

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
UNIFAL

FÁBIO LIMA

BIORREATOR COMBINADO ANÓXICO-AERÓBIO DE
LEITO FIXO PARA REMOÇÃO DE
MATÉRIA ORGÂNICA E NITROGÊNIO
DE EFLUENTE LÁCTEO

Poços de Caldas - MG

2014

FÁBIO LIMA

BIORREATOR COMBINADO ANÓXICO-AERÓBIO
DE LEITO FIXO PARA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E
NITROGÊNIO DE EFLUENTE LÁCTEO

Dissertação apresentada ao Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Tratamento de águas residuárias.

Orientador: Prof. Dr. Rogers Ribeiro.

Poços de Caldas - MG

2014

L732b

Lima, Fábio.

Biorreator combinado anóxico-aeróbio de leito fixo para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de efluente lácteo / Fábio Lima. - Poços de Caldas, 2014.

129fls.: il.; 30 cm.

Orientador: Rogers Ribeiro.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental).

Universidade Federal de Alfenas- Poços de Caldas, MG, 2014.

Bibliografias: fls. 121-129

1. Biorreator anóxico-aeróbio. 2. Laticínio. 3. Nitrificação. I. Ribeiro, Rogers (orient.). II. Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL. III. Título.

CDD 541.39


FÁBIO LIMA

**BIORREATOR COMBINADO ANÓXICO-AERÓBIO DE LEITO FIXO
PARA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E NITROGÊNIO DE
EFLUENTE LÁCTEO**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia Ambiental, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas.

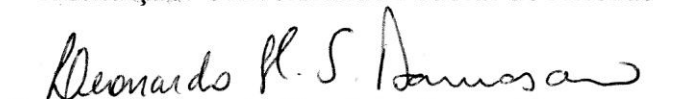
Área de Concentração: Ciência e Engenharia Ambiental.

Aprovada em: 25 de Julho de 2014.



Prof. Dr. Rogers Ribeiro

Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Prof. Dr. Leonardo Henrique Soares Damasceno

Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Dra. Bruna de Souza Moraes

Instituição: Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol
(CTBE/CNPEM)

Dedico aos meus pais Júlio e Suzana, meus irmãos Juliano e Júlia, meus queridos afilhados Erik (primo), Manoela (sobrinha) e Giovanna (sobrinha), meus também sobrinhos Valentina e Henrique, minha amada namorada Flávia e meus admirados avós Antônio e Maria Aparecida.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade oferecida.

À professora Giovana Tommaso, pelo ensinamento dos conceitos de tratamento de efluentes, fomentando assim meu interesse em aprofundar os conhecimentos nesta área tão fascinante e importante para a sociedade moderna.

À professora Samantha Cristina de Pinho, pelos conselhos dados e estímulo em voltar aos meios acadêmicos e desenvolver meus métodos científicos.

Ao professor Rogers Ribeiro, pela orientação no trabalho, pela incansável colaboração, dando suporte intelectual e espiritual, pelos conselhos amigos e total disponibilidade para conversar e sempre respondendo e-mails de maneira mais rápida e explicativa possível.

Aos professores de mestrado Cláudio Antônio de Andrade Lima, Gunther Brucha, Marcelo Zaiat, Marcos Vinícius Rodrigues, Renata Piancentini Rodriguez, em especial à professora Giselle Patrícia Sancinetti, pela oportunidade oferecida em estágio docência, mostrando-se sempre disponível para esclarecer minhas dúvidas e dando-me confiança nos momentos de difíceis.

Aos membros da banca examinadora de dissertação, professor Leonardo Henrique Soares Damasceno e doutora Bruna de Souza Moraes, pela grande contribuição, expondo pontos falhos, sugerindo meios de melhorias e agregando valores imensuráveis.

Aos colegas de projeto Tiago e Vitor pelos grandes momentos compartilhados, tanto no laboratório, estação de tratamento de efluente, quanto na biblioteca e faculdade.

Aos colegas de mestrado, em especial à Aline, Andreia, Bárbara, Cleiton, Daniel, Enne, Euzébio, Marcos, Priscila, Renato e Sâmia, pelos grandes momentos compartilhados na faculdade e em *happy hours*.

À técnica de laboratório Tatiana Cardoso Sanches, pela compreensão e apoio técnico oferecido.

Ao colaborador Carlos Agnaldo, pela incansável dedicação em operar e melhorar as condições da estação de tratamento de efluentes.

Aos colegas de república Henrique, Helder, Luiz Gustavo e Claudinha, pelos bons momentos e companheirismo durante o ano em Pirassununga.

Querida Sofia! Certamente você ficou impressionada com a teoria das ideias, de Platão. E você não é a primeira. Não sei se você aceitou tudo sem maiores problemas, ou se tem algum comentário crítico a fazer. Mas se você fez críticas à teoria de Platão, saiba que estas mesmas críticas já foram feitas por Aristóteles (384-322 a.C.). Durante vinte anos ele foi aluno da Academia de Platão.

(JOSTEIN GAARDER, 1995)

RESUMO

Este trabalho avaliou o desempenho de um biorreator combinado anóxico-aeróbio de leito fixo operado de modo contínuo, em escala piloto, com escoamento ascendente e recirculação, utilizando enchimento plástico preenchido com espuma de poliuretano como material suporte para imobilização de biomassa, aplicado ao tratamento de águas residuárias de laticínio visando à remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogênio. Durante as duas primeiras etapas avaliou-se o desempenho de remoção de matéria orgânica (DQO) e conversão de nitrogênio total *Kjeldahl* (N-NTK) dos módulos anaeróbios, operando sob 48h e 24h de tempos de detenção hidráulica (TDH). Nas duas etapas seguintes acoplaram-se os módulos aeróbios, avaliando-se o ganho de desempenho de remoção de matéria orgânica e conversão de nitrogênio através da aplicação de afluentes sem recirculação e com diferentes cargas orgânicas volumétricas (COV) aplicadas, constatando que este valor não deve exceder $2 \text{ KgDQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ para o efetivo processo de nitrificação, também notou-se inibição das bactérias oxidadoras de nitrito devido a presença de amônia livre no meio. Durante as últimas duas etapas houve recirculação de efluente com objetivo de estimular a desnitrificação, nas quais as condições de recirculação a razão 1:1 e 2:1 foram aplicadas. As eficiências de remoção de DQO, N-NTK e nitrogênio total (N-N_t) foram 96,0%, 94,2% e 30,9%, respectivamente durante a Etapa 5. Verificou-se que o desempenho e estabilidade do biorreator em relação à remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogênio está relacionada com a COV aplicada, e que para valores inferiores a $2 \text{ KgDQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ é possível atingir os padrões de lançamento de efluente dispostos nas resoluções 357 e 430, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Palavras-chave: Biorreator anóxico-aeróbio. Laticínio. Leito fixo. Nitrificação. Desnitrificação.

ABSTRACT

This study measured the performance of an anoxic-aerobic combined fixed bed bioreactor (pilot scale) operated in continuous mode, with upflow and recirculation using plastic filler filled with polyurethane foam as support material for immobilization of biomass applied to the treatment of dairy wastewater aiming at the removal of carbonaceous organic matter and nitrogen. During the first two steps we evaluated the performance of removal of organic matter (COD) and conversion of total *Kjeldahl* nitrogen (TKN-N) of anaerobic modules operating under 48h and 24h of hydraulic retention time (HRT). In the following two steps was coupled aerobic modules, evaluating the performance gain of organic matter removal and conversion of nitrogen by applying affluent without recirculation and with different volumetric organic loads (VOC) applied, confirming that this value does not exceed $2 \text{ KgDQO.m}^{-3}\text{day}^{-1}$ to effective nitrification process, as was noted inhibition of nitrite-oxidizing bacteria due to the presence of free ammonia in sample. During the last two steps, was started re-circulating effluent to stimulate denitrification, and were applied the conditions of the recirculation ratio 1:1 and 2:1. The COD removal efficiency, TKN-N and total nitrogen (N-N_i) were 96.0%, 94.2%, and 30.9%, respectively during the Step 5. It was verified that the performance and stability of the bioreactor concerning to the removal of carbonaceous organic matter and nitrogen is related to the VOC applied, and when the VOC applied is less than $2 \text{ KgDQO.m}^{-3}\text{day}^{-1}$ is possible to reach the release patterns effluent disposed by Brazilian environmental legislation.

Key-words: Anoxic-aerobic bioreactor. Dairy. Fixed bed. Nitrification. Denitrification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo produtivo Industrial e custo associado.	25
Figura 2 - Fluxograma de produção em laticínios: (a) Produção de Leite Homogeneizado e Pasteurizado; (b) Produção de Leite U.H.T.....	26
Figura 3 - Fluxograma de produção de creme de leite.	27
Figura 4 - Fluxograma de produção de queijo em laticínios.....	28
Figura 5 - Fluxograma de produção de iogurte em laticínios.	29
Figura 6 - Fluxograma de produção em laticínios: (a) Produção de Leite Condensado; (b) Produção de Leite em Pó.....	30
Figura 7 - Fluxograma de processo de recuperação de soro.....	31
Figura 8 - Fluxo de carbono e hidrogênio em um processo de digestão anaeróbia.	39
Figura 9 - Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão	41
Figura 10 - Balanço esquemático de DQO nos sistemas aeróbios e anaeróbios.....	44
Figura 11 - Transformações do nitrogênio em sistemas de tratamento biológico. ...	48
Figura 12 - Ciclo do nitrogênio em ambiente óxico e anóxico.....	50
Figura 13 - Relação de concentração de compostos nitrogenados em função do pH.	55
Figura 14 - Diagrama de fluxos em processos avançados de remoção de nitrogênio.	59
Figura 15 - Efeito da concentração de oxigênio na concentração de compostos nitrogenados em sistemas com biofilme.	65
Figura 16 - Metabolismo das bactérias: (a) anaeróbia heterotrófica; (b) aeróbia heterotrófica; (c) aeróbia autotrófica.	67
Figura 17 - Biobob [®] com biomassa aeróbia inoculada em reator em batelada sequencial.	74
Figura 18 - Instalações da Estação Experimental de Tratamento de Efluentes do Laticínio-Escola do Campus da USP-Pirassununga.	76
Figura 19 - Biorreator anóxico-aeróbio. (a) Foto externa do biorreator; (b) Módulo A com os tubos de distribuição de carga de entrada e de recirculação.	76
Figura 20 - Biorreator anóxico-aeróbio. (a) Esquema do biorreator anóxico-aeróbio de leito fixo com recirculação da fase líquida a ser modelado e simulado; (b) sistema de aeração (difusor); (c) foto de um suporte (individual) para biomassa; (d) suportes inoculados distribuídos aleatoriamente no reator.	77
Figura 21 - Representação esquemática do protocolo experimental.	80
Figura 22 - Representação do gráfico boxplot.	82
Figura 23 - Parâmetros de monitoramento do reator combinado anóxico-aeróbio: (a): DQO; (b) Alcalinidade a Bicarbonto (AB); (c): ácidos voláteis totais (AVT); (d) pH.	83
Figura 24 - Parâmetros de monitoramento do reator combinado anóxico-aeróbio: (a): N-NTK; (b): N-NH ₄ ⁺ ; (c): N-NO ₃ ⁻ e N-NO ₂ ⁻ ; (d): N-N _t [*]	84

