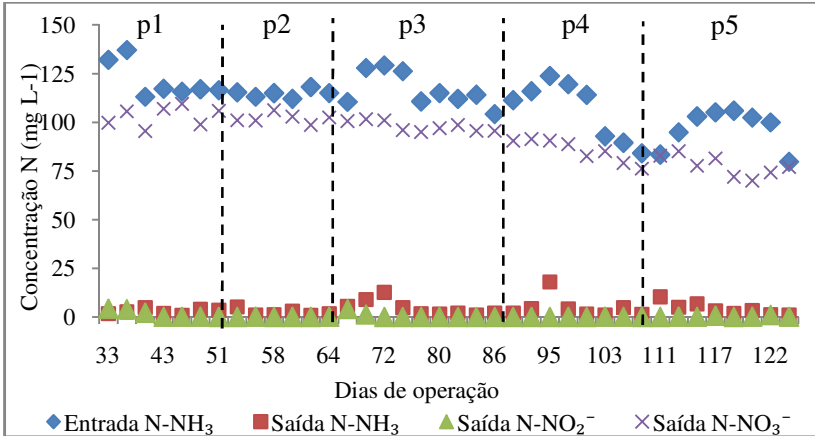


Figura 35 – Acompanhamento das formas nitrogenadas no reator nitrificante durante a fase I do experimento. p1 – período 1; p2 – período 2; p3 – período 3; p4 – período 4; p5 – período 5.

Observa-se ainda na Figura 35 que o aumento na R_T , nos períodos p3, p4 e p5 apresentaram uma característica singular quanto a concentração de entrada e de saída de $N-NH_3$, aproximadamente dois dias depois de efetivado o aumento em R_T ocorreu aumento na concentração de entrada de $N-NH_3$ consequentemente aumento na concentração de saída. Tais acontecimentos podem ser explicados pelo fato de que em função do aumento de R_T ocorria a diminuição da fase aeróbia e da fase anóxica, ou seja, até os microrganismos nitrificantes se adaptarem a nova condição o reator nitrificante perdeu eficiência acarretando no acúmulo de $N-NH_3$ no meio.

A eficiência de remoção de $N-NH_3$ esteve acima de 85% durante a fase I, com pequenas oscilações em decorrência dos aumentos na R_T discutidos no parágrafo anterior, e a eficiência de nitrificação oscilou entre 68 e 99%, fato que chama atenção, porque em um reator nitrificante espera-se que toda amônia seja convertida a $N-NO_3^-$ uma vez que não houve acúmulo de $N-NO_2^-$. Além disso, ocorreu remoção de N_T de até 30%.

Essas remoções não são esperadas no reator nitrificante, porque o processo ocorre em condições desfavoráveis para a remoção de nitrogênio, como aeração contínua com concentração de oxigênio dissolvido acima de $4,0 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

Essa resposta por parte do reator deu indícios de que concomitantemente com a nitrificação tenha ocorrido um processo de remoção de nitrogênio. Park *et al.* (2009) afirmam que em um sistema operado pelo processo MLE, pode ocorrer formação de flocos no tanque aeróbio, nesses flocos existiriam zonas anóxicas com atividade desnitrificante autotrófica (Figura 36).

Os resultados de eficiência de remoção de $N-NH_3$, eficiência de nitrificação e de remoção de N_T no reator nitrificante, na fase I, podem ser observados na Figura 36.

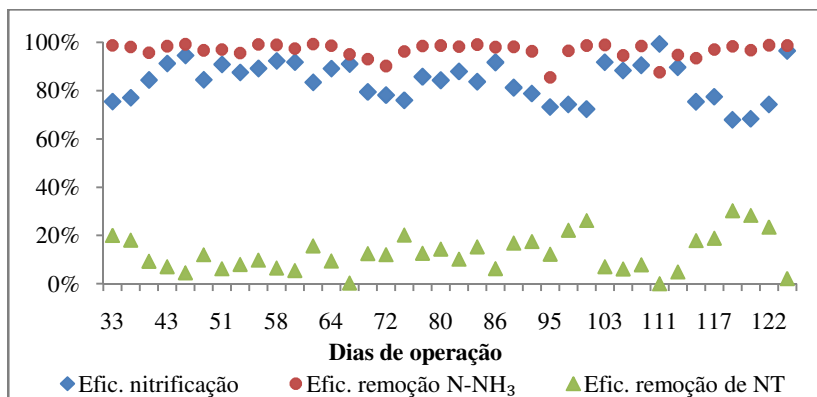


Figura 36 – Eficiências de nitrificação, de remoção de $N-NH_3$ e remoção de N_T no reator nitrificante.

5.5.3 Otimização da R_T e reflexos no sistema

O principal objetivo da otimização da R_T foi buscar a maior eficiência de remoção de N_T e COT do sistema composto pelos dois reatores.

Observa-se na Figura 37 que os aumentos impostos a R_T acarretaram em perda imediata da eficiência do sistema na remoção tanto de N_T como de COT, principalmente nas mudanças entre os períodos p2 e p3 e p3 e p4. Porém o sistema respondeu satisfatoriamente, pois em um curto espaço de tempo retornava a eficiência anterior a da modificação.

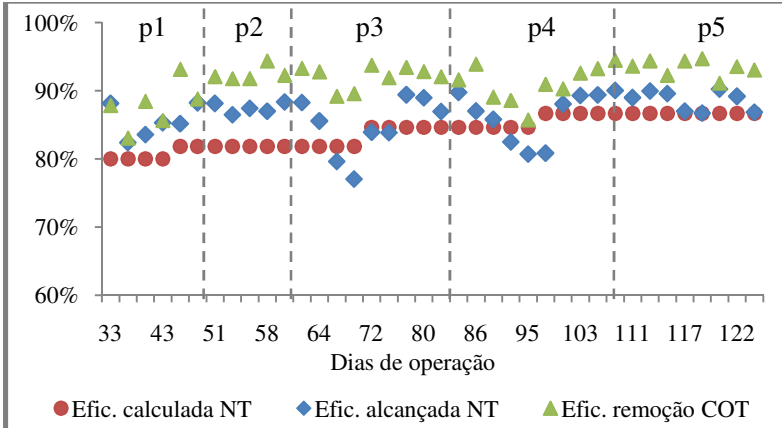


Figura 37 – Eficiência de remoção de COT e de N_T . Eficiência calculada de N_T segundo Equação 20.

Também se percebe que a eficiência de remoção de COT por parte do sistema pode ser atribuída, quase na sua totalidade ao reator desnitrificante, haja vista que o reator nitrificante contribuiu com remoção média de 2,1% e o reator desnitrificante com 88,6%, resultando em remoção média total do sistema de COT de 90,7% na fase I. Segundo Gabiati *et al.* (2009) espera-se que sistemas de nitrificação/desnitrificação tenham eficiência acima de 90% e mais eficientes que reatores anaeróbios na remoção de matéria orgânica.

Também se percebe que a eficiência de remoção de N_T do sistema permaneceu nos períodos de estabilidade, acima da eficiência teórica (Equação 20). Como já foi discutido pode ter havido remoção de nitrogênio por outro processo além da nitrificação/desnitrificação.

Além disso, o balanço de massa realizado no item 4.7.17 se utiliza principalmente da hipótese de que todo nitrogênio na entrada do sistema esta sob forma de amônia, todavia na Figura 38 se observa que existe uma fração de nitrogênio orgânico presente tanto no efluente que alimenta o sistema (Figura 38A) como nitrogênio orgânico remanescente na saída do sistema (Figura 38B). O que chama atenção para o fato de que dentro do reator também pode ter ocorrido amonificação (conversão do nitrogênio orgânico a $N-NH_3$).

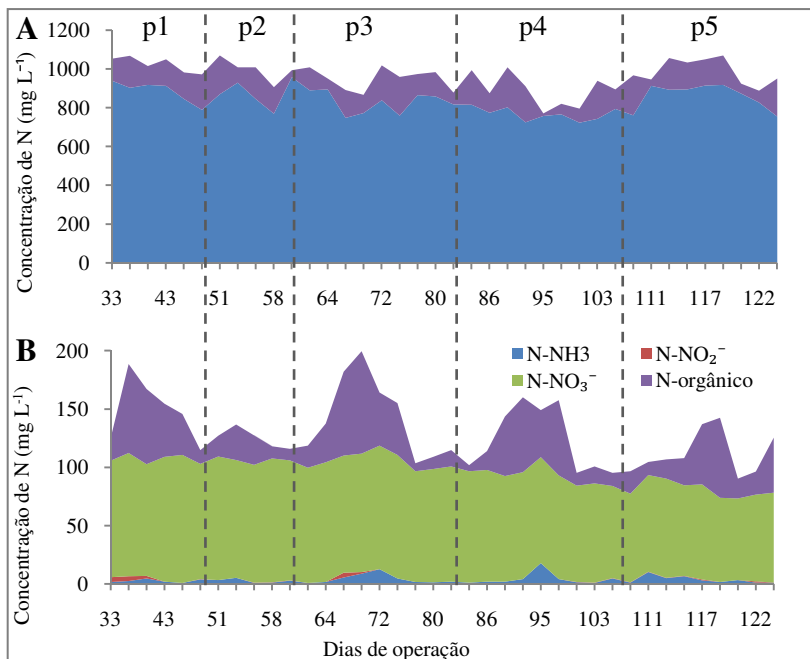


Figura 38 – Comportamento das formas nitrogenadas no sistema. “A” entrada do sistema e “B” saída do sistema.

Conforme discutido anteriormente, por um breve período, a eficiência de remoção de N_T diminuía em cada aumento da R_T , porém ainda na Figura 38, percebe-se que tal queda da eficiência de remoção de N_T não se devia ao fato das mudanças afetarem diretamente a nitrificação ou a desnitrificação, mas sim possivelmente por que parte do N-orgânico não era convertida a $N-NH_3$ e conseqüentemente acabava saindo do sistema.

5.6 Otimização da carga de alimentação (L) pelo aumento da vazão de alimentação

A etapa de otimização da carga de alimentação (L) compreendeu as fases II e III do experimento. Optou-se por dividir em duas fases em função de que na fase II o sistema foi alimentado com o primeiro lote de efluente do flotodecantador e na fase III o sistema foi alimentado com o segundo lote de efluente do flotodecantador.

Inicialmente foi realizada a progressão de carga através do incremento em etapas (períodos) da vazão de alimentação do sistema. Que compreendeu os períodos p6, p7 e p8. O período p9 correspondeu ao aumento da carga de alimentação pelo aumento da concentração do meio de alimentação (efluente do flotodecantador), o período p10 correspondeu a mais um aumento na vazão de alimentação e p11 ao retorno da vazão de p9.

Os dados dos dois reatores serão apresentados em separado, para melhor entendimento de cada processo e, por fim, do conjunto de reatores.

5.6.1 Reator desnitrificante

Já em operação e com R_T ótimo alcançado, partiu-se para o aumento da vazão. Inicialmente se avaliou um incremento na vazão de alimentação do sistema em 50%, ou seja, a vazão passou a ser de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$. Os dados referentes à operação do reator desnitrificante são apresentados na Tabela 26 e Figura 39.

No mesmo período, p6, a carga de alimentação L_{COT} foi de $5,98 \pm 0,73 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, a L_{NO_x} foi de $0,27 \pm 0,01 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ com razão $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ de 0,001.

No período p7 a vazão foi aumentada para $1,8 \text{ mL min}^{-1}$, consequentemente, a L_{COT} passou para $8,55 \pm 0,78 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e a $L_{\text{N-NO}_x}$ para $0,35 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ com razão $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ de 0,001. A eficiência de desnitrificação foi de 98,5% e de remoção de COT de 95,1%. As eficiências encontradas demonstram que o reator suporta trabalhar com TRH de 2 d sem interferir no processo de desnitrificação.

No período p8 a vazão foi novamente aumentada, nesse período para $2,0 \text{ mL min}^{-1}$. Portanto a carga foi para L_{COT} de $9,31 \pm 0,83 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e $L_{\text{N-NO}_x}$ de $0,40 \pm 0,01 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e relação $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ de 0,002. As eficiências de desnitrificação e remoção de COT foram 99,3 e 94,9% respectivamente. Novamente o aumento da vazão não interferiu negativamente no sistema.

Para o período p9 fez-se necessária uma nova coleta de efluente do flotodecantador, contudo o novo lote (lote 2) de efluente veio com características diferentes do lote anterior (lote 1). Atentando ao fato de que o novo lote possuía na sua totalidade, das características em questão, níveis de concentração acima do lote anterior, (concentração de COT do lote 1 era 2160 mg L^{-1} e do lote 2 foi 4110 mg L^{-1}), optou-se

por manter a vazão de alimentação estável, o que mesmo assim, acarretou em um novo período, período 9, com progressão da carga de alimentação, porém não pelo aumento da vazão e sim pelo aumento da concentração do meio de alimentação.