Figura 25 - Representação do gráfico boxplot dos parâmetros de monitoramento do biorreator combinado anóxico-aeróbio: (a): DQO_{Bruta} ; (b) $DQO_{Filtrada}$; (c): $DQO_{Bruta\ efluente}$; (d) % remoção de DQO_{Bruta}	86
Figura 26 - Relação entre Carga Orgânica Volumétrica aplicada ($COV_{aplicada}$) e Carga Orgânica Volumétrica removida ($COV_{removida}$) para o reator combinado anóxico-aeróbio em todas as condições experimentais.	88
Figura 27 - Representação do gráfico boxplot dos parâmetros de monitoramento do reator combinado anaeróbio-aeróbio: (a): Alcalinidade a Bicarbonto (AB); (b): ácidos voláteis totais (AVT); (c) pH.....	91
Figura 28 - Representação do gráfico boxplot dos parâmetros de monitoramento do reator combinado anóxico-aeróbio: (a): N-NTK; (b) % de remoção de N-NTK; (c): $N-NO_3^-$ efluente; (d) $N-NO_2^-$ efluente.....	96
Figura 29 - Perfis espaciais do reator combinado anaeróbio-aeróbio: (a): Potencial de Oxirredução (ORP); (b): Oxigênio Dissolvido (OD).	99
Figura 30 - Perfis espaciais dos módulos 1, 2 e 3 - Etapa 1: (a): DQO_{Bruta} ; (b): $DQO_{Filtrada}$; (c): Alcalinidade a Bicarbonto (AB); (d): ácidos voláteis totais (AVT); (e): pH; (f): $N-NH_4^+$	105
Figura 31 - Perfis espaciais dos módulos 1, 2 e 3 - Etapa 2: (a): DQO_{Bruta} ; (b): $DQO_{Filtrada}$; (c): Alcalinidade a Bicarbonto (AB); (d): ácidos voláteis totais (AVT); (e): pH; (f): N-NTK; (g): $N-NH_4^+$	106
Figura 32 - Perfis espaciais dos módulos 1, 2, 3, 4 e 5 - Etapa 3: (a): DQO_{Bruta} ; (b): $DQO_{Filtrada}$; (c): Alcalinidade a Bicarbonto (AB); (d): pH; (e): N-NTK; (f): $N-NH_4^+$; (g) $N-NO_3^-$; (h) $N-NO_2^-$	109
Figura 33 - Perfis espaciais dos módulos 1, 2, 3, 4 e 5 - Etapa 4: (a): DQO_{Bruta} ; (b): $DQO_{Filtrada}$; (c): Alcalinidade a Bicarbonto (AB); (d): pH; (e): N-NTK; (f): $N-NH_4^+$; (g) $N-NO_3^-$; (h) $N-NO_2^-$	110
Figura 34 - Perfis espaciais dos módulos 1, 2, 3, 4 e 5 - Etapa 5: (a): DQO_{Bruta} ; (b): $DQO_{Filtrada}$; (c): Alcalinidade a Bicarbonto (AB); (d): pH; (e): N-NTK; (f): $N-NH_4^+$; (g) $N-NO_3^-$; (h) $N-NO_2^-$	114
Figura 35 - Perfis espaciais dos módulos 1, 2, 3, 4 e 5 - Etapa 6: (a): DQO_{Bruta} ; (b): $DQO_{Filtrada}$; (c): Alcalinidade a Bicarbonto (AB); (d): pH; (e): N-NTK; (f): $N-NH_4^+$; (g) $N-NO_3^-$; (h) $N-NO_2^-$	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção anual de leite por região (m ³).....	18
Tabela 2 - Produção de leite sob inspeção por região (m ³).....	18
Tabela 3 - Produção, Consumo e Exportação de Leite no Brasil.	19
Tabela 4 - Leite de vaca: produção e produtividade em países selecionados.....	20
Tabela 5 - Produção anual de leite por estado (mil litros)	20
Tabela 6 - Parâmetros de qualidade de águas doces.	22
Tabela 7 - Parâmetros de qualidade de águas salinas.	23
Tabela 8 - Parâmetros de qualidade de águas salobras.	23
Tabela 9 - Características físico-químicas de efluente de laticínios.	33
Tabela 10 - Comparação energética de algumas reações comuns na degradação anaeróbia.....	35
Tabela 11 - Principais características distintas entre os domínios Bactéria e Archaea.	38
Tabela 12 - Vantagens e desvantagens de sistemas de tratamento de efluentes anaeróbios.....	41
Tabela 13 - Diferentes sistemas anaeróbios com regime de operação contínuo empregados no tratamento de efluentes de laticínios.	42
Tabela 14 - Distribuição entre as formas de amônia.	46
Tabela 15 - Estado de oxidação dos compostos nitrogenados.	47
Tabela 16 - Processos e principais microrganismos no ciclo do nitrogênio.	49
Tabela 17 - Potencial de oxirredução das meias reações.....	65
Tabela 18 - Parâmetros monitorados e suas respectivas frequências de monitoramento.....	81
Tabela 19 - Dados de monitoramento da concentração de matéria orgânica do biorreator combinado anóxico-aeróbio com regime de operação contínuo.....	85
Tabela 20 - Dados de monitoramento da COV _{aplicada} e da COV _{removida} do biorreator combinado anóxico-aeróbio com regime de operação contínuo.	87
Tabela 21 - Dados de monitoramento da concentração de AVT do biorreator combinado anóxico-aeróbio com regime de operação contínuo.	89
Tabela 22 - Dados de monitoramento do valor de pH do biorreator combinado anóxico-aeróbio com regime de operação contínuo.....	89
Tabela 23 - Dados de monitoramento da concentração de AB do biorreator combinado anóxico-aeróbio com regime de operação contínuo.	90
Tabela 24 - Dados de monitoramento da concentração de N-NTK do biorreator combinado anóxico-aeróbio com regime de operação contínuo.	92
Tabela 25 - Dados de monitoramento da concentração de N-NH ₄ ⁺ , N-NO ₂ ⁻ e N-NO ₃ ⁻ do reator combinado anóxico-aeróbio com regime de operação contínuo.	93

Tabela 26 - Comparação do biorreator combinado anóxico-aeróbio com regime de operação contínuo com diferentes sistemas de tratamento de efluentes.	101
Tabela 27 - Dados dos perfis espaciais da Etapa 1 e Etapa 2.	103
Tabela 28 - Dados dos perfis espaciais da Etapa 3 e Etapa 4.	107
Tabela 29 - Dados dos perfis espaciais da Etapa 5 e Etapa 6.	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB	Alcalinidade a bicarbonato
ANAMMOX	<i>Anaerobic ammonium oxidation</i>
AVT	Ácidos voláteis totais
BRS	Bactérias redutoras de sulfato
CANON	<i>Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite</i>
COV	Carga orgânica volumétrica
CSTR	Reator ou tanque de retromistura
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxigênio durante 5 dias
DQO	Demanda química de oxigênio
EDTA	Ácido etileno-diamino tetra-acético
FBSBR	Reator de leito-fixado seguido de um reator em batelada
N-NH ₃	Nitrogênio na forma de gás amônia (amônia livre)
N-NH ₄ ⁺	Nitrogênio na forma íon amônio
N-NO ₂ ⁻	Nitrogênio na forma de nitrito
N-NO ₃ ⁻	Nitrogênio na forma de nitrato
N-N _t	Nitrogênio na forma de nitrogênio total
N-NTK	Nitrogênio total <i>Kjeldahl</i>
OD	Oxigênio dissolvido
OLAND	<i>Oxygen-limited nitrification and denitrification</i>
ORP	Potencial de oxirredução
P	Pressão
PFR	Reator tubular com escoamento contínuo
pH	Potencial hidrogeniônico
SBR	Reator em batelada sequencial
SHARON	<i>Single-reactor high-activity ammonia removal over nitrite</i>
SST	Sólidos em suspensão totais
SSV	Sólidos em suspensão voláteis
ST	Sólidos totais
SVT	Sólidos voláteis totais
T	Temperatura
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UASB	<i>Upflow anaerobic sludge blanket</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	PANORAMA DOS LATICÍNIOS NO BRASIL	18
3.2	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	21
3.3	PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DOS LATICÍNIOS	25
3.4	EFLUENTE DE LATICÍNIOS.....	32
3.5	TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTE.....	34
3.5.1	Hidrólise e acidogênese	36
3.5.2	Acetogênese	37
3.5.3	Metanogênese	37
3.5.4	Sulfetogênese	39
3.5.5	Visão geral	40
3.6	TRATAMENTO AERÓBIO DE EFLUENTES	43
3.7	REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO	45
3.7.1	Amonificação	51
3.7.2	Nitrificação	52
3.7.2.1	Fatores que inibem a nitrificação	54
3.7.3	Desnitrificação	57
3.7.3.1	Fatores que inibem a desnitrificação	58
3.7.4	Processos avançados de remoção biológica de nitrogênio	58
3.7.4.1	Processo de nitrificação parcial	59
3.7.4.2	Processo SHARON	60
3.7.4.3	Processo ANAMMOX	61
3.7.4.4	Processo CANON.....	62
3.7.4.5	Processo NO _x	63
3.7.4.6	Processo OLAND	63

3.8	POTENCIAL DE OXIRREDUÇÃO, OD, TEMPERATURA e pH	64
3.9	TRATAMENTO ANAERÓBIO-AERÓBIO E BIORREADORES DE LEITO-FIXO	66
3.10	CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	73
4.1	MATERIAL	73
4.1.1	Água residuária e inoculo	73
4.1.2	Instalações da estação de tratamento de efluentes e biorreator combinado anóxico-aeróbio de leito fixo.....	74
4.1.3	Sonda.....	78
4.2	MONTAGEM E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	78
4.3	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	81
4.4	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	81
4.5	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	81
5	RESULTADOS.....	83
5.1	MONITORAMENTO.....	83
5.2	PERFIS ESPACIAIS	103
6	CONCLUSÕES	118
7	SUGESTÕES.....	120
	REFERÊNCIAS	121

1 INTRODUÇÃO

A crescente produção de alimentos processados com o objetivo de suprir a demanda alimentícia mundial tem gerado um aumento considerável na produção de resíduos, que variam principalmente com o tipo do produto processado, instalação industrial e forma de processamento. Somando-se a isto, exigências legais, fiscalizações e opiniões públicas vêm fomentando a busca por métodos que reduzam a geração de resíduos.

Boa parte da produção de resíduos gerados pela indústria de alimentos é efluente líquido, e uma excelente opção para o tratamento dos mesmos é o uso de reatores biológicos, afinal, grandes constituintes destes resíduos são biodegradáveis e proporcionam eficiência dos processos biológicos de tratamento. Existe uma relação de demanda bioquímica de oxigênio por demanda química de oxigênio (DBO:DQO) entre 0,3 e 0,8 em águas residuárias provenientes de laticínios, justificando assim a necessidade de aplicação de reatores biológicos.

Os processos biológicos de tratamento de efluentes se baseiam na ação conjunta de microrganismos de diferentes espécies que metabolizam diversos compostos através da conversão de nutrientes e energia, resultando na estabilização da matéria orgânica presente nos efluentes.

O sucesso do tratamento biológico está diretamente relacionado com os processos e operações empregados na estação de tratamento de efluente (ETE), iniciando-se com tratamento preliminar, sendo esta etapa responsável pela remoção de sólidos grosseiros, gordura e areia, seguindo para tratamento primário composto por decantadores ou flotas e finalmente apresentando tratamento secundário, etapa esta responsável pela conversão biológica, principalmente remoção de matéria orgânica carbonácea. No entanto, esta etapa não é eficiente para a remoção de nutrientes como nitrogênio e fósforo, havendo a necessidade outra etapa em subsequente.

Compostos com nitrogênio lançados no ambiente pela atividade humana causam desequilíbrio, poluição e ameaçam a biodiversidade. A remoção biológica do nitrogênio através de processos de nitrificação e desnitrificação é parte integrante do tratamento avançado de efluentes e tem sido amplamente empregada, buscando atender padrões de lançamento de efluente e evitando-se processos de eutrofização de rios e lagos. Desta forma, o desenvolvimento recente desses processos tem

abordado conceitos inovadores, como o emprego de reatores em que ocorram os processos de nitrificação e desnitrificação simultânea, proporcionando a concepção de sistemas de tratamento mais compactos.

Para o sucesso de processos de nitrificação e desnitrificação simultânea é fundamental o estudo das relações existentes entre matéria orgânica e compostos nitrogenados ao longo do reator, principalmente devido à competição entre bactérias aeróbias heterotróficas, responsáveis pela remoção de matéria orgânica, com bactérias aeróbias autotróficas, responsáveis pela nitritação e nitratação. Também é fundamental a compreensão dos valores de potencial de oxirredução e oxigênio dissolvido ao longo de reator, buscando assim o favorecimento dos processos de desnitrificação em ambientes anóxicos.

Atualmente, os efluentes do Laticínio Escola da USP Pirassununga são tratados em uma estação de tratamento experimental. Existe uma relação de matéria orgânica por Nitrogênio Total *Kjeldahl* (DQO:N-NTK) bastante elevada devido às características de processamento de queijo e derivados, e também ao excessivo volume de soro de queijo no efluente.

No entanto, o sucesso do tratamento em questão está associado principalmente a um eficiente tratamento preliminar e primário através de caixa de separação de gordura, seguido de tanque de equalização, responsável pela amortização de variáveis como pH, matéria orgânica, gordura e nutrientes, e finalizando com um tanque de ajuste de pH, tamponamento e controle de matéria orgânica.

Nesse sentido, o presente projeto de pesquisa propõe o estudo do biorreator operado de maneira anaeróbia, buscando-se um bom tempo de detenção hidráulica (TDH) aplicada, avaliação de condições favoráveis a nitrificação durante as etapas anaeróbia-aeróbias focando principalmente na relação DQO:N-NTK, assim como avaliação de condições anóxica-aeróbias favoráveis ao processo de desnitrificação, utilizando nitrito (N-NO_2^-) e nitrato (N-NO_3^-) como receptores de elétrons, visando à remoção de nitrogênio total e matéria orgânica do efluente, tornando-o aplicável em condições reais de operação e atingindo padrões de lançamento de efluentes dispostos pelas resoluções 357 e 430, do conselho nacional do meio ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho do biorreator combinado anóxico-aeróbio de leito fixo e fluxo ascendente com recirculação da fase líquida, contendo biomassa imobilizada em matriz de poliéster preenchida com espuma de poliuretano, aplicado ao tratamento de efluente de laticínio, visando à remoção de matéria orgânica e nitrogênio total por meio do processo de nitrificação e desnitrificação simultânea sem necessidade de fonte externa de carbono.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliação do desempenho do biorreator de leito fixo, com biomassa imobilizada em matriz de poliéster preenchida com espuma de poliuretano, operando em condições anaeróbicas sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) aplicada (Etapas 1 e 2);
- b) Avaliação do desempenho do biorreator de leito fixo, com biomassa imobilizada em matriz de poliéster preenchida com espuma de poliuretano, operando em condições anaeróbia-aeróbicas sem recirculação e diferentes condições de COV aplicada (Etapas 3 e 4) avaliando a relação DQO:N-NTK favorável ao processo de nitrificação;
- c) Avaliação do desempenho do biorreator de leito fixo, com biomassa imobilizada em matriz de poliéster preenchida com espuma de poliuretano, operando em condições anóxica-aeróbicas sob diferentes taxas de recirculação de efluente (Etapas 5 e 6) avaliando o processo de nitrificação e desnitrificação simultânea sem necessidade de fonte externa de carbono.
- d) Avaliação de condições e operações que atendam aos parâmetros de qualidade das águas assim como os padrões de lançamento de efluentes em corpos receptores tomando-se por base as Resoluções 357 e 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PANORAMA DOS LATICÍNIOS NO BRASIL

O Brasil apresenta um cenário que demonstra o aumento de produtividade e industrialização de leites e derivados. Segundo IBGE (2012), a industrialização de leite sofreu um aumento de 3,8% no 3º trimestre de 2012 com relação ao mesmo trimestre de 2011, e de 5,7% com relação ao 2º trimestre do mesmo ano.