No período 9, portanto, o reator operou com L_{COT} de $11,44 \pm 2,75$ g L⁻¹ d⁻¹ e L_{N-NOx} de $0,42 \pm 0,02$ g L⁻¹ d⁻¹ com razão NO_2^-/NO_3^- de 0,01. A eficiência de desnitrificação foi de 99,1% e a de remoção de COT de 95,2%. Portanto o aumento da concentração de COT na entrada do sistema de aproximadamente 90% não contribuiu negativamente para a eficiência do reator.

Assim sendo, foi realizado novamente um aumento na vazão de entrada do sistema, passando de 2,0 ml min⁻¹ para 2,7 mL min⁻¹, resultando em L_{COT} média de $16,87 \pm 1,16$ g L⁻¹ d⁻¹ e L_{N-NOx} média de $0,36 \pm 0,22$ g L⁻¹ d⁻¹ com razão média de NO_2^-/NO_3^- de 0,01. A eficiência média de desnitrificação foi de 93,7% e a de remoção de COT de 94,4%.

A eficiência de desnitrificação foi novamente prejudicada em função de um problema operacional, no dia 185 o reator não foi alimentado, ocasionando no dia 186 acúmulo de NO_3^- no reator desnitrificante e diminuindo a eficiência de desnitrificação, que era no dia 185 maior que 99% para 65% no dia 186. Contudo com o restabelecimento da alimentação no dia 187 a eficiência de desnitrificação era de 95%.

Apesar de o reator manter sua eficiência em condições normais de operação acima de 90%, percebeu-se (Figura 39) que o nitrato havia parado de ser produzido. A eficiência de nitrificação havia caído drasticamente em consequência a relação COT/N-NOx que era 28,4 passou a 77,6.

Deste modo optou-se por retornar à vazão de entrada do sistema para 2,0 mL min⁻¹ para avaliar se tal modificação na vazão havia ocasionado a diminuição na eficiência de nitrificação. Esta modificação consistiu no último período do estudo, período 11, onde a L_{COT} média foi de $13,56 \pm 1,21$ g L⁻¹ d⁻¹ e L_{N-NOx} média foi de $0,34 \pm 0,13$ g L⁻¹ d⁻¹ com razão média de NO_2^-/NO_3^- de 0,003. As eficiências de 98,9 e 96,4% para desnitrificação e remoção de COT.

Assim que retornada a vazão do sistema a 2,0 mL min⁻¹ o processo de nitrificação retornou a eficiência que o mesmo tinha antes da alteração da vazão.

Tabela 26 – Resultados médios de L_{COT} , L_{N-NO_x} , eficiência de desnitrificação e de remoção de COT no reator desnitrificante nos períodos p6, p7, p8, p9, p10 e p11.

	L_{COT} (g L ⁻¹ d ⁻¹)	L_{N-NO_x} (g L ⁻¹ d ⁻¹)	Eficiência de desnitrificação	Eficiência de remoção de COT	Relação COT/N-NO _x
p6	5,98 ± 0,73	0,27 ± 0,01	73,1%	93,8%	22.5 ± 3.4
p7	8,55 ± 0,78	0,35 ± 0,02	98,5%	95,1%	24.4 ± 2.0
p8	9,31 ± 0,83	0,40 ± 0,01	99,3%	94,9%	23.3 ± 2.4
p9	11,44 ± 2,75	0,42 ± 0,02	99,1%	95,2%	28.4 ± 3.9
p10	16,87 ± 1,16	0,36 ± 0,22	93,7%	94,4%	77. 6 ± 66.8
p11	13,56 ± 1,21	0,34 ± 0,13	98,9%	96,4%	52.8 ± 30.2

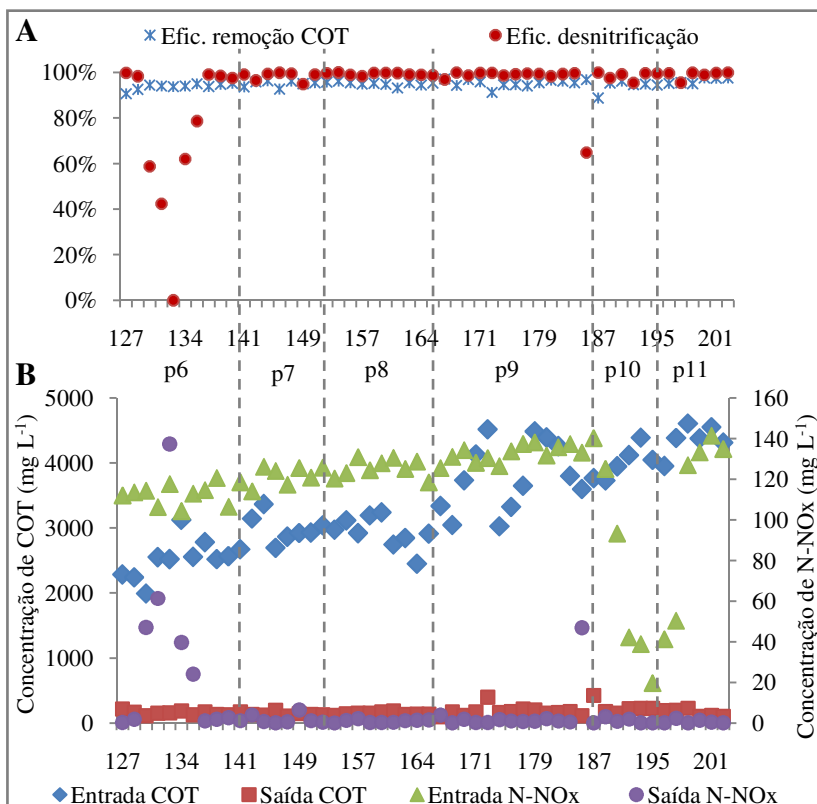


Figura 39 - Acompanhamento do reator desnitrificante durante a fase II e III. A – Eficiência de remoção de COT e eficiência de desnitrificação. B – Concentração de entrada e saída de COT e entrada e saída de N-NOx nos p6 – período 6; p7 – período 7; p8 – período 8; p9 – período 9; p10 – período 10; p11 – período 11.

O reator desnitrificante, apesar de todas mudanças impostas, não sofreu alteração significativa na sua eficiência de remoção de COT, porém mesmo nos períodos onde o reator esteve no ápice de sua eficiência, existe uma quantidade de COT residual.

Essa quantidade de COT residual esta presente em todos os períodos do experimento, e pode ser devida ao acúmulo de compostos orgânicos complexos que não são substrato para o crescimento dos microrganismos desnitrificantes, por razões energéticas enquanto estiverem

presentes fontes de COT facilmente biodegradáveis, estas serão primeiramente utilizadas.

5.6.2 Reator nitrificante

A otimização da carga de alimentação é de importância imprescindível para o reator nitrificante, haja vista que os microrganismos nitrificantes são facilmente inibidos principalmente quando em meio com elevadas concentrações de $N-NH_3$. A R_T foi de 5,5 durante a fase II e III. Os resultados obtidos na fase II e III são apresentados na Tabela 27 e Figura 40.

Portanto no período p6 a vazão de alimentação foi $1,5 \text{ mL min}^{-1}$, o OD foi $4,59 \pm 1,12$, o pH $8,09 \pm 0,14$ e a temperatura $21,4 \pm 2,4$. Nesse período a L_{N-NH_3} foi $0,14 \pm 0,01$, e a remoção de amônia de 96,4% e a eficiência de remoção de N_T do sistema de 81,7%. Assim sendo percebeu-se que o reator não teve alterações negativas quanto a sua eficiência com o aumento da carga e a diminuição do TRH de 6,9 d para 4,6 d, e partiu-se, então, para um novo aumento da vazão de entrada.

O aumento da vazão de alimentação do sistema no período p7 foi de 20%, resultando em $1,8 \text{ mL min}^{-1}$. Tal aumento proporcionou uma L_{N-NH_3} de $0,16 \pm 0,02$, e a remoção de amônia de 96,2% e a eficiência de remoção de N_T do sistema de 88,9%. Nesse período o OD era $5,14 \pm 0,89$, o pH era $7,96 \pm 0,15$ e a temperatura era $20,8 \pm 2,8$. O sistema recebeu a nova carga e a diminuição do TRH para 3,9 d sem diminuir a eficiência. Portanto fez-se novo aumento da vazão de alimentação do sistema.

No período p8, o OD foi $5,08 \pm 1,09$, o pH $7,72 \pm 0,11$ e a temperatura $23,8 \pm 1,1$. Novamente foi aumentada a vazão de entrada do sistema, porém dessa vez em 10%, passando para $2,0 \text{ mL min}^{-1}$. A L_{N-NH_3} de $0,27 \pm 0,05$, e a remoção de amônia de 98,4% e a eficiência de remoção de N_T do sistema de 90,6%.

Nesse período acabou a fase II, pois a partir do dia 165 o reator passou a ser alimentado pelo lote 2 de efluente do flotodecantador, e iniciou-se a fase III.

No primeiro período da fase III, p9, o OD foi $4,53 \pm 0,67$, o pH $7,86 \pm 0,09$ e a temperatura $25,2 \pm 1,1$. Não foi proporcionada nenhuma mudança na vazão de alimentação do sistema, pois o novo lote de efluente do flotodecantador possuía concentrações maiores de $N-NH_3$ e COT que o anterior.

Sendo assim, o sistema recebeu aumento de carga, pelo aumento da concentração, consequentemente o reator nitrificante teve sua L_{N-NH_3} modificada.

A nova L_{N-NH_3} foi de $0,39 \pm 0,03$ resultando em aumento de aproximadamente 50% em L_{N-NH_3} , a remoção de amônia foi de 93,5% e a eficiência de remoção de N_T do sistema de 90,6%. Demonstrando que o sistema recebeu o aumento de carga de sem perder eficiência.

Como foi visto que o sistema suportou aumento de carga de 50% sem sofrer queda da eficiência, optou-se por proporcionar um novo aumento de 30% na carga de $N-NH_3$, porém pela diminuição do TRH.

Para diminuir o TRH em 30% foi operado o sistema com vazão de alimentação de $2,7 \text{ mL min}^{-1}$. L_{N-NH_3} foi de $0,55 \pm 0,07$ resultando em aumento de aproximadamente 50% em L_{N-NH_3} , a remoção de amônia foi de 54,3% e a eficiência de remoção de N_T do sistema de 88,5%

Contudo o reator não correspondeu às expectativas, teve uma queda drástica na eficiência de nitrificação no período p10.

Portanto foi retornada a vazão de alimentação para $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ no período p11, e consequentemente a eficiência de remoção de amônia retornou para a obtida no p9.

Como visto nos testes de atividade nitrificante a biomassa utilizada no experimento começa a perder atividade em concentrações de $N-NH_3$ acima de 200 mg L^{-1} .

Tal fato dá suporte para a conclusão de que o sistema pode ter sido afetado pela diminuição do TRH e não pela inibição da nitrificação, pois no p10 a concentração média no reator nitrificante foi $183,7 \pm 23,7$.

Tabela 27 - Apresentação dos dados do reator nitrificante referentes à fase II e III do experimento. Valores médios e desvio padrão.

	Entrada $N-NH_3$ (mg L^{-1})	Saída $N-NH_3$ (mg L^{-1})	Saída $N-NO_2^-$ (mg L^{-1})	Saída $N-NO_3^-$ (mg L^{-1})	Efic. Remoção de $N-NH_3$
p6	$84,6 \pm 5,6$	$3,3 \pm 5,0$	$0,7 \pm 1,6$	$132,0 \pm 5,8$	96,4%
p7	$80,3 \pm 7,7$	$2,9 \pm 3,0$	$0,2 \pm 0,2$	$143,4 \pm 5,4$	96,2%
p8	$130,0 \pm 34,8$	$2,0 \pm 1,5$	$0,3 \pm 0,1$	$149,0 \pm 4,4$	98,4%
p9	$179,0 \pm 14,2$	$11,8 \pm 16,9$	$1,1 \pm 1,8$	$154,1 \pm 6,2$	93,5%
p10	$183,7 \pm 23,7$	$84,5 \pm 92,1$	$0,8 \pm 1,3$	$99,1 \pm 59,1$	54,3%
p11	$172,7 \pm 27,9$	$69,4 \pm 85,4$	$0,5 \pm 0,5$	$123,2 \pm 53,9$	63,6%

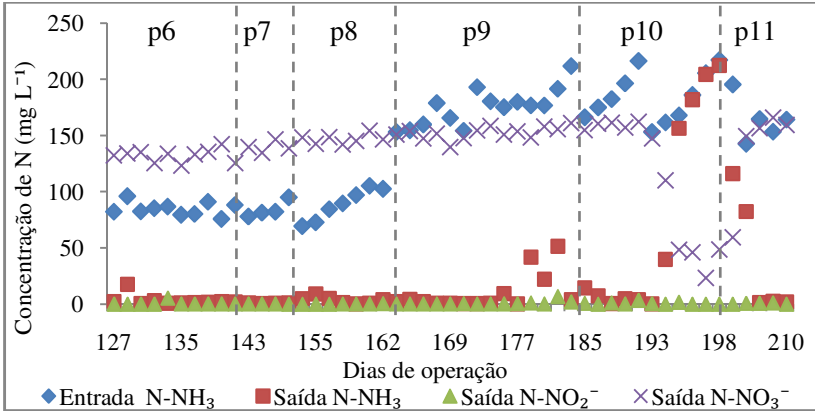


Figura 40 – Acompanhamento das formas nitrogenadas no reator nitrificante durante as fases II e III.

Nos períodos p6, p7 e p8 a concentração de N-NO_3^- é maior que a concentração de N-NH_3 . Tal fato pode ter ocorrido em decorrência da conversão de N-orgânico a N-NH_3 , amonificação, hipoteticamente sob condições anóxicas em flocos formados no reator aeróbio, tanto a amonificação como a desnitrificação autotrófica podem ter ocorrido. Percebe-se na Figura 41 que o reator apresentou em períodos esporádicos remoção de nitrogênio total.

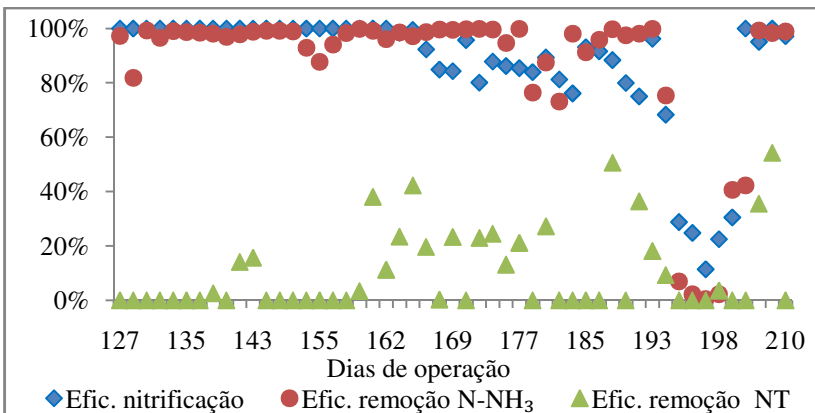


Figura 41 - Eficiências de nitrificação, de remoção de N-NH_3 e remoção de N_T no reator nitrificante.

5.6.3 Otimização da L_{NT} e reflexos no sistema

O objetivo principal da progressão de L_{NT} do reator era obter a máxima carga de alimentação que o reator pudesse suportar com eficiência.

Durante o período em que foi realizada a progressão de L_{NT} a remoção de N_T foi de 88,2% e a carga máxima de N_T foi $0,41 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. A eficiência média de remoção de COT foi de 94,5% com carga volumétrica de $13,5 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, essa eficiência devido ao reator desnitrificante que removeu 92,7% da COT de alimentação.

A perda da eficiência que aconteceu na fase I, em cada progressão de R_T não se repetiu nas fases II e III na progressão de L_{NT} . A perda da eficiência no período 11 se explicaria pela interrupção do processo de nitrificação.

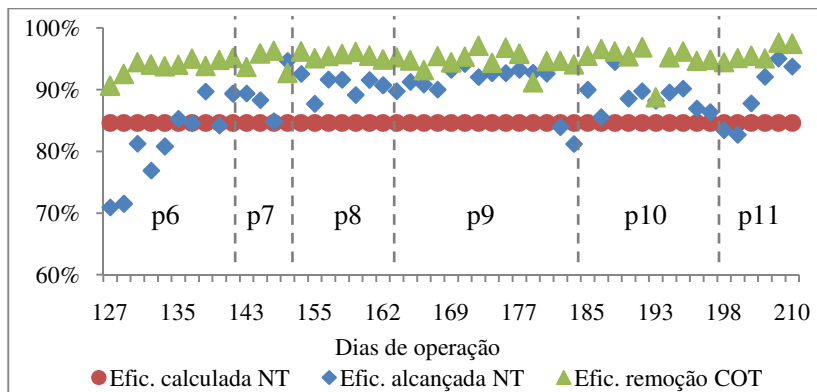


Figura 42 - Eficiência de remoção de COT e de N_T . Eficiência calculada de N_T segundo Equação 20.

Como na fase I também nas fases II e III a alimentação do sistema possuía uma fração de N-orgânico, porém a quantidade de N-orgânico na saída do sistema diminuiu em relação a fase I, grande parte ainda presente até o dia 136 depois passou a não ser mais detectado no dia 141 ao 184. Voltou a aparecer, mas em pequena quantidade até o restante do experimento.

Na Figura 43 são apresentadas as formas de nitrogênio na entrada e na saída do sistema.

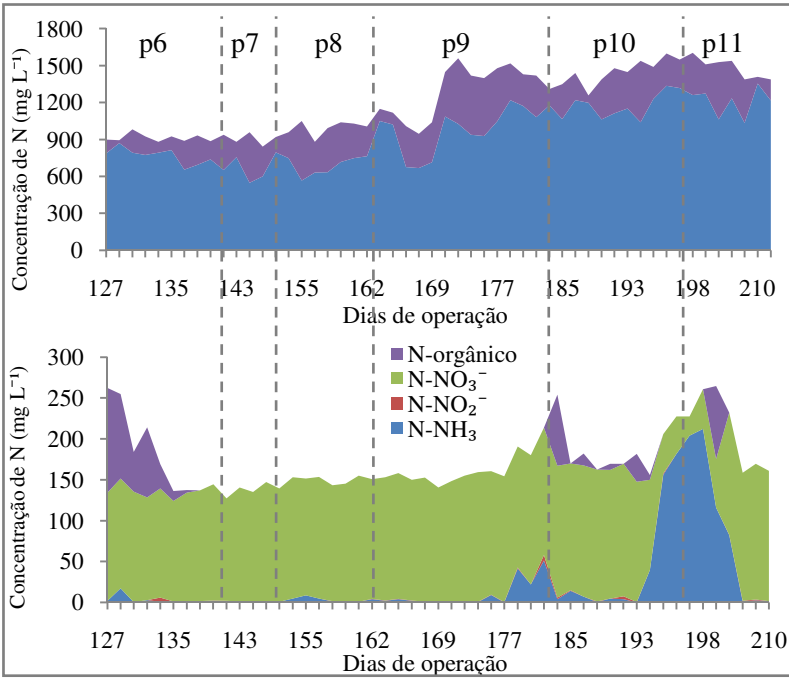


Figura 43 - Comportamento das formas nitrogenadas no sistema. “A” entrada do sistema e “B” saída do sistema.

5.7 Evolução da biomassa no sistema

Um dos objetivos do trabalho foi monitorar o crescimento da biomassa nos reatores sem descarte de lodo, com o intuito de descobrir a capacidade máxima de trabalho em que seria possível manter o sistema com o processo MLE.

Inicialmente ambos os reatores foram inoculados com lodo conforme descrito no item 4.3. A concentração inicial de SSV foi de 0,38 gSSV L⁻¹ e 0,53 gSSV L⁻¹ para o reator desnitrificante e nitrificante respectivamente.

Após dez dias foram realizadas análises de SSV e o reator nitrificante possuía 0,42 gSSV L⁻¹ e o reator desnitrificante 0,58 gSSV L⁻¹. Fato que constata que a biomassa ainda estava em fase de adaptação, pois não houve crescimento significativo em ambos os reatores.

O reator desnitrificante aparentemente estava com crescimento da biomassa abaixo do esperado. Porém no dia 44 constatou-se que a agitação do reator era pouco eficiente. Depois de modificada a agitação percebeu-se um aumento considerável da concentração de SSV, comprovando que parte da biomassa se encontrava sedimentada no fundo do reator.

Contudo no dia 50 a concentração de SSV no reator desnitrificante já era $2,10 \text{ g L}^{-1}$ e no reator nitrificante era $2,20 \text{ g L}^{-1}$. Até aquele dia crescendo em média $0,042 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e $0,044 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ para os reatores desnitrificante e nitrificante respectivamente.

A partir do dia 135, a concentração era $6,40 \text{ gSSV L}^{-1}$, ou seja, em média a biomassa do reator desnitrificante obteve uma velocidade de crescimento de $0,044 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ nesse período. Após o dia 135 o reator desnitrificante entrou em uma fase de estabilidade na concentração até o final do experimento.

O reator nitrificante chegou a fase de estabilidade no dia 144 com concentração de SSV de $6,13 \text{ g L}^{-1}$, com taxa média de crescimento de $0,039 \text{ gSSV L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. A evolução da concentração de SSV em ambos os reatores pode ser observada na Figura 44.

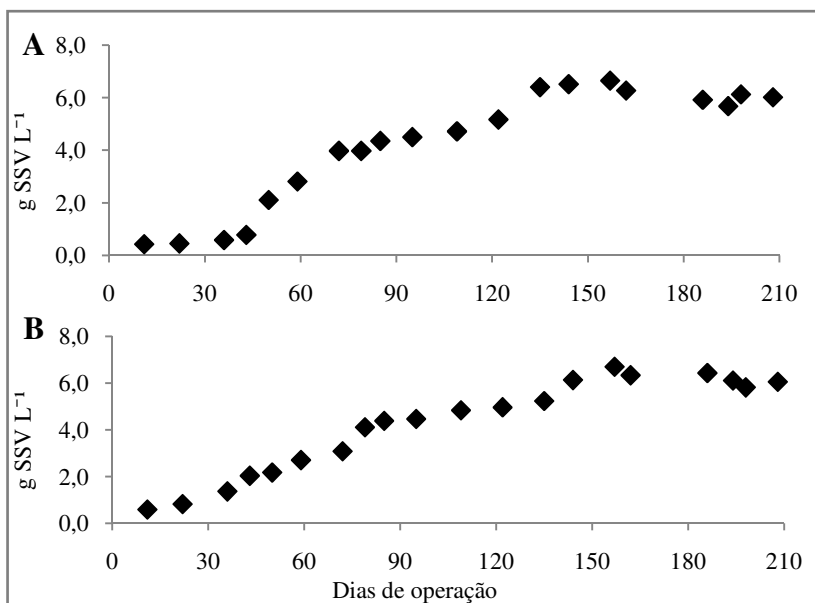


Figura 44 – Evolução da concentração de SSV nos reatores: A - desnitrificante, B - nitrificante.

5.8 Estudo cinético de consumo de substrato para o reator desnitrificante e nitrificante

5.8.1 Cinética de desnitrificação

A idéia era realizar o ensaio cinético com concentrações próximas das que o reator estava recebendo na sua alimentação, na tentativa de reproduzir as condições de operação que o reator enfrentava no término do experimento. Foram realizados dois ensaios cinéticos denominados Cinética 1 e Cinética 2.

Portanto as concentrações iniciais dos ensaios foram 1800,75 mgCOT L⁻¹ e 294,39 mgN-NO₃⁻ L⁻¹ para o primeiro ensaio e 1723,56 mgCOT L⁻¹ e 311,47 mgN-NO₃⁻ L⁻¹ para o segundo ensaio.

Na Figura 45 são representados os intervalos de tempo dos ensaios cinéticos onde se obtiveram as velocidades máximas de consumo de N-NO₃⁻ e COT através da inclinação máxima da tangente da curva dos pontos experimentais.

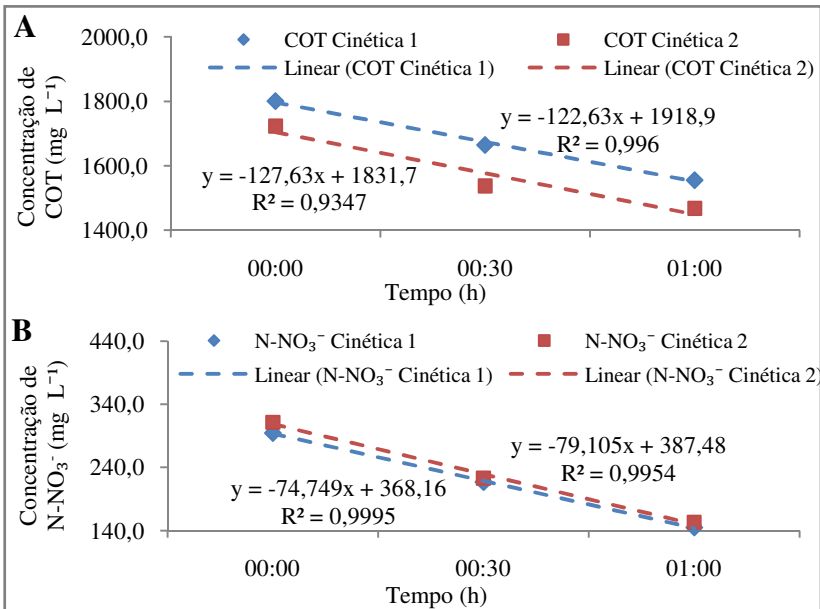


Figura 45 – Velocidades máximas de consumo de COT em “A” e N-NO₃⁻ em “B” em seus respectivos intervalos de tempo.