Embrapa (2010) elaborou um quadro com os principais indicadores de leite e derivados distribuídos de acordo com as regiões do Brasil, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Produção anual de leite por região (m³).

<i>Região</i>	<i>2006</i>	<i>2007</i>	<i>2008</i>	<i>Var. 2008/2007</i>
Centro-Oeste	3.721.881	3.808.478	4.055.144	6,5%
Nordeste	3.198.039	3.335.287	3.459.205	3,7%
Norte	1.699.468	1.676.568	1.665.097	-0,7%
Sudeste	9.740.310	9.803.336	10.131.577	3,3%
Sul	7.038.521	7.510.245	8.268.360	10,1%
Total	25.398.219	26.133.914	27.579.383	5,5%

Fonte: IBGE (Pesquisa Pecuária Municipal). Elaboração: Embrapa Gado de Leite (2010).

O panorama no Brasil apresentou um quadro com possibilidades de crescimento industrial para os laticínios, pois dos 27,6 bilhões de litros produzidos apenas 19,5 bilhões são industrializados. Somando-se a isto, o aumento de mecanização, tecnologia de manejo e melhoria genética estimulam a produção e industrialização. A Tabela 2 apresenta o quadro de produção de leite sob inspeção por região no Brasil, dentre os anos de 2006 e 2009.

Tabela 2 - Produção de leite sob inspeção por região (m³).

<i>Região</i>	<i>2006</i>	<i>2007</i>	<i>2008</i>	<i>2009</i>	<i>Var. 2009/08</i>
Centro-Oeste	2.732.401	2.812.720	2.972.243	3.164.567	6,5%
Nordeste	941.670	1.035.450	1.080.832	1.050.735	-2,8%
Norte	898.919	1.093.641	1.193.251	1.341.036	12,4%
Sudeste	7.391.895	7.796.769	8.153.585	7.859.716	-3,6%
Sul	4.631.910	5.062.437	5.821.585	6.095.525	4,7%
Total	16.596.795	17.801.017	19.221.496	19.551.579	1,5%

Fonte: IBGE (Pesquisa Trimestral do Leite). Elaboração: Embrapa Gado de Leite (2010).

De acordo com projeções do agronegócio brasileiro realizadas por MAPA e Embrapa, o setor de laticínio apresenta números satisfatórios. Em 2010/2011, o Brasil apresentou uma produção de 31,6 bilhões de litros de leite cru, com projeção de crescimento a uma taxa anual de 1,9%. Considerando estas projeções, a produção em 2020/2021 deve ser de 38,2 bilhões de litro (BRASIL, 2011).

A Tabela 3 a seguir apresenta dados de projeções de produção, consumo e exportação de leite no Brasil.

Tabela 3 - Produção, Consumo e Exportação de Leite no Brasil.

Ano	LEITE (milhões de litros)		
	Projeção de Produção	Projeção de Consumo	Projeção de Exportação
2010/11	31.569,6	31.801,9	209,3
2011/12	32.309,6	32.498,3	218,7
2012/13	32.989,1	33.148,7	229,5
2013/14	33.645,6	33.792,0	240,2
2014/15	34.295,6	34.431,7	250,9
2015/16	34.943,5	35.070,6	261,6
2016/17	35.590,6	35.709,1	272,2
2017/18	36.237,6	36.347,6	282,9
2018/19	36.884,5	36.986,0	293,6
2019/20	37.531,4	37.624,4	304,3
2020/21	38.178,2	38.262,8	315,0

Fonte: Elaboração da AGE/Mapa e SGE/Embrapa com dados do IBGE/Pesquisa Pecuária Municipal; MDIC/Aliceweb; Embrapa Gado de Leite (2010).

Atualmente, de acordo com a Tabela 4, o Brasil possui a sexta posição no quadro de maiores produtores de leite de vaca. Em 2008, o Brasil possuía uma produção de leite de vaca em torno de 27,6 milhões de toneladas, enquanto países como Estados Unidos possuía produção de 86,2 milhões de toneladas através de produtividade de 9,34 toneladas/cabeça de gado. O Brasil apresentava produtividade de 1,28 toneladas/cabeça de gado, superando em produtividade apenas a Índias, dentre os dez principais produtores.

No Brasil existe uma perspectiva de aumento de produtividade, pois o setor primário passará por importantes transformações nos próximos anos em função do processo de reorganização e consolidação do segmento de transformação (BRASIL, 2011).

Neste sentido, é plausível sugerir que haverá aumento de demanda por tecnologias de tratamento de efluentes gerados por este setor agroindustrial buscando atender aos padrões exigidos por órgãos ambientais.

Tabela 4 - Leite de vaca: produção e produtividade em países selecionados.

<i>Países</i>	<i>Produção (toneladas)</i>			<i>Produtividade (tonelada/cabeça)</i>		
	<i>2006</i>	<i>2007</i>	<i>2008</i>	<i>2006</i>	<i>2007</i>	<i>2008</i>
Estados Unidos	82.463.031	84.189.067	86.178.896	9,05	9,22	9,34
Índia	41.000.000	42.140.000	44.100.000	1,08	1,11	1,15
China	32.248.208	32.820.095	35.853.665	3,03	3,11	2,83
Rússia	31.186.154	31.950.000	32.117.427	3,36	3,40	3,48
Alemanha	27.995.000	27.900.000	28.656.256	6,86	6,92	6,79
Brasil*	25.398.219	26.133.913	27.579.383	1,21	1,24	1,28
França	24.194.707	23.705.000	24.516.320	6,24	6,24	6,32
Nova Zelândia	15.332.067	15.841.624	15.216.840	3,71	3,82	3,50
Reino Unido	14.340.000	14.450.000	13.719.000	7,19	7,19	7,19
Ucrânia	13.017.100	12.300.000	11.523.600	3,66	3,68	3,80
Subtotal	307.174.486	311.429.699	319.461.387	2,91	2,95	3,03
Total	555.704.177	571.403.458	578.450.488	2,28	2,33	2,34

Fonte: FAO/*IBGE (2012) (Pesquisa Pecuária Municipal). Elaboração: Embrapa Gado de Leite.

Dados fornecidos pela Embrapa (2010) demonstram que aproximadamente 7,1 bilhões de litros de um montante de 19,5 bilhões de litros industrializados estão distribuídos em 12 grandes empresas e/ou marcas. Ou seja, 12,4 bilhões de litros são processados por pequenos e médios laticínios, representando 63% do mercado nacional. Como grande parte dos laticínios de pequeno e médio porte apresentam carências em suas gestões de tratamento de resíduos, existe um enorme potencial de aplicabilidade de projetos compactos de tratamento de efluentes.

Na Tabela 5 de produção anual de leite, Minas Gerais possui uma posição de destaque, produzindo mais que o dobro do segundo estado produtor.

Tabela 5 - Produção anual de leite por estado (mil litros).

<i>Estado</i>	<i>2006</i>	<i>2007</i>	<i>2008</i>	(continua)
				<i>Var. 2008/07</i>
Acre	98.096	80.489	70.054	-13,0%
Alagoas	228.238	242.740	239.901	-1,2%
Amapá	4.433	5.743	5.271	-8,2%
Amazonas	45.368	19.505	39.385	101,9%
Bahia	905.752	965.799	952.414	-1,4%
Ceará	380.025	416.453	425.210	2,1%
Distrito Federal	34.122	35.636	29.000	-18,6%
Espírito Santo	434.000	437.770	418.938	-4,3%
Goiás	2.613.622	2.638.568	2.873.541	8,9%
Maranhão	341.206	335.744	365.564	8,9%
Mato Grosso	583.854	644.205	656.558	1,9%
Mato Grosso do Sul	490.283	490.069	496.045	1,2%
Minas Gerais	7.094.111	7.275.242	7.657.305	5,3%

Tabela 5 - Produção anual de leite por estado (mil litros).

Estado	(conclusão)			
	2006	2007	2008	Var. 2008/07
Pará	691.099	643.192	599.538	-6,8%
Paraíba	154.655	170.396	193.567	13,6%
Paraná	2.703.577	2.700.993	2.827.931	4,7%
Pernambuco	630.348	662.078	725.786	9,6%
Piauí	79.786	76.409	77.784	1,8%
Rio de Janeiro	468.191	462.905	475.592	2,7%
Rio Grande do Norte	235.461	214.044	219.279	2,4%
Rio Grande do Sul	2.625.132	2.943.684	3.314.573	12,6%
Rondônia	637.355	708.349	723.108	2,1%
Roraima	5.798	5.595	5.117	-8,5%
Santa Catarina	1.709.812	1.865.568	2.125.856	14,0%
São Paulo	1.744.008	1.627.419	1.579.742	-2,9%
Sergipe	242.568	251.624	259.700	3,2%
Tocantins	217.319	213.695	222.624	4,2%
Total	25.398.219	26.133.914	27.579.383	5,5%

Fonte: FAO/*IBGE (2012) (Pesquisa Pecuária Municipal). Elaboração: Embrapa Gado de Leite.

Com estes dados, devemos vislumbrar grandes perspectivas para projetos de tratamento de efluentes lácteos no estado de Minas Gerais, pois acompanhado de grande produção de leite, há grande quantidade de laticínios, principalmente de pequeno e médio porte. Desta forma, o biorreator combinado anóxico-aeróbio coloca-se em posição de destaque, por configurar-se como um sistema compacto e altamente recomendável para locais com mínima necessidade operacional e espacial. Sendo facilmente aplicável tanto em fazendas leiteiras quanto em laticínios com produção diversificada.

3.2 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

No aspecto ambiental, o conselho nacional do meio ambiente por meio da resolução nº 357, de 17 de março de 2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (CONAMA, 2005).

A classificação dos corpos de água apresentam 13 diferentes tipos, entre águas doces, salobras e salinas ao longo de todo território nacional. As águas doces são classificadas em classe especial, I, II, III e IV. Já as águas salinas e salobras são classificadas em classe especial, I, II e III (CONAMA, 2005).

Apenas águas doces das classes especial, I, II e III são destinadas ao abastecimento para consumo humano, desde que tenham sido previamente tratadas ou tenha sido alcançada a desinfecção (CONAMA, 2005).

Com relação às condições e padrões de qualidade das águas existem as seguintes disposições gerais:

- a) Os limites de demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), estabelecidos para as águas doces de classes 2 e 3, poderão ser elevados, caso o estudo da capacidade de autodepuração do corpo receptor demonstre que as condições mínimas de oxigênio dissolvido (OD) prevista não serão desobedecidas, nas condições de vazão de referência, com exceção da zona de mistura.
- b) Para águas doces de classes 1 e 2, quando o nitrogênio for fator limitante para eutrofização, nas condições estabelecidas pelo órgão ambiental competente, o valor de nitrogênio total (após oxidação) não deverá ultrapassar 1,27 mg.L⁻¹ para ambientes lênticos e 2,18 mg.L⁻¹ para ambientes lóticos, na vazão de referência.

A Tabela 6, Tabela 7 e Tabela 8 contemplam os parâmetros de qualidade para águas apresentadas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, de acordo com a Resolução nº 357, publicada em março de 2005.

Tabela 6 - Parâmetros de qualidade de águas doces.

	<i>DBO</i> <i>mg.L⁻¹</i> <i>(máx)</i>	<i>OD</i> <i>mg.L⁻¹</i> <i>(min)</i>	<i>pH</i>	<i>NO₃⁻</i> <i>mg.L⁻¹ N</i> <i>(máx)</i>	<i>NO₂⁻</i> <i>mg.L⁻¹ N</i> <i>(máx)</i>	<i>NH₄⁺</i> <i>mg.L⁻¹ N</i> <i>pH<7,5</i> <i>(máx)</i>	<i>NH₄⁺</i> <i>mg.L⁻¹ N</i> <i>pH>8,5</i> <i>(máx)</i>
Classe 1	3	6	6-9	10,0	1,0	3,7	0,5
Classe 2	5	5	6-9	10,0	1,0	3,7	0,5
Classe 3	10	4	6-9	10,0	1,0	13,3	1,0
Classe 4	-	2	6-9	-	-	-	-

Fonte: CONAMA (2005).

Nota-se que apenas parâmetros de qualidade de águas doces há concentrações de NH₄⁺ de acordo com pH, além de ser o único com a presença de Classe 4.

Tabela 7 - Parâmetros de qualidade de águas salinas.

	<i>COT</i> <i>mg.L⁻¹</i> <i>(máx)</i>	<i>OD</i> <i>mg.L⁻¹</i> <i>(min)</i>	<i>pH</i>	<i>NO₃⁻</i> <i>mg.L⁻¹ N</i> <i>(máx)</i>	<i>NO₂⁻</i> <i>mg.L⁻¹ N</i> <i>(máx)</i>	<i>NH₄⁺</i> <i>mg.L⁻¹ N</i> <i>(máx)</i>
Classe 1	3	6	6,5-8,5	0,40	0,07	0,40
Classe 2	5	5	6,5-8,5	0,70	0,20	0,70
Classe 3	10	4	6,5-8,5	-	-	-

Fonte: CONAMA (2005).

Tabela 8 - Parâmetros de qualidade de águas salobras.

	<i>COT</i> <i>mg.L⁻¹</i> <i>(máx)</i>	<i>OD</i> <i>mg.L⁻¹</i> <i>(min)</i>	<i>pH</i>	<i>NO₃⁻</i> <i>mg.L⁻¹ N</i> <i>(máx)</i>	<i>NO₂⁻</i> <i>mg.L⁻¹ N</i> <i>(máx)</i>	<i>NH₄⁺</i> <i>mg.L⁻¹ N</i> <i>(máx)</i>
Classe 1	3	5	6,5-8,5	0,40	0,07	0,40
Classe 2	5	4	6,5-8,5	0,70	0,20	0,70
Classe 3	10	3	6,5-8,5	-	-	-

Fonte: CONAMA (2005).

Para avaliação se a ação poluidora é capaz de provocar impacto significativo na qualidade da água do corpo receptor, considera-se a vazão de diluição. Segundo Braga et al. (2005), aplicando-se a equação da continuidade para um volume de controle desprezível e supondo-se que ocorra mistura completa do poluente na seção transversal onde ocorre o despejo, podemos escrever a Equação (3.1).

$$C_j = \frac{Q_M C_M + Q_E C_E}{Q_E + C_M} \quad (3.1)$$

Observamos que, quanto maior a vazão do rio (Q_M), menor será o impacto (C_j) do poluente considerando, desde que a concentração do poluente a montante do rio (C_M) seja pequena. Q_E e C_E são, respectivamente, a vazão do despejo e a concentração do despejo (BRAGA, 2005).

Para efeito de legislação, devemos avaliar se o despejo está ou não comprometendo a qualidade do rio. Para isso, considera-se o valor C_j . Este valor deve estar sempre abaixo dos parâmetros dispostos na Tabela Tabela 6, de acordo com a classe indicativa do corpo receptor.

A resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente dispõe sobre condições, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos receptores.

De acordo com o CONAMA (2011), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor quando obedecem às condições e padrões previstos pela Resolução 430, abaixo seguem os padrões:

- a) pH entre 5 e 9;
- b) temperatura inferior a 40°C, sendo que a variação do corpo receptor não deverá exceder 3°C no limite da zona de mistura;
- c) materiais sedimentáveis até 1 mL.L⁻¹ em 1 hora em cone *Inmhoff*;
- d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor;
- e) remoção mínima de 60% de demanda bioquímica de oxigênio (DBO 5 dias a 20°C);
- f) nitrogênio amoniacal total deve ser inferior a 20 mg.L⁻¹ N.

As diretrizes para gestão de efluentes apresentam como pontos principais, a seguir:

- a) os responsáveis pelas fontes poluidoras dos recursos hídricos deverão realizar o automonitoramento para controle e acompanhamento periódico dos efluentes lançados nos corpos receptores, com base em amostragem representativa dos mesmos;
- b) o órgão ambiental competente poderá estabelecer critérios e procedimentos para a execução e averiguação do automonitoramento de efluentes e avaliação da qualidade do corpo receptor;
- c) no caso de efluentes cuja vazão original for reduzida pela prática de reuso, ocasionando aumento de concentração de substâncias presentes no efluente para valores em desacordo com as condições e padrões de lançamento estabelecidos, o órgão ambiental competente poderá estabelecer condições e padrões de lançamento.

Além das legislações ambientais já citadas, segundo *Environmental Protection Agency* (2009), enquanto a elevada concentração de matéria orgânica carbonácea em rios e lagos promove a redução de OD, a elevada concentração de nutrientes (nitrogênio e fósforo) promove o crescimento excessivo de algas e fito

plânctons (eutrofização) quando existe CO₂ como fonte de carbono. O crescimento excessivo das algas provoca redução de incidência de luz na água, o que conseqüentemente dificulta o fenômeno da fotossíntese, diminuindo a produção de O₂ ocasionando principalmente a morte de peixes.

3.3 PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DOS LATICÍNIOS

As indústrias de laticínios englobam grande número de operações e atividades que variam em função dos produtos a serem obtidos, entretanto as operações fundamentais e comuns a todos os processos produtivos envolvem as etapas de recepção (leite e ingredientes), processamento, tratamento térmico, elaboração de produtos, envase e embalagem, armazenamento e expedição (MAGANHA, 2008).

Qualquer processo produtivo envolve insumos, processos e saídas, que resultam em produto, entretanto muitas vezes em paralelo ao processo produtivo se realiza outro similar, cujo resultado é composto de desperdícios que podem representar uma parcela considerável dos custos de operação (MAGANHA, 2008), conforme pode ser ilustrado pela Figura 1.

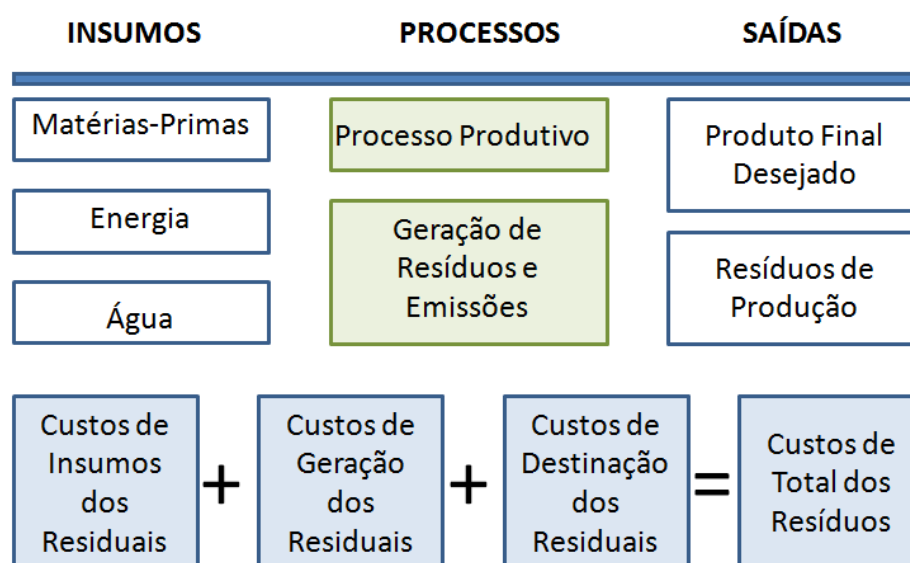


Figura 1 - Processo produtivo Industrial e custo associado.
Fonte: Do autor. (adaptado de MAGANHA, 2008).

Segundo Braile e Cavalcanti (1993), o recebimento e estocagem do leite são comuns para todas as unidades de produção. Outras operações que se aplicam a

todos os outros subprodutos incluem a utilização de centrífugas (para clarificação, separação e/ou padronização), pasteurização, enchimento e distribuição.

No processamento do leite, as operações geradoras de despejos significativamente poluentes são: lavagem e desinfecção de equipamentos (tanques, dornas, centrífugas, pasteurizador-homogeneizador, tubulações, etc), quebra de embalagens contendo leite, perdas nas enchedeiras e lubrificação dos transportadores. Nesta fase do processo, os despejos são constituídos principalmente por leite, materiais sólidos do leite, detergentes, desinfetantes e lubrificantes. A Figura 2 apresenta os fluxogramas de produção de leite homogeneizado e pasteurizado e de produção de leite (*ultra high temperature*) U.H.T., ou ultra alta temperatura (U.A.T.).

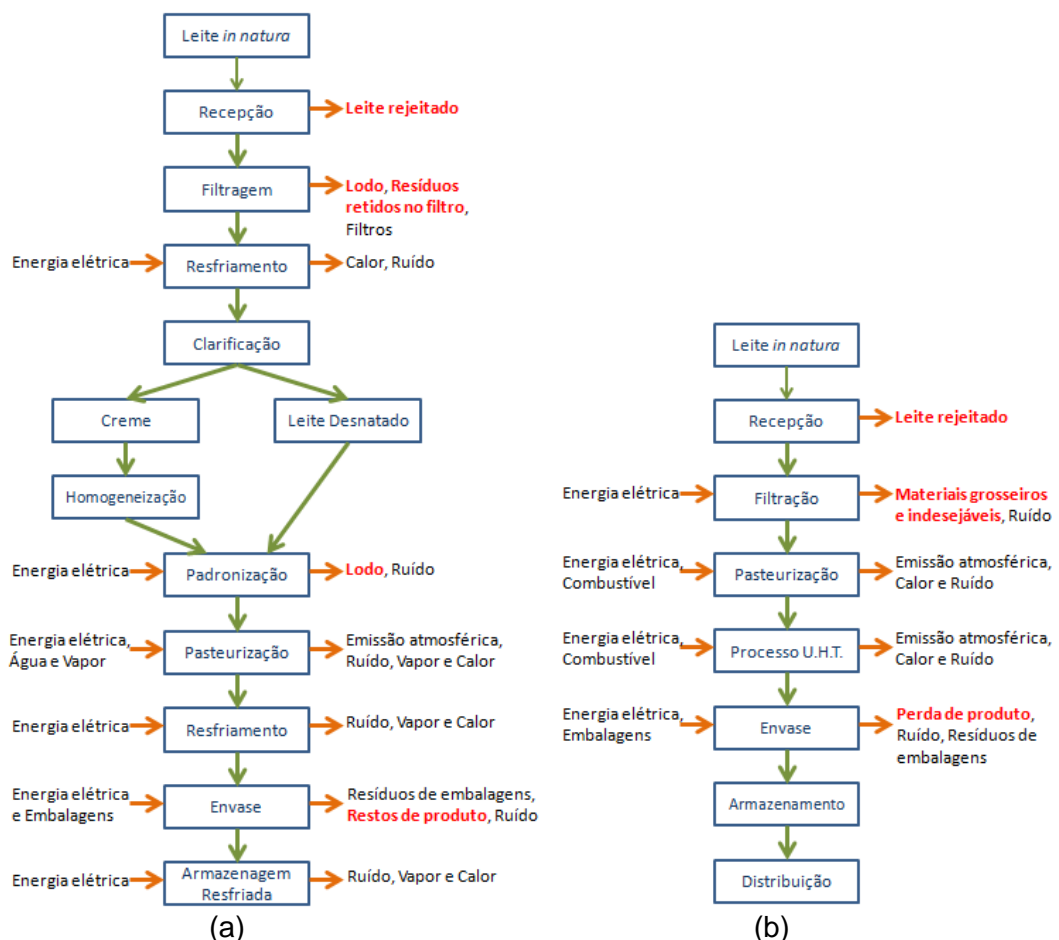


Figura 2 - Fluxograma de produção em laticínios: (a) Produção de Leite Homogeneizado e Pasteurizado; (b) Produção de Leite U.H.T. *o que está escrito em vermelho representa possível substrato durante o tratamento de águas residuárias.

Fonte: Do autor. (Adaptado de MAGANHA, 2008).

Pode notar-se que tanto para produção de leite homogeneizado e pasteurizado quanto em leite U.H.T. principais as etapas onde ocorre produção de resíduos são durante a recepção (leite rejeitado), filtragem (lodo e resíduos retidos no filtro), padronização (lodo) e envase (perda de produto).

Para a obtenção do creme, o leite após o recebimento e estocagem é enviado a uma centrífuga onde é feita a separação do creme-leite. O leite desnatado obtido é utilizado na fabricação de queijo, iogurte e leite condensado. O creme de leite obtido passa por uma mistura, sendo, a seguir, pasteurizado e homogeneizado (BRAILE; CAVALCANTI, 1993).

A Figura 3 apresenta o fluxograma padrão de produção de creme em laticínios.

Grande parte da produção de resíduos do creme de leite está associada à etapa apresentada na Figura 2, que representa a produção de leite homogeneizado, pois há perda tanto durante a recepção quanto durante a filtragem do leite. Considerando-se apenas a etapa de produção do creme de leite, há perda durante a padronização (lodo) e embalagem (perda de produto).

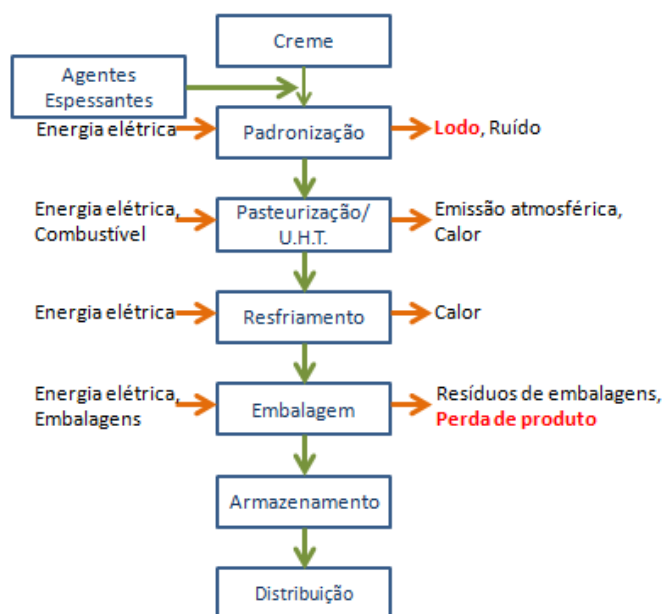


Figura 3 - Fluxograma de produção de creme de leite. *o que está escrito em vermelho representa possível substrato durante o tratamento de águas residuárias.
Fonte: Do autor. (adaptado de MAGANHA, 2008).