As velocidades máximas específicas de consumo de COT e N-NO_3^- foram calculadas através da razão entre a velocidade máxima de consumo de substrato do reator (Figura 45) pela concentração de biomassa no reator no intervalo de tempo em que ocorreu o maior consumo do substrato.

As velocidade máximas de consumo de substrato para o primeiro ensaio foram $0,245 \text{ gCOT L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $0,149 \text{ gN-NO}_3^- \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e portanto as velocidades específicas de consumo de substrato foram $0,038 \text{ gCOT gSSV}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $0,023 \text{ gN-NO}_3^- \text{ gSSV}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

No segundo ensaio as velocidades máximas de consumo de substrato foram $0,255 \text{ gCOT L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $0,157 \text{ gN-NO}_3^- \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e portanto as velocidades específicas de consumo de substrato foram $0,040 \text{ h}^{-1} \text{ gCOT gSSV}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $0,024 \text{ gN-NO}_3^- \text{ gSSV}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Os resultados dos ensaios de desnitrificação são apresentados na Figura 46.

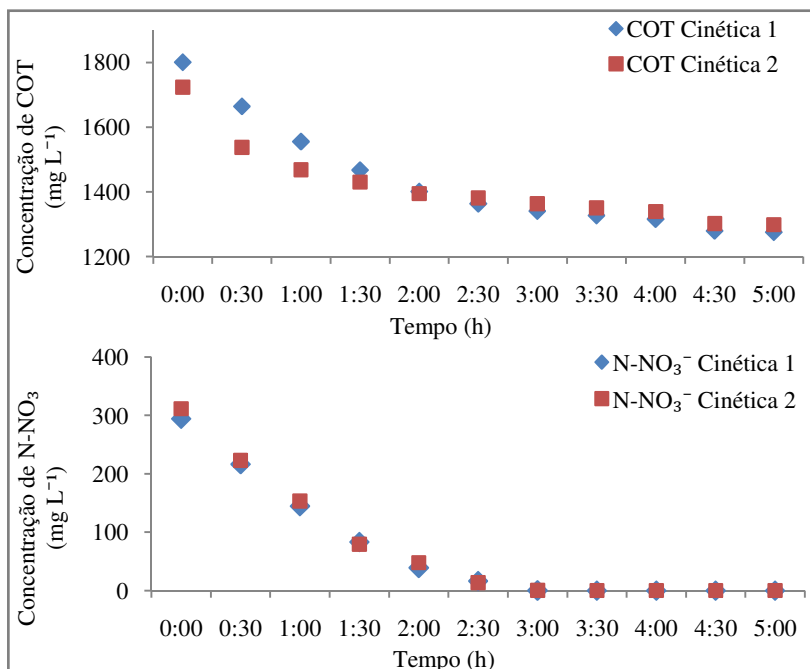


Figura 46 – Resultado dos ensaios cinéticos de consumo de substrato para o reator desnitrificante.

Ainda observando a Figura 46, percebe-se que aproximadamente 90% do COT é consumido nas primeiras três horas do ensaio, nesse mesmo tempo todo o N-NO_3^- é consumido. Podendo concluir, portanto que 90% da remoção de COT ocorreu no reator pelo processo de desnitrificação.

E por fim, os ensaios cinéticos apresentaram relação de consumo de COT/N-NO_3^- de 1,65 e 1,67 para o primeiro e segundo ensaios respectivamente.

5.8.2 *Cinética de nitrificação*

Foram realizados dois ensaios cinéticos de nitrificação com concentrações próximas das que o reator estava recebendo na sua alimentação ao término do experimento.

As concentrações iniciais foram $304,1 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ e $303,1 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ para o primeiro e o segundo ensaio respectivamente.

A velocidade máxima de consumo de N-NH_3 foi calculada através da inclinação máxima da tangente da curva dos pontos experimentais. E as velocidades específicas de consumo de substrato foram calculadas através da razão entre a velocidade máxima de consumo de substrato pela concentração de biomassa. Segundo o item 5.7 ao término do experimento o reator nitrificante possuía $6,13 \text{ gSSV L}^{-1}$.

As velocidades máximas de consumo de N-NH_3 foram $0,104 \text{ g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $0,099 \text{ g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para o primeiro e segundo ensaios respectivamente. E as velocidades específicas de consumo de substrato foram $1,70 \cdot 10^{-2} \text{ gN-NH}_3 \text{ gSSV}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $1,61 \cdot 10^{-2} \text{ gN-NH}_3 \text{ gSSV}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para os ensaios 1 e 2 respectivamente.

Os resultados dos ensaios cinéticos de nitrificação são apresentados na Figura 47.

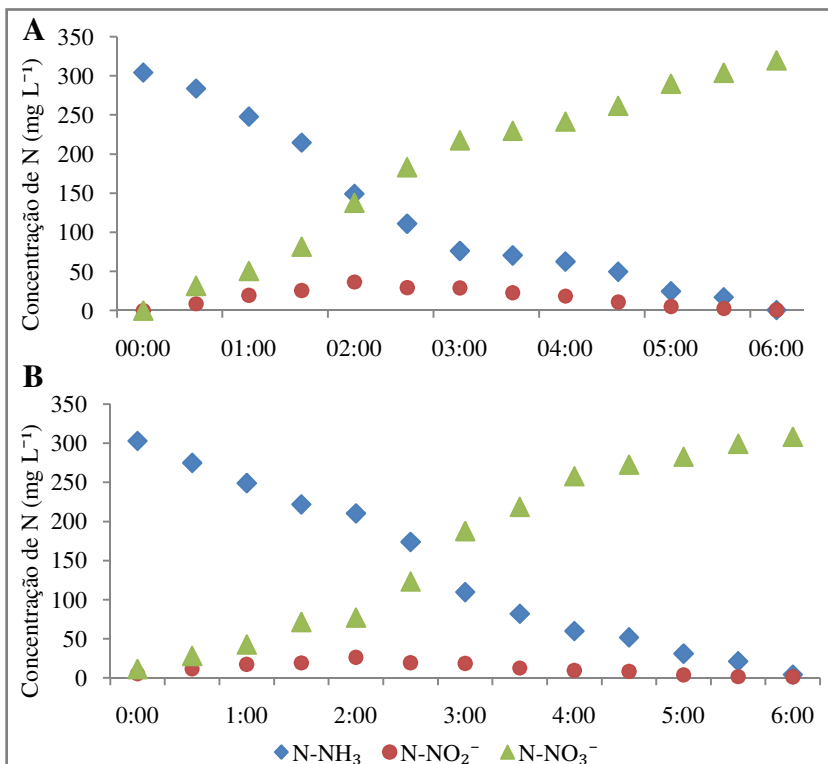


Figura 47 – Resultados dos ensaios cinéticos de nitrificação. A – Ensaio 1; B – Ensaio 2.

Sendo assim, ao término do experimento a L_{N-NH_3} foi $0,41 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, porém, pelos resultados dos ensaios cinéticos de nitrificação o reator poderia receber aumento de carga de $N-NH_3$, pois a velocidade média de consumo de substrato nos ensaios cinéticos foi de $1,21 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

5.9 Amônia livre e ácido nitroso livre

Segundo os modelos propostos por Anthonisen *et al.* (1976) foram estimadas as concentrações de amônia livre (AL) e ácido nitroso livre (ANL) durante todo o experimento.

Anthonisen *et al.* (1976) afirmaram que a atividade das bactérias oxidadoras de NH_3 são inibidas com concentrações de AL entre 10 e 150 mg L^{-1} e as oxidadoras de NO_2^- em concentrações entre 0,1 a 1,0

mg L⁻¹. Ainda, afirmam que a atividade nitrificante pode ser inibida com concentrações de ANL entre 0,22 e 2,8 mg L⁻¹.

Entretanto, segundo Rongsayamanont *et al.* (2010), a concentração inibitória de AL varia conforme a fonte do inóculo utilizado, para inóculo proveniente de lodo de um sistema de lodos ativados aerado com oxigênio de alta pureza a inibição foi atingida com concentrações acima de 4 mg L⁻¹ e para lodo de um sistema de lodos ativados de mistura completa a inibição foi à concentrações acima de 10 mg L⁻¹.

Na Figura 48 observa-se o comportamento das formas AL e ANL no reator nitrificante durante o experimento, e percebe-se que a concentração de AL na maior parte do experimento manteve-se abaixo das concentrações limitantes indicadas por Rongsayamanont *et al.* (2010) exceto no período entre os dias 192 e 199, onde a concentração de AL acumulou no reator pela queda da eficiência de nitrificação e, conseqüentemente, a concentração de AL ultrapassou o limite da inibição. Quanto ao ANL durante o experimento se manteve abaixo das concentrações inibitórias.

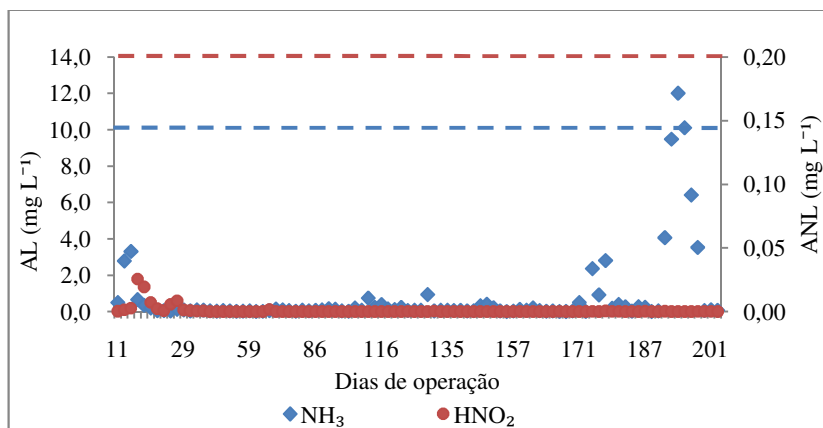


Figura 48 – Comportamento das concentrações de AL e de ANL para o reator nitrificante durante todo o experimento. Linha pontilhada azul – 10 mgN-NH₃ L⁻¹, concentração limite para inibição dos microrganismos oxidadores de nitrito, segundo Rongsayamanont *et al.* (2010); Linha pontilhada vermelha – 0,2 mgN-HNO₂ L⁻¹ concentração limite para inibição dos microrganismos nitrificantes, Anthonisen *et al.* (1976).

5.10 Eficiências gerais do sistema

O sistema atingiu ao final da fase III a taxa de remoção de 8,5 gCOT d⁻¹ e 4,0 gN-NH₃ d⁻¹.

Com eficiência de remoção de COT 95%, grande parte através do processo de desnitrificação, pois o COT foi removido no reator anóxico, como pode ser visto na Figura 49.

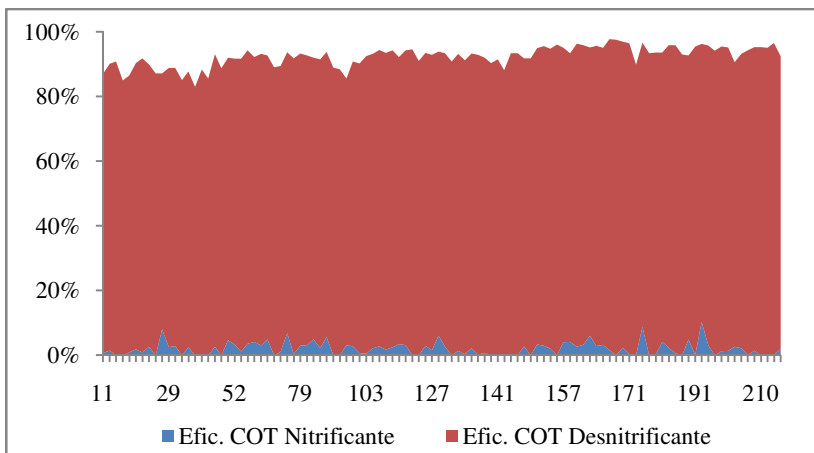


Figura 49 – Eficiência de remoção de COT no sistema, e participação de cada reator na eficiência total.

A eficiência de remoção de N_T esteve na maior parte do experimento acima da eficiência calculada pelo balanço de massa. No último período a eficiência máxima foi de 92,3%, onde a máxima calculada era de 84%. O TRH mínimo alcançado, sem interferir no funcionamento do sistema foi de 3,5 d ou 1,75 d para cada reator. Na Figura 50 são apresentados os dados de carga de N_T aplicada ao sistema durante todo o experimento, TRH e eficiência de remoção de N_T calculada e alcançada.

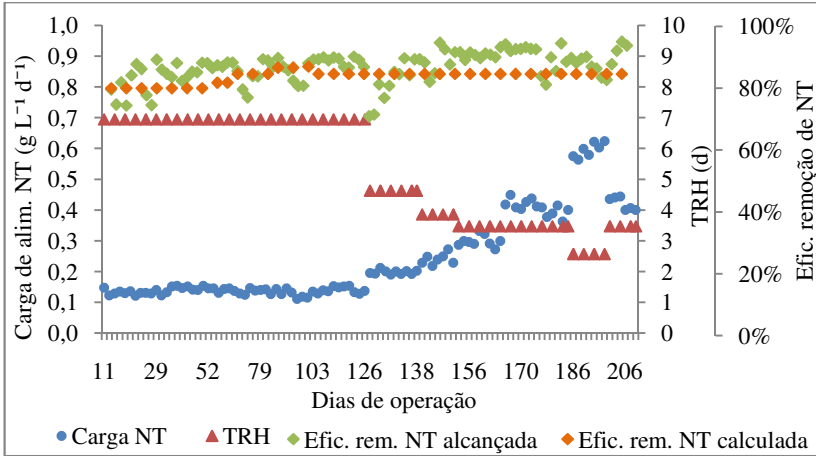


Figura 50 – Apresentação dos dados de carga de N_T aplicada ao sistema durante todo o experimento, TRH e eficiência de remoção de N_T alcançada e calculada.

Portanto a carga atingida ao final do experimento pode não ser a carga máxima que o sistema suportaria. Tal conclusão é tomada com base nos ensaios cinéticos, afinal o entrave no aumento de carga através do aumento da vazão de alimentação do sistema foi o processo de nitrificação.

Assim sendo, possivelmente o sistema suporte uma carga maior do que $0,41 \text{ gN}_T \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, porém, não um TRH inferior a 3,5 d.

Vanotti *et al.* (2009) obteve 96,3% de remoção de N_T em um sistema com configuração semelhante porém com L_{NT} de $0,26 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

Em um sistema utilizando o processo MLE, Park *et al.* (2004) atingiram 90% de remoção de N_T , tratando efluente de suinocultura, porém com L_{NT} de $0,18 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

Tais resultados demonstram a importância da otimização do processo MLE para tratamento de efluentes da suinocultura.

6 CONCLUSÕES

O inóculo proveniente do reator de lodos ativados do sistema, de tratamento das águas residuárias, das granjas de suínos, da Embrapa Suínos e Aves se mostrou boa fonte de microrganismos nitrificantes e desnitrificantes.

A desnitrificação foi prontamente estabelecida, no 12º dia de operação do reator desnitrificante, não havia nitrato na saída do mesmo. Entretanto o processo MLE foi estabelecido apenas com 32 dias de operação do sistema. A partir do dia 32º a eficiência de conversão de amônia foi acima de 95% e a eficiência de desnitrificação foi acima de 90%.

Após 210 dias de operação, o teste de atividade nitrificante demonstrou um aumento na atividade nitrificante em comparação com a atividade do inóculo utilizado, três vezes superior. Porém os parâmetros indicam que não houve seleção de microrganismos e sim enriquecimento da biomassa nitrificante.

A taxa ótima de retorno do nitrato + lodo (R_T), em relação a vazão de alimentação do reator, encontrada foi a de 5,5:1 sendo 4,5:1 do retorno do reator nitrificante e 1:1 do retorno da biomassa sedimentada no decantador. A R_T ótima atingiu eficiência de remoção de 88%, 5% acima da eficiência teórica calculada através do balanço de massa.

O TRH mínimo do sistema, mantendo o processo MLE, foi atingido em 3,5 d. No período onde o TRH foi 3,5 d a carga de alimentação de N_T foi de $0,41 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e de COT foi de $13,5 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. As eficiências do sistema nesse período foram 96,4% de remoção de COT e 90,3% de remoção de N_T .

Entretanto os testes cinéticos de consumo de substrato demonstraram que o sistema tem capacidade de suportar carga maior do que $0,41 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ de NT. Segundo os resultados dos ensaios cinéticos o reator nitrificante pode suportar até $1,2 \text{ gN}_T \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

O sistema ainda funcionou sem descarte de lodo excedente por 210 dias e sua concentração de SSV final foi de 6,40 e $6,13 \text{ g L}^{-1}$.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Promover aumento da carga de alimentação através do aumento da concentração da alimentação do sistema;
- Avaliar a capacidade do sistema em suportar alta concentração de sólidos suspensos;
- Realizar o acompanhamento das formas intermediárias gasosas formadas durante a desnitrificação;
- Caracterizar a microbiota envolvida tanto na nitrificação quanto na desnitrificação através de técnicas de biologia molecular como FISH e PCR;
- Fazer estudo da variação de R_T nas cargas superiores às ensaiadas.

REFERÊNCIAS

ABREU, L. M.; Aspectos Microbiológicos de los Procesos de Nitrificación-Desnitrificación, In: III Taller Y Seminario Latino Americano: Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales, p. 55 a 64, Montevideu, Uruguay, 1994.

ALBERTSON, O. E.; Nutrient Control – Manual of Practice. Washington, D. C., Ed. Water Pollution Control Federation, 218p., 1983.

ANTHONISEN, A.C., LOEHR R.C., PRAKASAM, T.B.S., SRINATH, E.G. (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. Journal WPCF. Vol 48. p. 835-852.

APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th ed. American Public Health Association. Washington, DC. 1995.

BAEK, S.; YIN, C.; LEE, S.; Aerobic nitrate respiration by a newly isolated phenol-degrading bacterium, *Alcaligenes* strain P5, Biotechnology Letters, V. 23, p. 627 a 630, 2001.

BAILEY, R.; CLARK, H.; FERRIS, J.; KRAUSE, S.; STRONG, R.; Chemistry of the Environment, 2. ed., San Diego-California, Ed. Elsevier, 2002, 835p, ISBN 978-0-12-073461-0.

BAKER, S. C.; FERGUSON, S. J.; LUDWIG, B.; PAGE, M. D.; RICHTER, O. M. H.; Van SPANNING, R. J. M.; Molecular genetics of the genus *Paracoccus*: metabolically versatile bacteria with bioenergetic flexibility. Microbiol. Mol. Biol. Rev. V. 62, p. 1046–1078, 1998.

BARROS, G. S. C. e SILVA, A. F.; Exportações do agronegócio ganham fôlego no fim do semestre. CEPEA/ESALQ/USP. Disponível em: www.cepea.esalq.usp.br/macro. Acesso em 12 de dez de 2009.

BITTON, G.; Wastewater microbiology, 3. ed. New Jersey, Ed. John Wiley & Sons, inc., 2005, 765p, ISBN 0-471-65071-4

BOCK, E. e WAGNER, M.; Oxidation of Inorganic Nitrogen Compounds as an Energy Source, In: DWORKIN, M. *et al.*; The Prokaryotes:

Ecophysiology and biochemistry, 2006, ed. 3, Ed. Springer, New York-NY, DOI 10.1007/0-387-30742-7_16.

CAMPOS, J. L.; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J. M.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. Nitrification at high ammonia loading rates in an activated sludge unit. *Bioresource Technology*, v. 68, p. 141-145. 1999.

CANZIANI, R; EMONDI, V.; GARAVAGLIA, M.; MALPEI, F.; PASINETTI, E.; BUTTIGLIERI, G.; Effect of oxygen concentration on biological nitrification and microbial kinetics in a cross-flow membrane bioreactor (MBR) and moving-bed biofilm reactor (MBBR) treating old landfill leachate., *Journal of MEMBRANE SCIENCE*, 286, Sep/2006, 202-212p.

CASTIGNETTI, D.; e HOLLOCHER, T. C.; Heterotrophic Nitrification Among Denitrifiers, *Applied and Environmental Microbiology*, V. 47, nº. 4, p. 620-623, 1984.

CHUNG, Y. J.; CHOI, H. N.; CHO, J. B.; PARK, S. K.; Treatment of swine wastewater using MLE process and membrane bio-reactor. *Water Science and Technology*. V. 49. N. 5-6. P. 433-450.

DARTORA, V.; PERDOMO, C. C.; TUMELERO, I. L. Manejo de dejetos de suínos. *Boletim Informativo Pesquisa BIPERS, Embrapa Suínos e Aves/Extensão-EMATER-RS*, n.11, ano 7, 1998.

DE LA TORRE, A.I.; CARBALHO, J.M.; ROSET, F.J.; MUÑOS, M.J. Ecotoxicological evaluation of pig slurry. *Chemosphere*, 41, 1629-1635, 2000.

GABIATTI, N.; SCHMIDELL, W.; KUNZ, A.; SOARES, H. M.; Comparação entre os sistemas de digestão anaeróbia e nitrificação/desnitrificação no tratamento de águas residuárias da suinocultura. In: *I Simpósio Internacional sobre gerenciamento de resíduos de animais*, Florianópolis. v. 1. p. 99-105, 2009.

GARCIA-HORSMAN, J. A.; BARQUERA, B.; RUMBLEY, J.; MA, J.; GENNIS, R. B.; The superfamily of hemo-Copper Respiratory Oxidases, *Journal of Bacteriology*, Vol. 176, Nº 18, p.5587-5600, 1994.

GERRARDI, M. H.; Wastewater microbiology: nitrification/denitrification in the activated sludge process, 2. ed., Danvers-MA, Ed. Wiley-Interscience, 2002, 194p, ISBN 0-471-06508-0.

GRADY, C. P. L. Jr.; DAIGGER, G. T.; LIM, C. H.; Biological Wastewater Treatment, 2. ed., New York-NY, Ed. Marcel Dekker, Inc, 1999, 1039p, ISBN 0-8247-8919-9.

GUIVANT, J. Conflitos e negociações nas políticas de controle ambiental: o caso da suinocultura em Santa Catarina., Ambiente e Sociedade, ano I, n 2, p. 101-123, 1998.

HADDAD, P.R.(Coord.). O *cluster* suinícola do oeste de Santa Catarina. In: A competitividade do Agronegócio e o desenvolvimento regional no Brasil. Estudos de cluster. Brasília: CNPq/EMBRAPA, 1999. p.125-180.

HAO, X.; HEIJNEN, J. J.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; Model-based evaluation of temperature and inflow variation on a partial nitrification-ANAMMOX biofilm process. Water Res., 36, p. 4839-4849, 2002.

HELLINGA C.; SCHELLEN, A.A.J.C.; MULDER, J.W.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HEIJNEN, J.J. (1998) The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium rich wastewater. Water Science Technology. vol. 37. p. 135 a 142.

HENZE, M.; HARREMOES, P.; JANSEN, J. C.; ARVIN, E. Wastewater treatment – Biological and chemical process. Springer Verlag, 2a Edição, Alemanha, 1997.

HER, J. -J. e HUANG, J. -S.; Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. Bioresource Technology, N° 54, p.45-51, 1995.

HIGARASHI, M. M.; OLIVEIRA, P A V; KUNZ, A.; RANGEL, K. A.; MENDES, G. L.; MATEI, R. M.. Avaliação de um sistema compacto

para o tratamento de efluentes da suinocultura. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento nº 5 Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, 2004.

HOOPER, A. B.; VANNELLI, T.; BERGAMAN, D. J.; ARCIERO, D. M.; *Enzymology of the oxidation of ammonia to nitrite by bacteria*, Kluwer Academic Publishers, vol 71, p. 59-67, 1997.

IBGE, Sistema de Recuperação Automática de Dados. IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br>. Acesso em 23 de dez. de 2009.

ILIES, P.; MAVINIC, D. S.; The effect of decreased ambient temperature on the biological nitrification and denitrification of a high ammonia landfill leachate, *Water Research*, Vol. 35, nº 8, p. 2064-2072, 2001.

JETTEN, M.S.M; STROUS, M.; VAN DE PAS-SCHOONEN, K.T.; SCHALK, J.; VAN DONGEN, U.G.J.M.; VAN DE GRAAF, A.A.; LOGEMANN, S.; MUYZER, G.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; KUENEN, J.G.; The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiol Rev.* Vol 22. p. 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.* *Curr. Opin Biotechnol.* Vol 12. p. 283-288, 2001.

JUBANY, I.; CARRERA, J.; LAFUENTE, J.; BAEZA, J. A.; Start-up of a nitrification system with automatic control to treat highly concentrated ammonium wastewater: Experimental results and modeling, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 144, p. 407-419, 2008.

KHIN, T.; ANNACHHATRE, A.P.; Novel microbial nitrogen removal processes. *Biotechnology Advances.* vol 22. p. 519-532, 2004.

KLOTZ, M. G.; STEIN, L. Y.; Nitrifier genomics and evolution of the nitrogen cycle, *FEMS Microbiology Letters*, 2007, DOI 10.1111/j.1574-6968.2007.00970.x.

KONG, Z. et al.; Simultaneous Determination of inhibition kinetics of carbon oxidation and nitrification with a respirometer. *Water Res.*, Oslo, v. 4, p. 825-836, 1996.

KONZEN, E. A.; Fertilização de lavoura e pastagem com dejetos de suínos e cama de aves. In: V SEMINÁRIO TÉCNICO DA CULTURA DE MILHO. 2003 Videira. P. 1-16.