Na fabricação do queijo, o leite desnatado sofre um processo de coagulação através de enzimas. Desta maneira, a emulsão é quebrada, obtendo-se uma parte sólida (coágulo) e uma parte líquida (soro), esta se constituindo no resíduo que causa maior preocupação pela sua significativa concentração de matéria orgânica.

Além do soro, as águas residuárias da área da queijaria, contêm coágulos, leite, detergentes, desinfetantes, e seu pH é mais baixo do que no processamento do leite e do creme, em virtude da formação de ácido lático pela ação dos microrganismos (BRAILE; CAVALCANTI, 1993).

A Figura 4 apresenta o fluxograma de produção de queijo em laticínios.

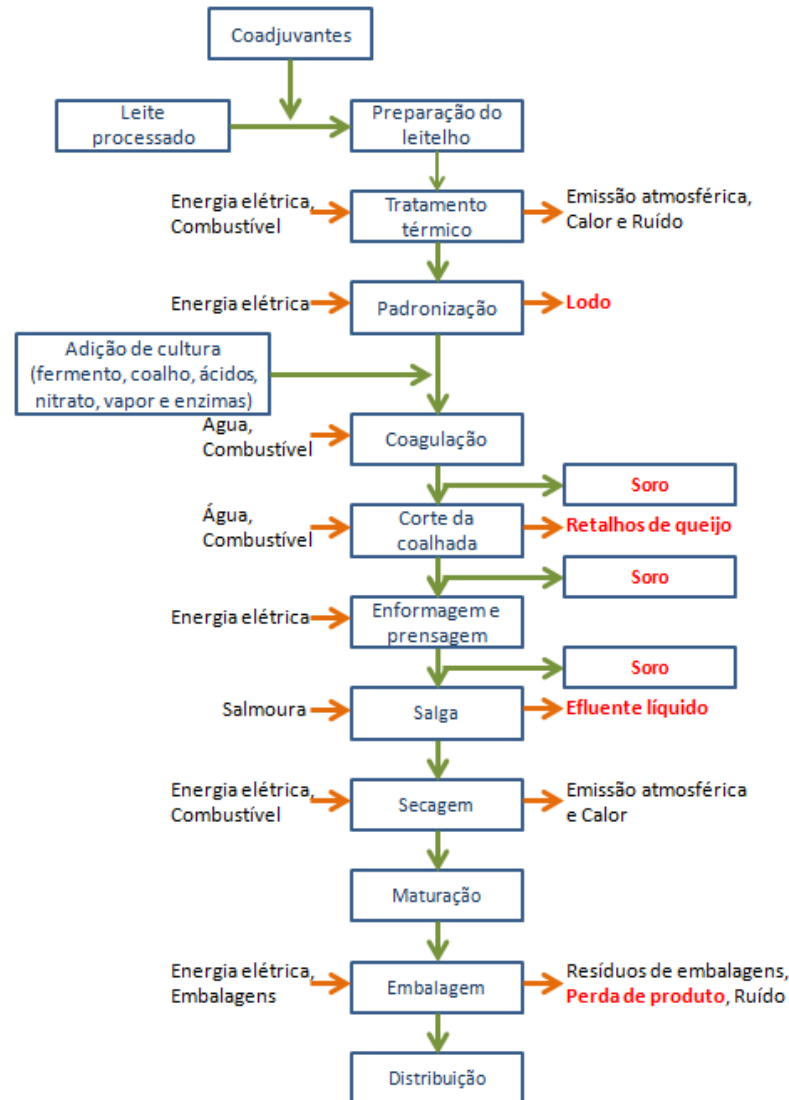


Figura 4 - Fluxograma de produção de queijo em laticínios. *o que está escrito em vermelho representa possível substrato durante o tratamento de águas residuárias.
Fonte: Do autor. (adaptado de MAGANHA, 2008).

A produção de queijo é a maior responsável pela produção de resíduos em laticínios, principalmente quando não há o devido cuidado ao soro produzido. Como demonstrado pelo fluxograma a seguir, há produção de resíduos durante a padronização (lodo), corte da coalhada (soro e retalhos de queijo), enformagem e prensagem (soro), salga (soro e efluente líquido) e, finalmente, embalagem (perda de produto).

Por estes motivos citados, a produção de queijo merece destaque especial durante o processamento para que ocorra a redução máxima de produção de resíduos, desta forma, aumenta-se tanto a produção quanto a eficiência do tratamento de efluentes.

Segundo Braile e Cavalcanti (1993), da mesma maneira que ocorre na produção de queijo, os despejos oriundos da fabricação de iogurte possuem caráter ácido, pois também sofrem um processo fermentativo. Além disso, no caso do iogurte são feitas adições, tais como polpa de frutas, essências, açúcar, leite em pó, dentre outros insumos, que são responsáveis pela produção de despejos mais concentrados em matéria orgânica.

A Figura 5 apresenta o fluxograma de produção de iogurte em laticínios.

A geração de resíduos durante a produção de iogurte está associada a perdas durante inoculação, incubação e agitação. Geralmente pode ser evitada, podendo chegar à zero.

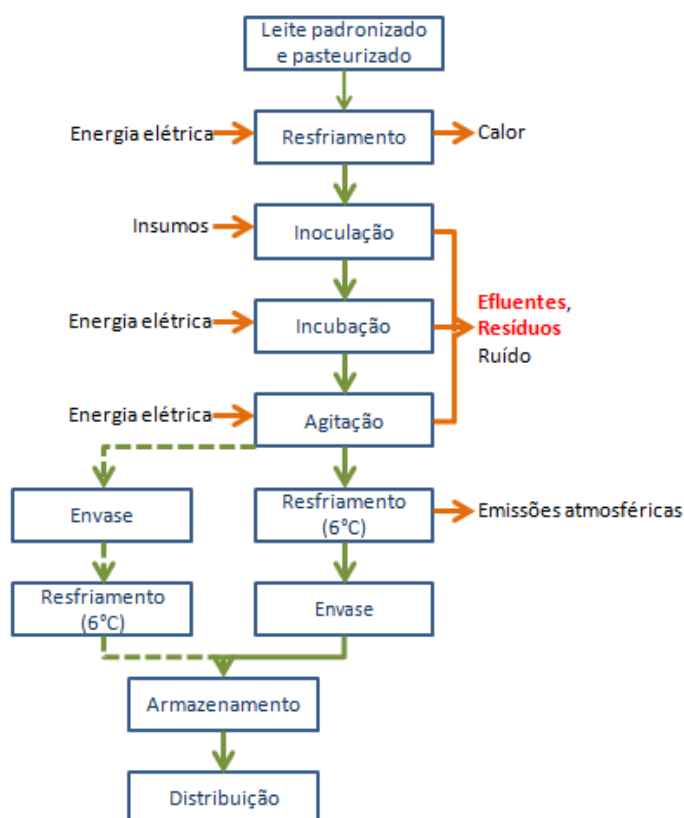


Figura 5 - Fluxograma de produção de iogurte em laticínios. *o que está escrito em vermelho representa possível substrato durante o tratamento de águas residuárias.
Fonte: Do autor. (adaptado de MAGANHA, 2008).

As produções de leite condensado ou leite em pó geram em seus resíduos a mesma composição de uma usina de leite, no entanto possuem concentrações maiores devido ao processo de concentração do leite. As águas residuárias são resultantes principalmente das lavagens dos equipamentos (BRAILE; CAVALCANTI, 1993).

A Figura 6 apresenta os fluxogramas de produção de leite condensado e leite em pó em laticínios.

Em ambos os casos deve-se tomar muito cuidado quando ocorrem perdas por derramamento, pois há o rápido incremento de resíduos devido à elevada concentração, isto causa grande transtornos aos sistemas de tratamento. Como precaução, devem possuir sistemas de amortização muito eficientes.

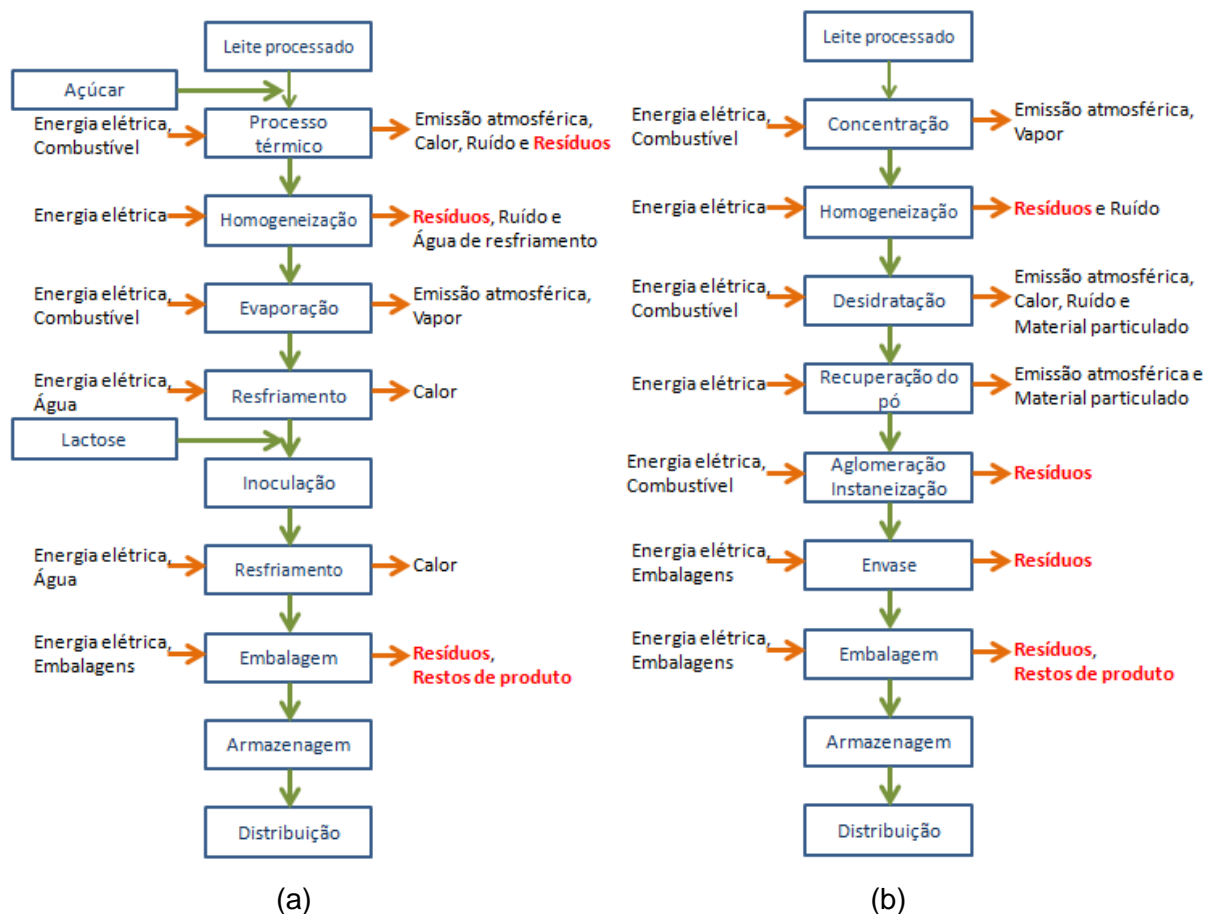


Figura 6 - Fluxograma de produção em laticínios: (a) Produção de Leite Condensado; (b) Produção de Leite em Pó. *o que está escrito em vermelho representa possível substrato durante o tratamento de águas residuárias.

Fonte: Do autor. (Adaptado de MAGANHA, 2008).

O uso de sistemas fechados de recirculação para águas de resfriamento contribui no sentido de diminuir o volume do despejo a ser enviado ao tratamento, além de diminuir o seu gasto diário, principalmente em locais de pouca disponibilidade de água (BRAILE; CAVALCANTI, 1993).

Uma alternativa fundamental é a utilização de soro de queijo para obtenção de outros produtos e o fluxograma representado pela Figura 7 demonstra um exemplo disso.