KRAPAC, I.G., et al.; Impacts of swine manure pits on groundwater quality. *Environ. Poll.* 120 (2002) p. 475-492.

KUNZ, A ; MIELE, M ; STEINMETZ, R . Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 5485-5489, 2009.

KUNZ, A ; STEINMETZ, R ; RAMME, M ; COLDEBELLA, A . Effect of storage time on swine manure solid separation efficiency by screening. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 1815-1818, 2009.

KUNZ, A.; BORTOLI, M.; HIGARASHI, M. M.; Avaliação do manejo de diferentes substratos para compostagem de dejetos líquidos de suínos. *Acta Ambiental Catarinense*, v. 5, p. 7-19, 2008.

KUNZ, A.; HIGARASHI, M. M.; OLIVEIRA, P. A.; Tecnologias de manejo e tratamento de dejetos de suínos estudadas no Brasil. *Cadernos de Ciência e Tecnologia (EMBRAPA)*, v. 22, n. 1, p. 651-665, 2005. ; Série: 3; ISSN 01041096.

KUNZ, A.; PERDOMO, C. C; OLIVEIRA, P. A. V.; Biodigestores: avanços e retrocessos. *Suínocultura Industrial*, Porto Feliz, n.178, p.14-16. Junho-Julho/2004

LEITE, D. C.; Remoção Conjunta de Carbono e Nitrogênio de Dejetos de Suínos pelo Processo de Nitrificação e Desnitrificação, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, 2007.

LOURES, E.G. Técnicas de tratamento de dejetos de suínos. In: SEMINÁRIO MINEIRO SOBRE MANEJO E UTILIZAÇÃO DE DEJETOS

DE SUÍNOS, 2., 1995, Ponte Nova. *Resumos...* Ponte Nova: EPA-MIG/EMATER/UFV/ASSUVAP, 1995. p.32-44.

LUDZACK, F. J.; ETTINGER, M. B.; Controlling operation to minimize activated sludge effluent nitrogen. *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol. 34, p. 920–931, 1962.

MARCHESAN, J ; A questão ambiental na produção agrícola: Um Estudo Sócio-Histórico-Cultural no Município de Concórdia (SC), Dissertação de mestrado, Universidade Regional do Nordeste do Rio Grande do Sul, Departamento de Pedagogia, 2003.

MATTIO, J. A.; Remoção de Nitrogênio. *Meio Ambiente Industrial*, Editora Tocalino, Ano IV, edição 26, n.5, 2000

MEDRI, W. ; COSTA, R. H. R. ; BELLI FILHO, P. ; PERDOMO, C. C. . Otimização de Sistema de Lagoas de Estabilização para Tratamento de Dejetos Suínos. 2-Avaliação de dois parâmetros. In: XXVI Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental, 1998, Lima - Peru. AIDIS. Lima - Peru, 1998.

MENDONÇA, L. C. Microbiologia e Cinética de Sistemas de Lodos Ativados como Pós-tratamento de Efluente de Reator Anaeróbico de Leito Expandido. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, 2002.

METCALF & EDDY; *Wastewater Engineering: Treatment and reuse*. 4th ed. New York, Ed. McGraw Hill USA, 2003, 1819p.

MIELE, M.; KUNZ, A.; Suinocultura, meio ambiente e competitividade. *Suinocultura Industrial*, Itu, v. 7, p. 26 - 29, 01 jul. 2007.

MIELE, M.; MACHADO, J. S.; Panorama da carne suína brasileira. *AgroANALYSIS*, Vol. 30, n° 01, p36 – 45, jan. 2010.

MIRANDA, C. R. de; COLDEBELLA, A.; Aspectos produtivos e ambientais da suinocultura desenvolvida na sub-bacia do Lajeado Fragosos. Concórdia: EMBRAPA – CNPSA, 2002. 22p.

MIRANDA, C. R. de; PERDOMO, C. C.; SEIFFERT, N. F.; de PAIVA, D. P.; SILVA, A. P.; Diagnóstico sócio-econômico e ambiental da sub-bacia hidrográfica do lagoado Fragosos-Concórdia-SC. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre-RS, 2000.

MOIR, J. W.; WOOD, N. J.; Nitrate and nitrite transport in bacteria. *Cell. Mol. Life Sci.* V. 58, p. 215 a 224, 2001.

MOSQUERA-CORRAL, A.; GONZÁLEZ, F. J. L.; CAMPOS, R. M.; Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds. *Process Biochemistry*, V. 40, p. 3109-3118, 2005.

NIELSEN, M.; BOLLMANN, A.; SLIEKERS, O.; JETTEN, M.; SCHMID, M.; STROUS, M.; SCHMIDT, I.; LARSEN, L.H.; NIELSEN, L.P.; REVSBECH, N.P.; Kinetics, diffusional limitation and microscale distribution of chemistry and organisms in a CANON reactor. *FEMS Microbiology Ecology*. Vol. 51, p. 247-256, 2005.

OP DEN CAMP, H. J. M.; JETTEN, M. S. M.; STROUS, M.; In: BOTHE, H.; FERGUSON, S. J.; NEWTON, W. E.; *Biology of the Nitrogen Cycles*, 1. ed., Amsterdam, Ed. Elsevier, 2007, 452p, ISBN 978-0-444-52857-5.

PALHARES, J. C. P.; Manejo nutricional, *Suinocultura Industrial*, ed. 210, nº 9, p. 32 – 40, dez. 2007.

PARK, J. J. *et al*; Use of spend sulfidic caustic for autothrophic denitrification in the biological nitrogen removal processes: Lab-scale and pilot-scale experiments, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 15, p. 316-322, 2009.

PARK, S. -M.; JUN, H. -B.; CHUNG, Y. -J.; LEE, S. -H.; Biological nitrogen removal using bio-sorbed internal organic carbon from piggery wastewater in a post-denitrification MLE process. *Water Science and Technology*. Vol 49. Nº 5. P.373-386. 2004.

PATUREAU, D.; DAVIDSON, J.; BERNET, N.; MOLETTA, R.; Denitrification under various aeration conditions in *Comamonas sp.*, strain SGLY2, FEMS Microbiology Ecology, 1994, DOI 10.1111/j.1574-6941.1994.tb00092.x

PERDOMO, C. C.; OLIVEIRA, P. A. V.; KUNZ, A.; Metodologia sugerida para estimar o volume e a carga de poluentes gerados em uma granja de suínos. Comunicado Técnico 332, 2003, ISSN 0100-8862.

PILLON, C.N., et al., Diagnóstico das propriedades suinícolas da área de abrangência do consórcio Lambari. Embrapa. Documentos 84, 33p., 2003.

REGINATTO, V.; SANTANA, F. B. ; SCHMIDELL, W. ; SOARES, H. M. Avaliação de um reator de lodo ativado aplicado à nitrificação utilizando ensaios cinéticos. Acta Scientiarum. Technology, v. 30, p. 49-55, 2008.

REGINATTO, V.; LIMA, A.; SCHMIDELL, W.; NINOW, J. L.; SOARES, H. M.; Aclimação de microbiota nitrificante para o tratamento de efluente de indústria frigorífica. Revista Saúde e Ambiente / Health and Environment Journal, v. 8, Nº 1, 2007.

REGINATTO, V.; TEIXEIRA, R. M.; PEREIRA, F.; SCHMIDELL, W.; MENES, J.; ETCHEBERERE, C.; FURIGO JUNIOR, A.; SOARES, H. M. Anaerobic Ammonium Oxidation in Bioreactor Treating Slaughterhouse Wastewater. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.22, n.4, p. 593-600, 2005.

ROBERTSON, L. A.; CORNELISSE, R.; VOS, P. D.; HADIOETOMO, R.; KUENEN, J. G.; Aerobic denitrification in various heterotrophic nitrifiers, Antonie van Leeuwenhoek, V. 56, nº. 4, p. 282 a 299, 1989.
ROPPA, L. Perspectivas da produção mundial de carnes, 2006 a 2030. Revista Suinocultura Industrial, nº 4. p. 16-27. 2006.

RONGSAYAMANONTAB, C.; LIMPIYAKORNC, T. LAWD, B.; KHAN, E.; Relationship between respirometric activity and community of entrapped nitrifying bacteria: Implications for partial nitrification. Enzyme and Microbial Technology, Vol. 46, p.229-236, 2010.

ROPPA, L.; Brasil: Consumo de carne passado a limpo! *Aveworld*, Nº 32, p. 10-14, fev/mar 2008.

SCHIERHOLT NETO, G. F.; Desenvolvimento de uma Flora de Microrganismos Oxidadores Anaeróbios de Amônia Utilizando Inóculo Proveniente de Dejetos de Suínos, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, 2007.

SCHIERHOLT NETO, G.F.; KUNZ, A.; HIGARASHI, M.M.; MATTEI, R.M.; MENOZZO, G.F.; Análise por injeção em fluxo para determinação de nitrato e nitrito em amostras de águas e dejetos de animais. In: XI Encontro Nacional sobre Metodologias de Laboratório da Embrapa - ANAIS - Documentos 112. Concórdia: *EMBRAPA*, 2006. p. 35-35. 2006.

SCHMIDELL, W & REGINATTO, V.S. (2005) Remoção de Nitrogênio. In: *V Curso de Tratamento Biológico de Resíduos*. Florianópolis. 40 p.

SCHMIDT I.; SLIEKERS O.; SCHMID M.; BOCK E.; FUERST J.; KUENEN J.G.; JETTEN M. S. M.; STROUS M. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiology Reviews*, V. 27, p. 481-492, 2003.

SEGANFREDO, M. A.; Os dejetos suínos e seus riscos ambientais no uso como fertilizante. *Nordeste Rural*, 2007, Disponível em: <http://www.nordeste rural.com.br/matLer.asp?newsId=5106>, Acesso em 13 jan. 2010.

SILVA, P.R. Estudo das características dos resíduos das instalações de confinamento de suínos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA, 7., 1973, Salvador. *Anais...* Salvador: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, p.1-18, 1973.

SLIEKERS, A.O.; THIRD, K.A.; ABMA, W.; KUENEN, J.G.; JETTEN, M.S.M.; CANON and Anammox in a gas-lift reactor. FEMS Microbiology Letters. vol. 218. p. 339 a 344, 2003.

SPANNING, R. J. M.; RICHARDSON, D. J.; FERGUSON, S. J.; Introduction to the Biochemistry and Molecular Biology of Denitrification. In: BOTHE, H.; FERGUSON, S. J.; NEWTON, W. E.; Biology of the Nitrogen Cycles, 1. ed., Amsterdam, Ed. Elsevier, 2007, 452p, ISBN 978-0-444-52857-5.

STEINMETZ, R.; BORTOLI, M.; PRA, J. C.; KUNZ, A.; Estudo comparativo entre concentrações de carbono total (CT) e demanda química de oxigênio (DQO) em amostras de efluentes da suinocultura. In: Livro de resumos da 32a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, 2009.

VAN DONGEN, L.G.J.M.; JETTEN, M.S.M.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; The combined Sharon/ Anammox process: A sustainable method for N-removal from sludge water. STOWA p. 64, 2001. ISBN: 1 84339 000 0.

VAN KEMPEN, R., MULDER, J.W., UIJTERLLNDE C.A.; Overview: Full scale experience of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. Water Sci. Technol. Vol. 44, p. 145-152, 2001.

VANOTTI, M.B., SZOGI, A.A., MILLNER, P.D., LOUGHRIN J. H.; Development of a second-generation environmentally superior technology for treatment of swine manure in the USA, Bioresource Technology, 100, 5406–5416. 2009.

VANOTTI, M.B.; SZOGI, A.A.; HUNT, P.G.; MILLNER, P.D.; HUMANENIK, F.J.; Development of environmentally superior treatment system to replace anaerobic swine waste lagoons in the USA. Bioresource Technology 98, 3184–3194. 2007.

VERSTRAETE , W. e PHILIPS, S.: Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts. Environmental Pollution 102, p.717-726, 1998.

VIVAN, M.; KUNZ, A.; STOLBERG, J.; PERDOMO, C. C.; TECHIO, V. H.; Eficiência da interação biodigestor e lagoas de estabilização na remoção de poluentes em dejetos de suínos, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.14, n.3, p.320–325, 2010.

WANG, J.; BALTZIS, B.; LEWANDOWSKI, G., Fundamental denitrification kinetic studies with *Pseudomonas denitrificans*. *Biotech. Bioeng.* V 47, p. 27 – 41. 1995.

WHANG, L. -M.; CHIEN, I. -C.; YUAN, S. -L.; WU, Y. -J.; Nitrifying community structures and nitrification performance of full-scale municipal and swine wastewater treatment plants. *Chemosphere*, Nº 75, p. 234-242, 2009.

WIESMANN, U.; CHOI, I. S.; DOMBROWSKI, E. M.; *Fundamentals of Biological Wastewater Treatment*, Berlin, Ed. WILEY-VCH, 2007, 393p, ISBN 978-3-527-31219-1.

WILLERS, H. C.; DERIKX, P. J. L.; ten HAVE, P. J. W.; VIJN, T. K.; Nitrification limitation in animal slurries at high temperatures, *Biore-source Technology*, Vol. 64, p. 47-54, 1998.

WRAGE, N.; VELTHOF, G. L.; van BEUSICHEM, M. L.; OENEMA, O.; Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology & Biochemistry*, Nº 33, p.1723-1732, 2001.

YE R. W.; THOMAS S.; M. Microbial nitrogen cycles: physiology, genomics and applications. *Current Opinion in Microbiology* 4 (2001) 307–312.

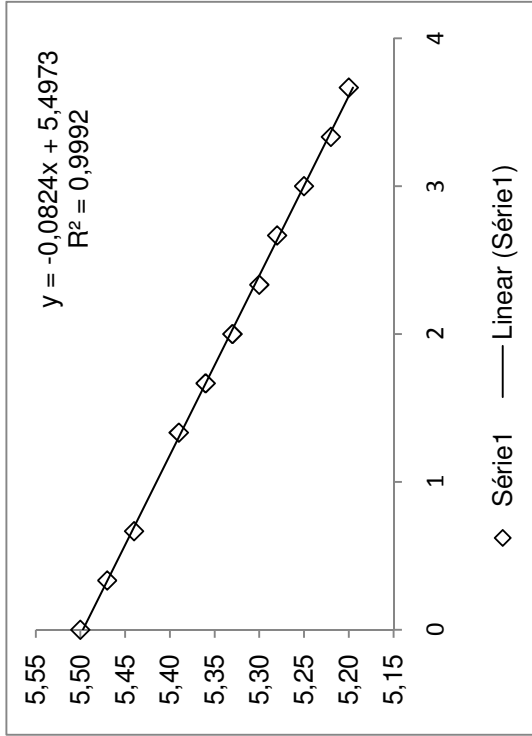
ZANOTELLI, C.T.; MEDRI, W.; BELLI FILHO P.; PERDOMO, C.C.; MULINARI M.R.; COSTA, R.H.R. Performance of a baffled facultative pond treating piggery wastes. *Water Science and Technology*, London, v.45, n.1, p.49-53, 2002.

ZUMFT, W. G.; Cell biology and molecular basis of denitrification, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* V. 61, p. 533 a 616, 1997.

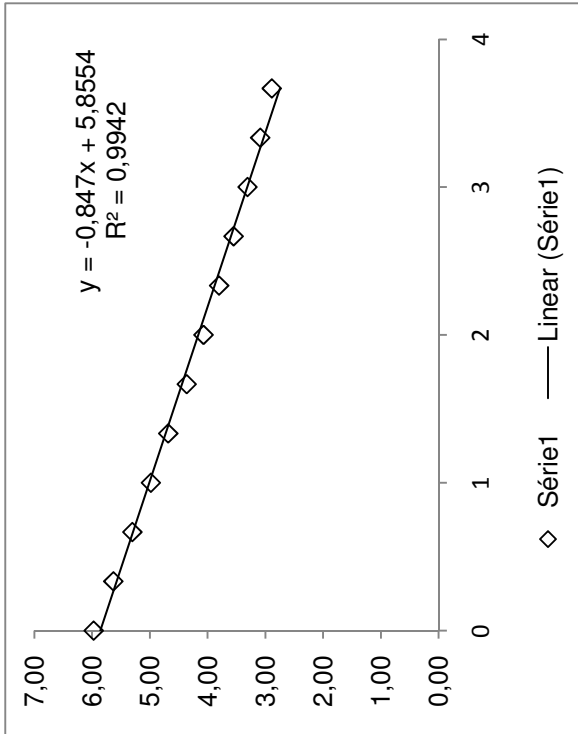
ANEXOS

Anexo 1: Ensaio de respirometria do inóculo.

Respiração endógena		
Tempo (min)	Tempo (s)	Sem amônia
0	0	5.50
0.3333	20	5.47
0.6667	40	5.44
1.3333	80	5.39
1.6667	100	5.36
2	120	5.33
2.3333	140	5.30
2.6667	160	5.28
3	180	5.25
3.3333	200	5.22
3.6667	220	5.20



		Amônia
Tempo (min)	Tempo (s)	49.11
0	0	5.97
0.3333	20	5.63
0.6667	40	5.30
1	60	4.98
1.3333	80	4.68
1.6667	100	4.36
2	120	4.07
2.3333	140	3.80
2.6667	160	3.55
3	180	3.31
3.3333	200	3.09
3.6667	220	2.89



$QO_2 \times X$ 0.847

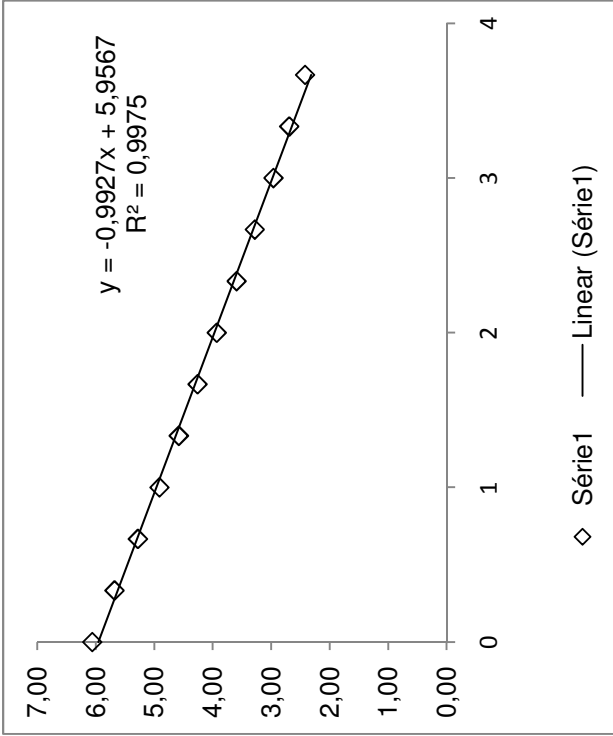
X 3.568

$QO_2 \text{ total}$ 0.237

$QO_2 \text{ endógena}$ 0.023

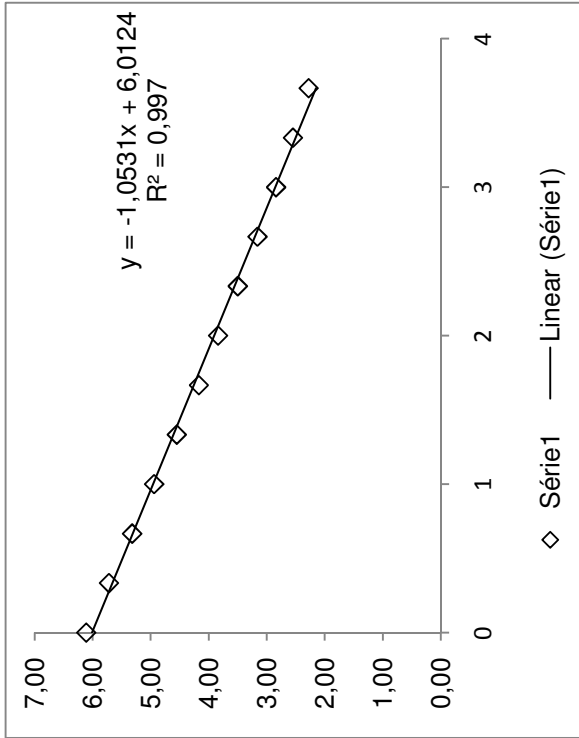
QO_2 0.214

Amônia	
Tempo (min)	Tempo (s)
0	0
0.3333	20
0.6667	40
1	60
1.3333	80
1.6667	100
2	120
2.3333	140
2.6667	160
3	180
3.3333	200
3.6667	220



$QO_2 \cdot X$ 0.992
 X 3.568
 $QO_2 \text{ total}$ 0.278
 $QO_2 \text{ endógena}$ 0.023
 QO_2 0.255

		Amônia
Tempo (min)	Tempo (s)	199.78
0	0	6.11
0.3333	20	5.72
0.6667	40	5.32
1	60	4.94
1.3333	80	4.55
1.6667	100	4.17
2	120	3.84
2.3333	140	3.50
2.6667	160	3.16
3	180	2.84
3.3333	200	2.55
3.6667	220	2.28



QQ₂X 1.053

X 3.568

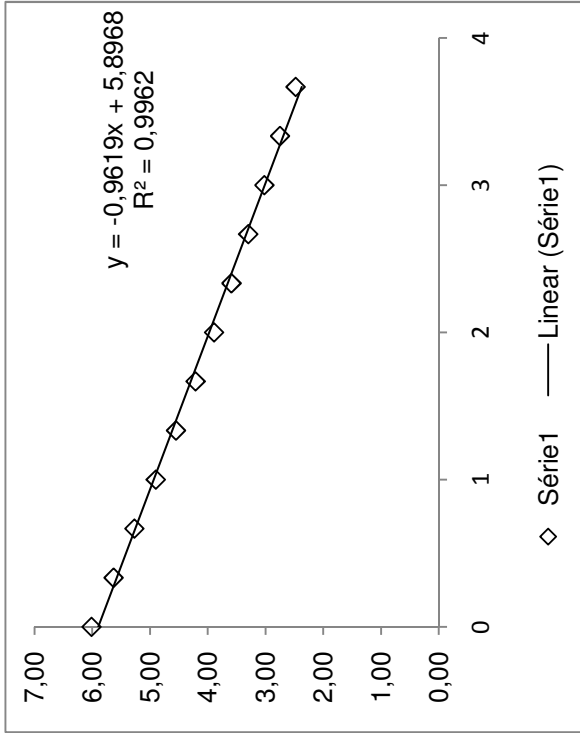
QQ₂ total 0.2951

QQ₂ endógena 0.023

QQ₂ 0.272

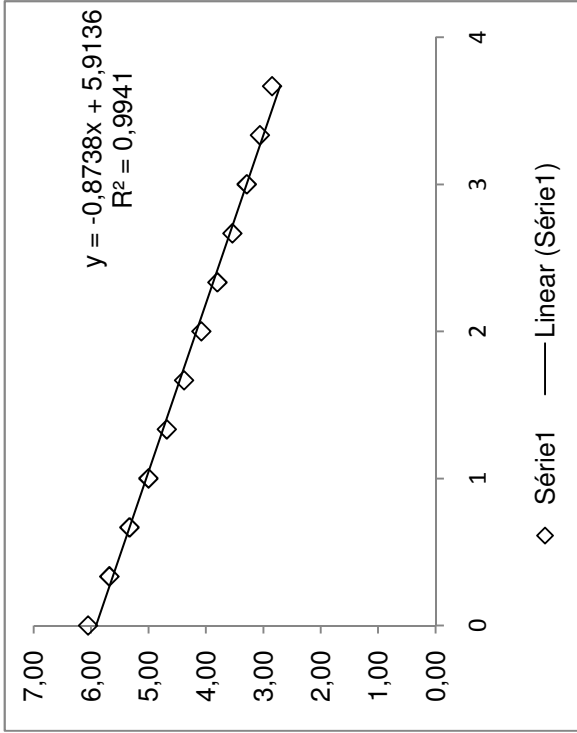
Amônia

Tempo (min)	Tempo (s)
0	301.23
0.3333	6.01
0.6667	20
1	5.63
1.3333	40
1.6667	5.27
2	4.90
2.3333	80
2.6667	4.55
3	100
3.3333	4.21
3.6667	120
	3.89
	140
	3.59
	160
	3.30
	180
	3.02
	200
	2.75
	220
	2.48



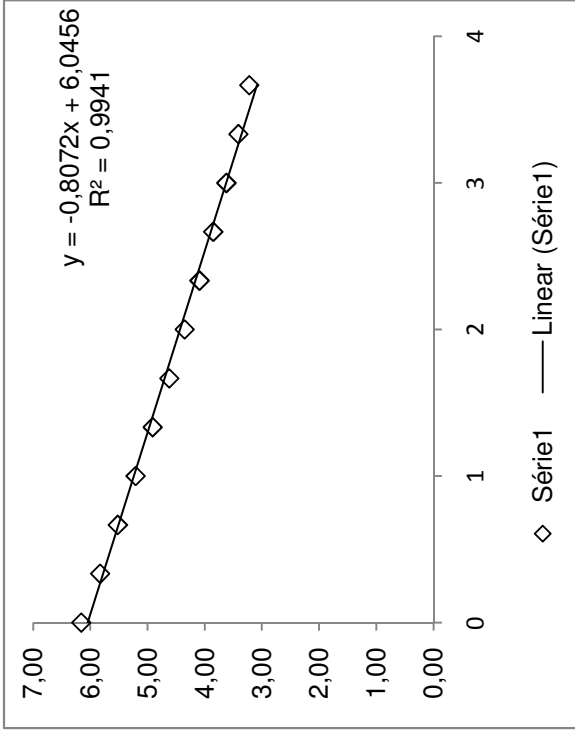
$QQ_2 \times X$ 0.961
 X 3.568
 $QQ_2 \text{ total}$ 0.2693
 $QQ_2 \text{ endógena}$ 0.023
 QQ_2 0.246