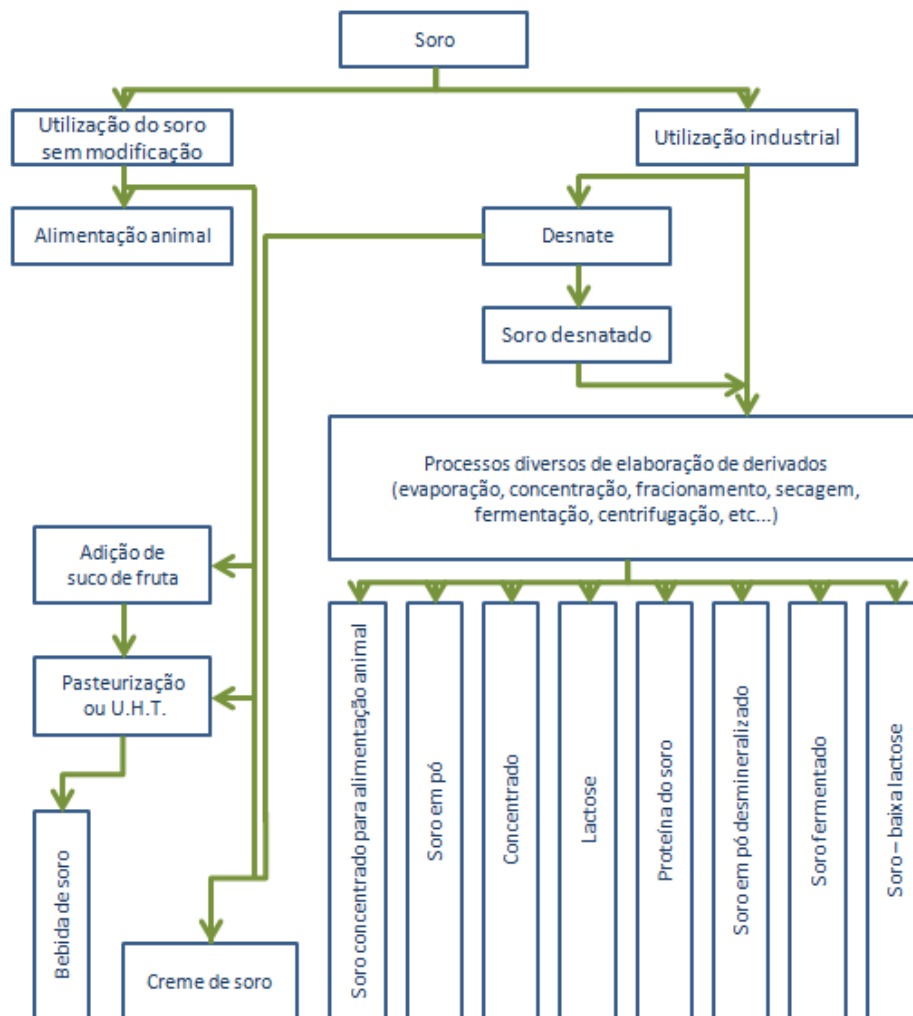


Figura 7 - Fluxograma de processo de recuperação de soro.
Fonte: Do autor. (Adaptado de MAGANHA, 2008).

O soro gerado na produção de queijos representa 80 a 90% do volume de leite que entra no processo e contém cerca de 50% dos nutrientes do leite: proteínas solúveis, lactose, vitaminas e minerais. A disposição desse resíduo tornou-se um grande problema, um vez que era descartado sem que fossem consideradas as consequências ambientais. Aos poucos esse resíduo passou a ser tratado como

subproduto e a ser utilizado para produção de lactose, e principalmente, na alimentação de animais, e atualmente já pode ser considerado pelo seu valor nutricional, o que faz com que seu beneficiamento ou utilização adequados tenham grande importância (MAGANHA, 2008).

3.4 EFLUENTE DE LATICÍNIOS

As agroindústrias geram efluentes com altas concentrações de matéria orgânica, tornando processos biológicos os métodos tecnológicos mais recomendados para o tratamento desse tipo de resíduo (RAJESHWARI et al., 2000).

Normalmente ocorre grande variação de vazão de efluente, com fluxo médio entre 740 e 3500 m³.dia⁻¹ e sua origem vem principalmente de perdas de processos (*startup*, comutação, fechamento de pasteurização), derramamentos acidentais, vazamento de equipamentos, lavagem e esterilização de tanques, equipamentos e chão e processos de lavagem de manteiga, queijo, caseína e outros produtos. Os principais distúrbios no corpo receptor deste efluente são DBO₅, pH e sólidos suspensos totais, além de amônia, óleos e graxas e nitrato (WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2008).

Gavala et al. (1999) estudou o comportamento de um biorreator a partir de efluente de indústria produtora de queijo e encontrou valores de Demanda Química de Oxigênio em torno de (40-60 g.L⁻¹) nos momentos de descarte de soro de queijo. No entanto, durante os períodos que não houve produção de queijo apresentou valores de DQO em torno de 3 g.L⁻¹, demonstrando grande variação no carregamento orgânico diário.

A indústria do leite é baseada no processo e manufatura desde o leite cru até o iogurte, sorvete, manteiga, queijo e vários tipos de sobremesas através de diferentes processos, desde pasteurização, coagulação, filtração, centrifugação, congelamento, dentre outros. A caracterização do efluente pode variar significativamente, dependendo do produto final, tipo de sistema e operações usados no processamento (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013).

A composição do efluente é influenciada principalmente por diferentes diluições do leite (ou transformação do produto) e águas de lavagem compostas de alcalinidade e produtos químicos após a limpeza de garrafas, tanques e

equipamentos do processo. Estas composições médias podem ser vistas a seguir, na Tabela 9.

Tabela 9 - Características físico-químicas de efluente de laticínios.

<i>Tipo de Efluente</i>	<i>pH</i>	<i>DBO₅ (g.L⁻¹)</i>	<i>DQO (g.L⁻¹)</i>	<i>SST (g.L⁻¹)</i>	<i>SSV (g.L⁻¹)</i>	<i>NTK (g.L⁻¹)</i>	<i>N-NH₄⁺ (g.L⁻¹)</i>	<i>N-NO₃⁻ (mg.L⁻¹)</i>	<i>Referência</i>
Manteiga	12,08	2,42	8,93	5,07	-	-	-	-	Janczukowicz et al. (2008)
Laticínio	6,69	-	15	-	-	-	-	-	Mendes e Castro (2005)
Fazenda Leiteira	6,8-7,4	-	2,20-10,45	0,02-0,07 ^b	-	-	-	-	Ali et al. (2007)
Sorvete	5,2	2,45	5,2	3,1	2,1	0,06	0,015	-	Borja e Banks (1995)
Sorvete	6,96±0,33	-	4,94±1,16	1,04±0,40	0,99±0,42	-	-	-	Hawkes et al. (1995)
Galpão Ordenha	6,5-8,1	-	1,65-4,0 ^a	-	-	-	0,048-0,82	0-0,56	Williamson et al. (1998)
Fábrica de Leite	6,23± 0,54	0,104±0,009	0,183±0,022	-	-	-	0,005±0,0002	0,584±0,19	Mishra et al. (2000)
Fábrica de Leite	4,0-7,0	3,0-5,0	5,0-10,0	-	-	0,05-0,15	-	-	Sirianuntapiboon et al. (2005)
Fábrica de Leite	-	-	-	0,7	-	-	-	-	Verheyen et al. (2011)
Ponto de recepção	7,18	0,80	2,54	0,65	-	-	-	-	Janczukowicz et al. (2008)
Laticínio e Esgoto	7,9±1,2	1,94±0,86	3,38±1,35	0,83±0,39	0,75±0,21	0,051±0,006	-	-	Tawfik et al. (2008)
Estação Bomba	8,35	1,75	4,44	1,07	-	-	-	-	Janczukowicz et al. (2008)

^a (COT); ^b (%).

Fonte: CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013.

Nota-se, a partir da Tabela 9 acima, que os valores da relação DBO₅:DQO estão entre 0,3 e 0,6, demonstrando efluente com característica predominantemente biodegradável, justificando assim a aplicabilidade de tratamento biológico.

Em um laticínio as operações de limpeza de tanques de armazenamento, trocadores de calor, homogeneizadores, tubulações, pisos, dentre outros, bem como perdas acidentais durante o processamento, derrames e vazamentos, descartes de produtos rejeitados e/ou subprodutos geram aumento de vazão de efluente, além de aumento de demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO₅), óleos, graxas, nitrogênio e fósforo (BRIÃO; TAVARES, 2007).

Águas residuárias de laticínio são consideradas importantes fontes de matéria orgânica e nutrientes. Somando-se a isto, há grande preocupação com poluição causada por nitrogênio e fósforo. O nitrogênio está presente em várias formas orgânicas como proteínas, ureias e ácidos nucleicos, ou como íons NH₄⁺, NO₂⁻ e

NO_3^- . Já o fósforo é encontrado geralmente em formas inorgânicas como ortofosfato (PO_4^{3-}) e polifosfato ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) ou em formas orgânicas (AMINI et al., 2012).

Os lipídios presentes em altas concentrações nos efluentes de laticínios são lentamente degradados devido à sua baixa solubilidade e consequente reduzida disponibilidade, além de interferirem negativamente no processo de digestão anaeróbia, podendo resultar na formação de lodos com reduzida atividade hidrolítica em função da flotação desta biomassa (PETRUY; LETTINGA, 1997; OMIL et al., 2003).

A eutrofização ocorre quando águas são enriquecidas por nutrientes (especialmente fósforo e nitrogênio), levando ao crescimento em excesso de algas e diminuindo a qualidade da água. Também pode ocorrer o crescimento de ciano bactérias, que em determinadas condições ambientais passam a produzir toxinas. Como consequência, ocorrem desequilíbrio e mortalidade da vida aquática (FIGUEIRÊDO, 2007). A alta concentração de fósforo e nitrogênio contidos em efluentes ocasiona grandes problemas de eutrofização de lagoas, rios e mares (MAÑAS; BISCANS; SPÉRANDIO, 2011).

Neste contexto, é fundamental o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluente que removam eficientemente os nutrientes responsáveis pelo desenvolvimento de organismos que prejudiquem a qualidade de água do corpo receptor. Biorreatores que apresentam processos de nitrificação e desnitrificação simultânea são altamente recomendáveis por apresentarem menores custos de aeração e não necessidade de fonte externa de carbono para promover a desnitrificação.

3.5 TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTE

Primeiramente, o tratamento anaeróbio ganhou importância para o tratamento de lodos residuais e resíduos orgânicos de alta carga. No entanto, aplicações para resíduos com baixa carga tornaram-se constantes. Processos com fermentação anaeróbia têm avançado devido ao baixo crescimento de biomassa e elevada produção de metano, e consequente utilização como fonte energética (METCALF; EDDY, 2003).

A digestão anaeróbia pode ser considerada como um ecossistema onde diversos grupos de microrganismos trabalham interativamente na conversão de

matérias orgânica complexa em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas (CHERNICHARO, 2007).

Um parâmetro fundamental para avaliação de sistemas de tratamento anaeróbios sadios é a avaliação da alcalinidade do meio, afinal é um dos fatores fundamentais para o controle de pH e avalia a capacidade do meio em tamponar, evitando assim a variação de pH (SPEECE, 1996).

No processo de oxidação da matéria orgânica em ambientes anaeróbios ocorrem processos metabólicos de respiração e fermentação. Durante a fermentação, a oxidação da matéria orgânica é feita na ausência de acceptor final de elétrons, enquanto que na respiração são utilizados aceptores de elétrons inorgânicos como NO_3^- (redução de nitrato), SO_4^{2-} (redução de sulfato), ou CO_2 (formação de metano) (CHERNICHARO, 1997).

A

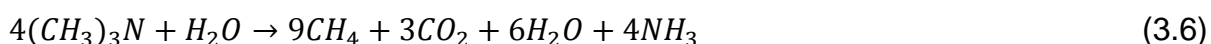
Tabela 10 apresenta a relação entre as principais rotas metabólicas do processo de digestão anaeróbia e as seguintes variações de energia livre padrão (pH = 7 e P = 1 atm), considerando a temperatura de 25°C e o líquido sendo água pura (CHERNICHARO, 2007), temos abaixo:

Tabela 10 - Comparação energética de algumas reações comuns na degradação anaeróbia.

<i>Rotas Metabólicas</i>	<i>ΔG° (KJ/reação)</i>
Acidogênese	
Glicose → Acetato	-206,0
Glicose → Propionato	-358,0
Glicose → Butirato	-255,0
Acetogênese	
Bicarbonato → Acetato	-104,6
Propionato → Acetato	+76,1
Butirato → Acetato	+48,1
Etanol → Acetato	+9,6
Lactato → Acetato	-4,2
Metanogênese e Sulfetogênese	
Acetato → Metano	-31,0
Hidrogênio → Metano	-33,9
Formiario → Metano	-32,6
Bicarbonato → Metano	-135,6
Sulfato → Sulfeto	-151,9

Fonte: Do autor. (Adaptado: Chernicharo, 2007).

As estequiometrias da fermentação e oxidação anaeróbias são representadas principalmente pelas reações envolvendo oxidação do hidrogênio (Equação 3.2), ácido fórmico (Equação 3.3), monóxido de carbono (Equação 3.4), metanol (Equação 3.5), metil-amina (Equação 3.6) e acetato (Equação 3.7), representadas a seguir:



3.5.1 Hidrólise e acidogênese

Como os microrganismos são incapazes de assimilar matéria orgânica particulada, a primeira fase no processo de degradação anaeróbia consiste na hidrólise de materiais particulados complexos (polímeros), em matérias dissolvidos mais simples (moléculas menores), sendo permeáveis às paredes celulares das bactérias fermentativas (CHERNICHARO, 2007).

A conversão de materiais particulados em materiais dissolvidos é conseguida através da ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. Na anaerobiose, a hidrólise dos polímeros usualmente ocorre de forma lenta, sendo várias vezes os fatores que podem afetar o grau e a taxa em que o substrato é hidrolisado, dentre eles estão temperatura operacional do reator, tempo de residência e composição (ex. teores de lignina, carboidrato, proteína e gordura) do substrato, tamanho das partículas, pH do meio, concentração de $N-NH_4^+$ e concentração de produtos da hidrólise (ex. ácidos orgânicos voláteis) (CHERNICHARO, 2007).