Amônia	
Tempo (min)	Tempo (s)
0	0
0.3333	20
0.6667	40
1	60
1.3333	80
1.6667	100
2	120
2.3333	140
2.6667	160
3	180
3.3333	200
3.6667	220



$QO_2 \times X$ 0.873
 X 3.568
 $QO_2 \text{ total}$ 0.2447
 $QO_2 \text{ endógena}$ 0.023
 QO_2 0.222

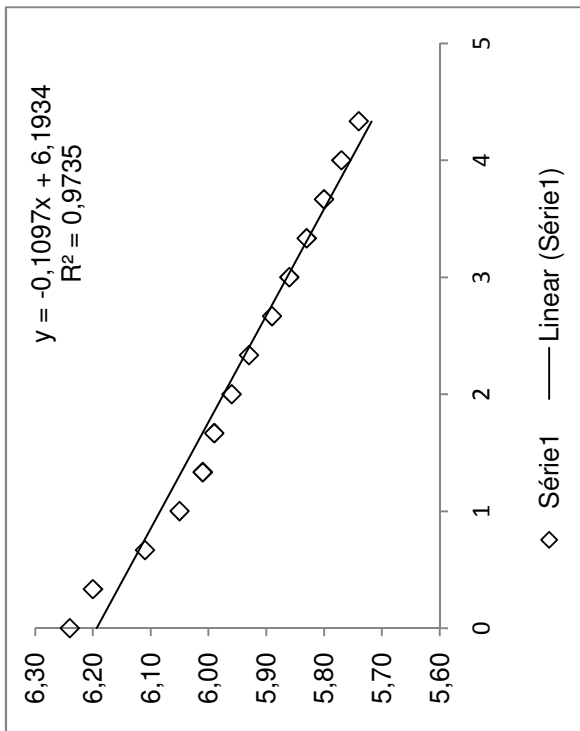
Amônia	
Tempo (min)	Tempo (s)
0	604.27
0.3333	0
0.6667	6.16
1	5.83
1.3333	5.52
1.6667	5.21
2	4.91
2.3333	4.62
2.6667	4.35
3	4.09
3.3333	3.85
3.6667	3.62
	3.41
	3.22



$QQ_2 \cdot X$ 0.807
 X 3.568
 $QQ_2 \text{ total}$ 0.2262
 $QQ_2 \text{ endógena}$ 0.023
 QQ_2 0.203

Anexo 2: Ensaio de respirometria para a biomassa final do experimento.

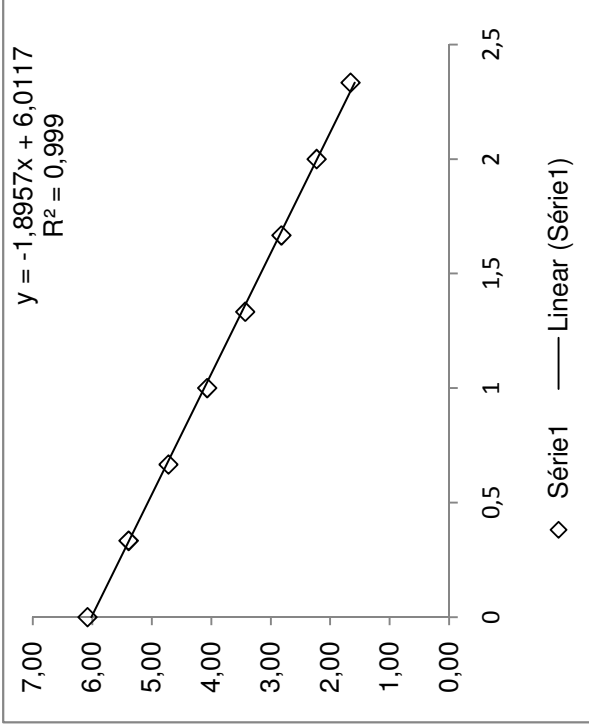
Tempo (min)	Tempo (s)	Sem amônia
0	0	6.24
0.3333	20	6.20
0.6667	40	6.11
1	60	6.05
1.3333	80	6.01
1.6667	100	5.99
2	120	5.96
2.3333	140	5.93
2.6667	160	5.89
3	180	5.86
3.3333	200	5.83
3.6667	220	5.80
4	240	5.77
4.3333	260	5.74



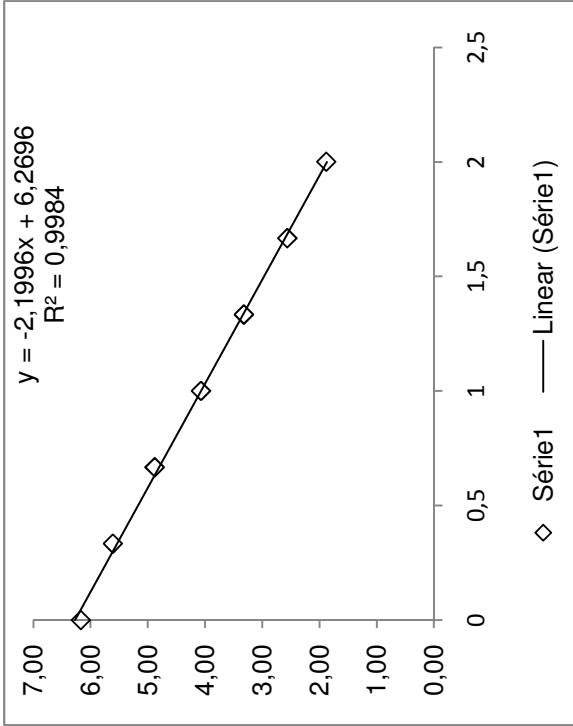
$QO_2 \cdot X$ end 0.109
 X 3.617
 QO_2 end 0.030

Amônia

Tempo (min)	Tempo (s)	Amônia
0	0	51.26
0.3333	20	6.08
0.6667	40	5.39
1	60	4.72
1.3333	80	4.07
1.6667	100	3.43
2	120	2.82
2.3333	140	2.23
		1.66



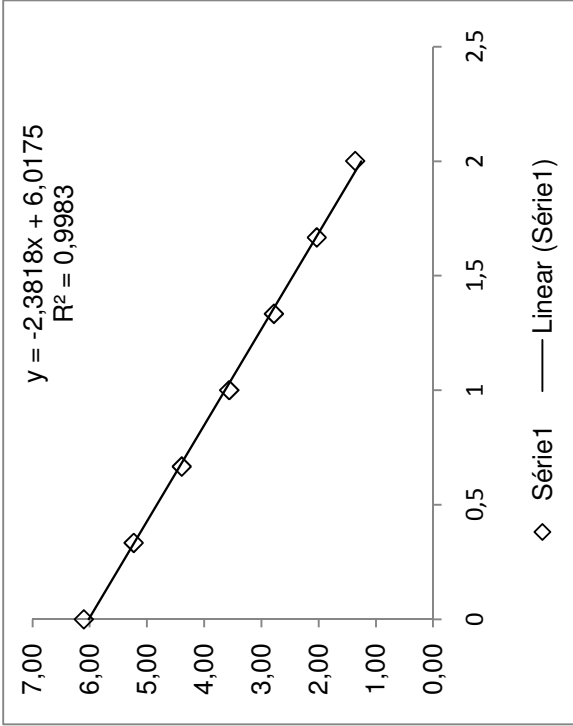
QO ₂ X	1.895
X	3.617
QO ₂ total	0.524
QO ₂ endógena	0.031
QO ₂	0.493



Amônia	
Tempo (min)	Tempo (s)
0	0
0.3333	20
0.6667	40
1	60
1.3333	80
1.6667	100
2	120

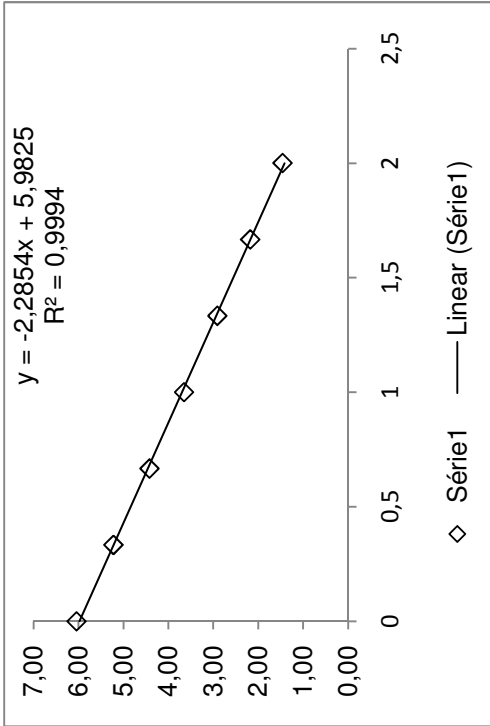
QO ₂ X	2.199
X	3.617
QO ₂ total	0.608
QO ₂ endógena	0.031
QO ₂	0.577

Amônia	
Tempo (min)	Tempo (s)
0	197.36
0.3333	6.10
0.6667	5.23
1	4.39
1.3333	3.56
1.6667	2.78
2	2.03
	1.36



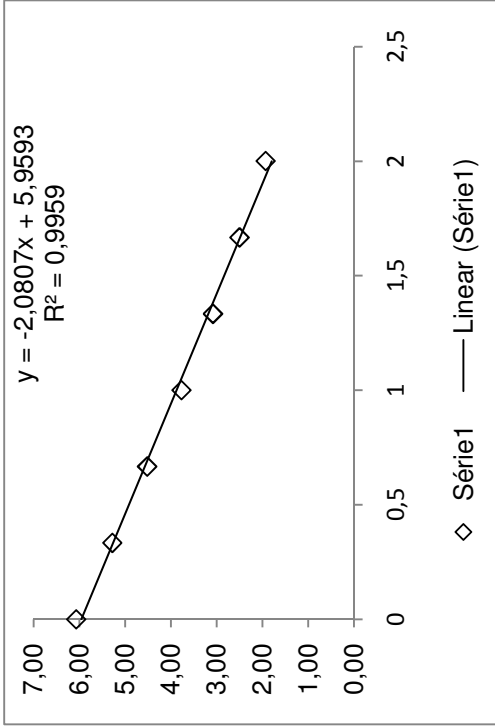
QO ₂ X	2.381
X	3.617
QO ₂ total	0.658
QO ₂ endógena	0.03
QO ₂	0.628

Amônia	
Tempo (min)	Tempo (s)
0	305.41
0.3333	6.04
0.6667	5.22
1	4.42
1.3333	3.65
1.6667	2.91
2	2.18
	1.46



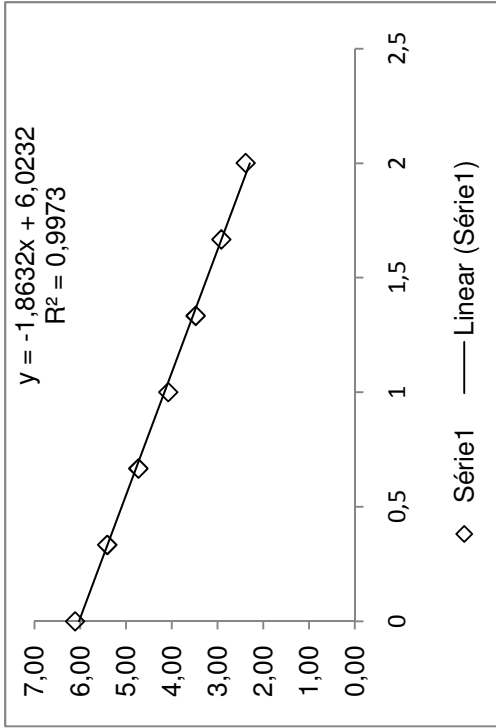
$QO_2 \cdot X$ 2.285
 X 3.617
 $QO_2 \text{ total}$ 0.632
 $QO_2 \text{ endógena}$ 0.03
 QO_2 0.602

Amônia	
Tempo (min)	Tempo (s)
0	459.28
0.3333	6.07
0.6667	5.28
1	4.52
1.3333	3.77
1.6667	3.08
2	2.50
	1.93



QO_2X 2.08
 X 3.617
 $QO_2\text{ total}$ 0.575
 $QO_2\text{ endógena}$ 0.03
 QO_2 0.545

Amônia	
Tempo (min)	Tempo (s)
0	0
0.3333	597.83
0.6667	6.11
1	20
1.3333	5.41
1.6667	40
2	4.73
	60
	4.08
	80
	3.48
	100
	2.92
	120
	2.39



QO_2X 1.863
 X 3.617
 $QO_2\text{ total}$ 0.515
 $QO_2\text{ endógena}$ 0.03
 QO_2 0.485