Dentre os gêneros de bactérias, destacam-se *Clostridium*, *Micrococcus* e *Staphylococcus* como produtores de lipases, os gêneros *Bacteroides*, *Proteus*, *Bacillus*, *Peptococcus*, dentre outros, como produtores de proteases e os gêneros *Acetivibrio*, *Eubacterium*, *Clostridium* e *Staphylococcus* como produtores de amilases (CHERNICHARO, 2007).

Os produtos solúveis, oriundos da hidrólise, são metabolizados no interior das células, através do metabolismo fermentativo. A maioria dos microrganismos acidogênicos fermenta açúcares, aminoácidos e ácidos graxos, resultantes da hidrólise da matéria orgânica mais complexa, e produzem diversos compostos mais simples como ácidos orgânicos, alcoóis, cetonas, dióxido de carbono e hidrogênio, além de novas células bacterianas (CHERNICHARO, 2007).

Microrganismos fermentativos são os primeiros a atuar na etapa sequencial de degradação do substrato e são os que mais se beneficiam energeticamente (

Tabela 10). Desta forma, esta etapa só será limitante do processo se o material a ser degradado não for facilmente hidrolisável (CHERNICHARO, 2007).

3.5.2 Acetogênese

As bactérias sintróficas acetogênicas são responsáveis pela oxidação de compostos orgânicos intermediários, como propionato e butirato, em substrato apropriado para os microrganismos metanogênicos (acetato, hidrogênio e dióxido de carbono) e são assim denominadas porque a existência delas depende da atividade de microrganismos consumidores de hidrogênio. Os gêneros conhecidos de bactérias sintróficas encontrados em digestores anaeróbios são *Syntrophobacter* e *Syntrophomonas* (CHERNICHARO, 2007).

Sabe-se que a formação de acetato resulta na produção de grande quantidade de H_2 , fazendo com que o pH do meio aquoso decresça, além disso, a produção de acetato a partir de propionato e butirato (

Tabela 10) é termodinamicamente inibida pela presença de relativamente baixas concentrações de hidrogênio dissolvido e de acetato. Desta forma, as reações acetogênicas só poderão ocorrer se a concentração de produtos (acetato e hidrogênio) for mantida em baixas concentrações, e isso é conseguido pela ação de microrganismos consumidores de acetato e hidrogênio (CHERNICHARO, 2007).

3.5.3 Metanogênese

É a etapa final do processo global de conversão anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono e os microrganismos são atualmente

classificados dentro do domínio *Archaea*, um grupo verdadeiramente reconhecido como distinto das bactérias típicas. Essa diferenciação só foi possível com o advento dos métodos de biologia molecular, baseando-se na análise das características genéticas dos microrganismos (CHERNICHARO, 2007).

O grupo das arqueias metanogênicas é constituído de microrganismos anaeróbios estritos e geralmente presentes na natureza, em ambientes onde aceptores de elétrons, como O_2 , NO_3^- e Fe^{3+} , são ausentes ou apresentam-se em baixas concentrações. Habitats comuns são sedimentos anóxicos, pântanos, solos profundos e trato intestinal de animais. As arqueias metanogênicas utilizam somente um limitado número de substratos, compreendendo ácido acético, hidrogênio/dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono (CHERNICHARO, 2007).

As arqueias exibem vários atributos bioquímicos e estruturais únicos, os quais as adaptaram a viver em habitats particulares, e alguns, inclusive, são mais parecidos com os das células eucarióticas do que com os das células bacterianas. A Tabela 11 apresenta algumas características distintas entre bactérias e arqueias.

Desta forma, torna-se incorreto a nomenclatura bactérias anaeróbias. Cada vez mais será encontrada na literatura a expressão microrganismos anaeróbios.

Tabela 11 - Principais características distintas entre os domínios Bactéria e Archaea.

Características	Domínio Bactéria	Domínio Archaea
Parece celular	Contém peptidoglicano	Não contém peptidoglicano; possui um polisacarídeo similar, denominado pseudopeptidoglicano
Membrana de lipídeos	Composta por éster de ácidos graxos, formando cadeias retas	Composta por éter de ácidos graxos, formando cadeias longas e ramificadas
RNA polimerase	Existe um único tipo, com uma estrutura quaternária simples (estrutura tridimensional)	Existem vários tipos, que são estruturalmente mais complexos. Como consequência, alguns aspectos da síntese de proteínas são diferentes da realizada por bactérias

Fonte: Do autor. (adaptado de Chernicharo, 2007).

Ecologicamente, as arqueias metanogênicas desempenham um papel vital em ambientes anaeróbios, por remover o excesso de hidrogênio e os produtos da fermentação (CHERNICHARO, 2007).

Segundo Metcalf e Eddy (2003), existe a rota de formação de metano através de arqueias metanogênicas acetoclásticas, que transformam acetato em CH_4 e CO_2 e arqueias metanogênicas conversoras de hidrogênio, que utilizam hidrogênio como doador e CO_2 como acceptor de elétron para produção de metano. No entanto, cerca de 70% da produção de metano é proveniente da formação de acetato, como mostra a Figura 8.

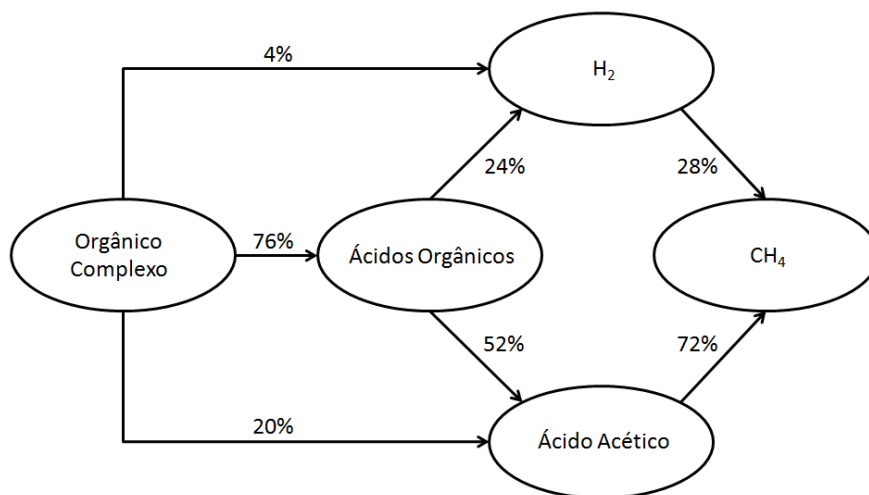


Figura 8 - Fluxo de carbono e hidrogênio em um processo de digestão anaeróbia. O percentual é baseado na DQO.
Fonte: Do autor. (Adaptado de Metcalf e Eddy, 2003).

3.5.4 Sulfetogênese

A produção de sulfetos é um processo no qual o sulfato e outros compostos à base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons, durante a oxidação de compostos orgânicos. Neste processo, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto, por meio da ação de um grupo de bactérias anaeróbias estritas, denominadas bactérias redutoras de sulfato - BRS (CHERNICHARO, 2007).

O metabolismo das bactérias sulforredutoras é de grande importância no processo de digestão anaeróbia, principalmente pelo seu produto final, o sulfeto de hidrogênio. As espécies do grupo têm em comum o metabolismo dissimilatório do sulfato, sob condições de anaerobiose estrita, e são consideradas um grupo muito versátil de microrganismos, capazes de utilizar uma ampla gama de substratos,

incluindo toda a cadeia de ácidos orgânicos voláteis, diversos ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos e vários compostos fenólicos (CHERNICHARO, 2007).

É a capacidade de utilizar acetato e hidrogênio que torna as BRS agentes competidores por substratos comuns aos das arqueias metanogênicas. Neste caso, a concentração de sulfato no meio é que vai definir qual o processo predominante na utilização de acetato e hidrogênio. Na ausência de sulfato, o processo de digestão ocorre de acordo com as sequencias metabólicas descritas pela Figura 9, no entanto, com a presença de sulfato, muitos compostos intermediários passam a ser utilizados pelas bactérias sulforredutoras, provocando uma alteração das rotas metabólicas (CHERNICHARO, 2007).

Desta forma, as BRS passam a competir, com as bactérias fermentativas, acetogênicas e metanogênicas, pelos substratos disponíveis, e a competição é maior quando ocorre o aumento da relação SO_4^{2-} , em relação à DQO. Portanto, do ponto de vista de eficiência de remoção de DQO, a sulfetogênese é até melhor do que a metanogênese, todavia, leva a produção de gás sulfídrico e pode resultar em problemas de corrosão, emanção de maus odores e toxicidade ao meio, além disso, não teria produção de metano, que pode ter seu conteúdo energético aproveitado (CHERNICHARO, 2007).

Durante este projeto de pesquisa, buscamos evitar a rota metabólica sulfetogênica e maximizando a rota metabólica metanogênica, através da aplicação de pH próximo a neutralidade.

3.5.5 Visão geral

O controle das condições ambientais deve ser rigoroso, para que ocorram interações entre as bactérias fermentativas e as produtoras de metano, sendo que os microrganismos metanogênicos são considerados os mais vulneráveis às alterações nas características do ambiente (LETTINGA; HULSHOF; ZEEMAN, 1996).

De acordo com Lettinga (1995), organismos necessitam de todos os elementos essenciais para o crescimento, desde macronutrientes como nitrogênio, fósforo e enxofre, a elementos traço (SPEECE, 1988). Se estas condições não são fornecidas adequadamente, o crescimento fica comprometido.

A Figura 9 representa as etapas (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese) do processo anaeróbico responsável pela conversão de material orgânico complexo em elementos químicos simples CH_4 e CO_2 .

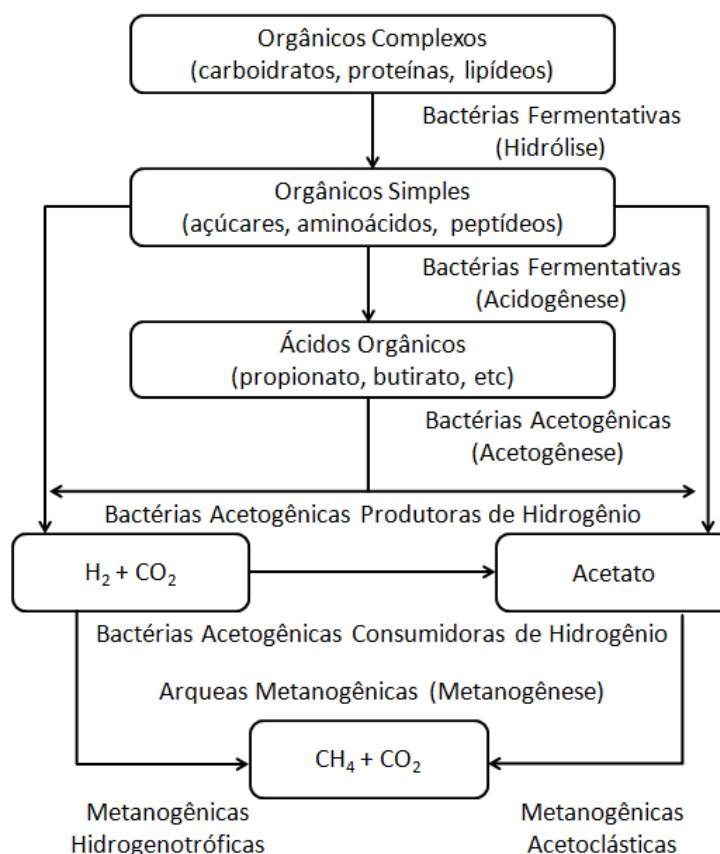


Figura 9 - Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbica.

Fonte: Do autor. (adaptado de LETTINGA; HULSHOF; ZEEMAN, 1996).

Na Tabela 12 são apresentadas as principais vantagens e desvantagens dos sistemas de tratamento anaeróbios.

Tabela 12 - Vantagens e desvantagens de sistemas de tratamento de efluentes anaeróbios.

<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
Reduzida produção de lodo residual; Lodo residual do tratamento é altamente estável; Baixa necessidade de nutrientes; Produção de metano; Baixos custos de implantação; Não há necessidade de aeração; Baixo custo de energia; Tolerância a elevadas cargas orgânicas em determinadas condições.	Início do processo pode ser lento; Maior sensibilidade dos microrganismos envolvidos por compostos tóxicos específicos; Remoção ineficiente de fósforo, nitrogênio e microrganismos patogênicos; Pós-tratamento necessário.

Fonte: Do autor. (Adaptado de Lettinga et al., 1980).

Para o tratamento de efluentes provenientes de laticínios, em diversos estudos se destaca a utilização de biorreatores UASB (*Upflow Anaerobic Blanket Sludge*) e de filtros anaeróbios, que apresentam alta eficiência na remoção de matéria orgânica (Tabela 13).

Tabela 13 - Diferentes sistemas anaeróbios com regime de operação contínuo empregados no tratamento de efluentes de laticínios.

<i>Produto processado</i>	<i>Configuração</i>	<i>TDH</i>	<i>COV kgDQO/(m³.d)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Remoção DQO (%)</i>	<i>Escala</i>	<i>Referência</i>
Soro de Queijo	Filtro anaeróbio descendente	4,9 dias	13	-	75	Piloto	Berg e Kennedy (1992)
	Filtro anaeróbio descendente	6,6 dias	8,3	-	76	Piloto	Berg e Kennedy (1992)
	Filtro anaeróbio	4 dias	-	13-21-30	78-85-92	Bancada	Viraraghavan & Kikkeri (1991-2)
Sorvete	Filtro anaeróbio	-	5,5	-	75	Piloto	Monroy et al. (1994)
	Filtro anaeróbio	-	6	-	85	Piloto	Ince (1998)
	Filtro anaeróbio	0,5 dias	>21	-	80	-	Ince et al. (2000)
Leite in natura	Filtro anaeróbio	-	5-6	-	90	Real	Omil et al. (2003)
Soro de Queijo	UASB	-	-	-	>97	Bancada	Yan et al. (1989)
	UASB	-	31	-	90	Bancada	Gutierrez et al. (1991)
	UASB	0,4-5 dias	-	-	64-99	Bancada	Hwang e Hansen (1993)
Produtos de laticínio em geral	UASB híbrido	5 horas	8,5	30	87	Bancada	Oztork et al. (1993)
Efluente sintético de laticínios	Híbrido	1,7-4,1 dias	6,1-0,8	35	90-97	Bancada	Ramasamy et al. (2004)
Soro de Queijo	Híbrido	2 dias	> 11	-	>95	Bancada	Strydom et al. (1995)

Fonte: Do autor. (Adaptado de DEMIREL; YENIGUN; ONAY, 2005).

Nota-se que o soro de queijo possui maior potencial de provocar aumento de matéria orgânica no meio, pois além de possuir elevada concentração de matéria orgânica, a relação DQO:N-NTK é elevada, o que dificulta o processo de nitrificação devido à competição entre bactérias aeróbias heterotróficas e bactérias aeróbias autotróficas nitrificantes.

A maior taxa de atividade dos microrganismos ocorre entre 30 e 40° C, influenciando a cinética das reações químicas e enzimáticas, além da concentração de sólidos orgânicos metabolizáveis. Em baixas temperaturas a eficiência da digestão anaeróbia é fortemente diminuída. Portanto, esse tipo de processo é recomendado para regiões de clima quente (OMIL, 2003).

As arqueias metanogênicas são muito sensíveis à variação de pH e apresentam faixa ótima entre 7,0 e 7,2. Quando o pH do meio é inferior a 6,3 ou superior a 7,8 a atividade destes microrganismos decresce consideravelmente. Portanto, a correção e controle do pH em sistemas para tratamento de efluentes é de suma importância e deve satisfazer principalmente as arqueias metanogênicas, pois as mesmas são responsáveis pelo estímulo de etapas energeticamente menos favoráveis (LETTINGA; HULSHOF; ZEEMAN, 1996).

Vale ressaltar que a remoção de nutrientes nos processos anaeróbios é ineficiente. Nesse contexto, o pós-tratamento torna-se necessário, sendo que a aplicação de processo anóxico-aeróbio apresenta-se como alternativa para o tratamento de efluentes de laticínios (DEMIREL; YENIGUN; ONAY, 2005).

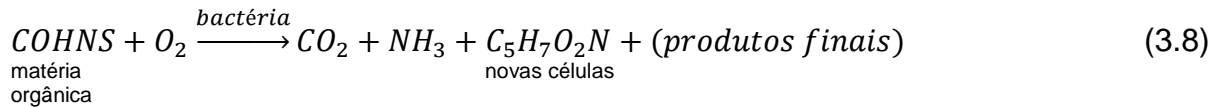
3.6 TRATAMENTO AERÓBIO DE EFLUENTES

No início do século XX houve os primeiros ensaios com oxidação biológica aeróbia, propondo a remoção de matéria orgânica em esgotos sanitários e efluentes industriais com o objetivo de diminuir a demanda por oxigênio dissolvido (OD) nos corpos receptores, além de promover a remoção de sólidos suspensos e coloides e redução de organismos patogênicos (METCALF; EDDY, 2003).

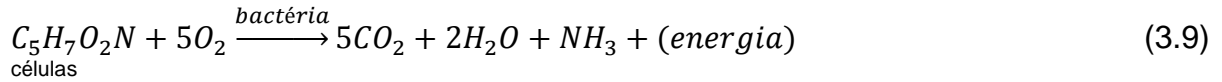
A remoção DBO_5 ocorre tanto em sistemas com biomassa suspensa quanto biomassa fixa e ambos requerem tempo de contato suficiente entre o efluente e os organismos heterotróficos, além de quantidade de mínima de oxigênio e nutrientes (METCALF; EDDY, 2003).

O processo de oxidação biológica aeróbia segue as seguintes estequiometrias, representadas pelas Equações 3.8, 3.9 e 3.10:

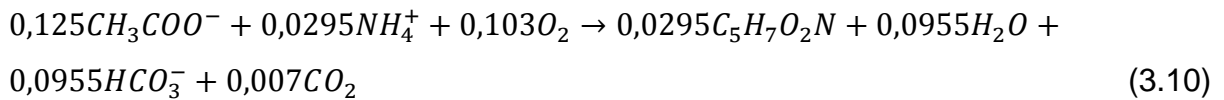
- a) oxidação e síntese:



b) respiração endógena:



Existe outra maneira de produção de biomassa, e nesta estequiometria o acetato participa da reação como doador de elétrons. Neste caso, há remoção de amônia do meio líquido.



Chernicharo (2007) compara o balanço esquemático de conversão de carbono entre os sistemas aeróbios e anaeróbios e constata que para sistemas aeróbios há elevada formação de biomassa quando comparado com sistemas anaeróbios, resultado em conversão de DQO de afluente entre 85 e 95%, obtendo como produtos finais aproximadamente 40 a 50% de CO_2 e 30 a 40% de formação de lodo. Tais valores são apresentados na Figura 10.

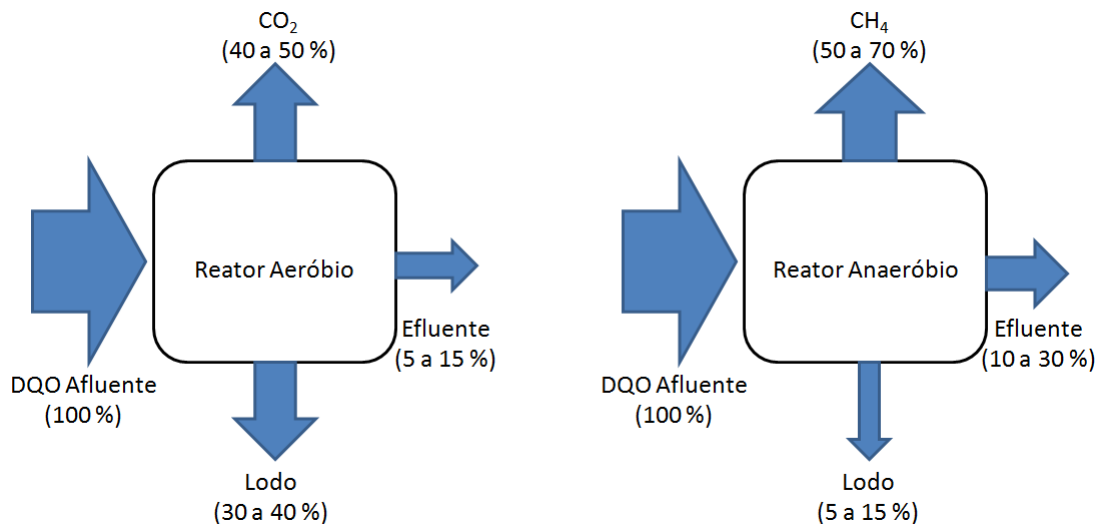


Figura 10 - Balanço esquemático de DQO nos sistemas aeróbios e anaeróbios. Fonte: Do autor. (adaptado de CHERNICHARO, 2007).

O diagrama da Figura 10 demonstra que sistemas de tratamento aeróbios exigem mais custo incorporado ao sistema, pois existe a necessidade de utilização de sistemas de aeração (dispersores e compressores), não produz gás metano (poder calorífico) e grande produção de lodo, exigindo grandes decantadores, além de necessidade de tratamento e disposição final do lodo excedente.

Segundo Von Sperling (2005) as etapas de tratamento do lodo são:

- a) Adensamento ou espessamento: redução de volume;
- b) Estabilização: redução de sólidos voláteis;
- c) Condicionamento: preparação para a desidratação;
- d) Desaguamento: redução de volume;
- e) Higienização: remoção de organismos patogênicos;
- f) Disposição final: destinação final dos subprodutos.

Estes fatores demonstram a vantagem aplicarmos os sistemas de tratamento aeróbios juntamente com sistemas de tratamento anaeróbios, buscando a máxima eficiência com minimização de instabilidades operacionais e custos.

Os sistemas combinados (anaeróbio-aeróbios) possuem vantagens em relação aos sistemas com biorreatores aeróbios convencionais. Como grande parte da matéria orgânica é removida na unidade anaeróbia, a potência de aeração na fase aeróbia se torna muito menor, o que se reflete no menor consumo de energia. Além do mais, esses sistemas apresentam uma menor produção de lodo biológico (OLIVEIRA NETTO, 2007).

3.7 REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO

Em efluentes domésticos o nitrogênio orgânico pode estar presente em forma particulada, coloidal ou formas dissolvidas de proteínas, aminoácidos, compostos alifáticos, naturais refratários, ou até mesmo compostos sintéticos. Nitrogênio orgânico pode ser lançado no tratamento secundário por microrganismos tanto através de metabolismo quanto por morte celular (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2009).

Segundo von Sperling (2005), o tratamento que permite remoção de nitrogênio é raro em países em desenvolvimento, sendo considerado tratamento

secundário ou terciário, dependendo do processo adotado, já Metcalf e Eddy (2003) consideram remoção de nitrogênio como tratamento secundário com remoção de nutrientes.

De acordo com a *Environmental Protection Agency* (2009), Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, as formas mais comuns de nitrogênio em efluentes são amônia livre ($N-NH_3$), íon amônio ($N-NH_4^+$), $N-NO_2^-$, nitrato ($N-NO_3^-$) e nitrogênio orgânico.

A estequiometria de equilíbrio entre $N-NH_3$ e $N-NH_4^+$ segue a seguinte relação, apresentada por Von Sperling (2002), conforme Equação 3.11 e Tabela 14.

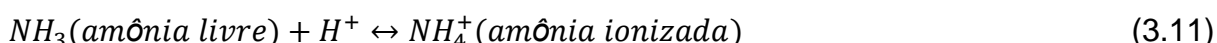


Tabela 14 - Distribuição entre as formas de amônia.

<i>pH</i>	<i>Distribuição NH₃ e NH₄⁺</i>
pH < 8	Praticamente toda amônia na forma de $N-NH_4^+$
pH = 9,5	Aproximadamente 50% $N-NH_3$ e 50% $N-NH_4^+$
pH > 11	Praticamente toda a amônia na forma $N-NH_3$

Fonte: Do autor. (adaptado de von Sperling, 2002).

Esta tabela demonstra que devemos evitar elevados valores de pH, pois a partir de pH superior a 8, inicia-se o processo de inibição das bactérias nitrificantes pela presença de $N-NH_3$. Conforme se aumenta o valor de pH, diminui-se a concentração de $N-NH_4^+$ e aumenta-se a concentração de $N-NH_3$. Quando o pH é próximo a 9,5 existe equilíbrio na quantidade de cada um dos elementos. Quando o pH é superior a 11, praticamente toda a amônia está na forma de $N-NH_3$.

A amônia livre é uma base fraca e sua concentração na solução pode ser quantificada através da Equação 3.12 dada por Anthonisen et al. (1967), onde sua concentração está em função da concentração de amônia ionizada, pH e temperatura:

$$N - NH_3 = \frac{17.N.10^{pH}}{14.a + 10^{pH}} \quad (3.12)$$

Em que:

$$a = e^{6344/(273+T)},$$

$N-NH_3$ = concentração de N como NH_3 ($mg\ N-NH_3 \cdot L^{-1}$);

N = concentração de $N-NH_4^+$ ($mg \cdot L^{-1}$);

T = temperatura ($^{\circ}C$).

Com relação à quantificação de nitrogênio presente no meio, serão utilizados ao longo deste trabalho as seguintes denominações, representadas por nitrogênio amoniacal, N-NTK e nitrogênio total (N-Nt), representados a seguir:

- Nitrogênio amoniacal total = $\text{N-NH}_3 + \text{N-NH}_4^+$;
- N-NTK = $\text{N-NH}_3 + \text{N-NH}_4^+$ + nitrogênio orgânico;
- $\text{N-N}_t = \text{N-NTK} + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$.

Os valores apresentados referentes à quantificação dos elementos citados anteriormente, representam a quantidade do elemento químico nitrogênio (N) presente nas amostras analisadas. Estes valores serão considerados sem a necessidade de conversão, pois os métodos de análise ao longo do projeto de pesquisa foram os mesmos.

Durante o metabolismo, o nitrogênio participa de forma assimilativa e dissimilativa. Quando o componente inorgânico N-NO_3^- é reduzido para utilização em biossíntese o processo é chamado metabolismo assimilativo. No entanto, quando o mesmo N-NO_3^- é utilizado como receptor de elétrons para fins energéticos, é chamado metabolismo dissimilativo (MADIGAN et al., 2012).

A Tabela 15 apresenta o estado de oxidação dos componentes nitrogenados. Sabe-se que quanto menor o estado de oxidação maior é o potencial de oxidação, em contrapartida, quando maior o estado de oxidação maior é o potencial de redução.

Tabela 15 - Estado de oxidação dos compostos nitrogenados.

Componente	Estado de oxidação p/ N
N orgânico	-3
N-NH_3 (amônia)	-3
N_2 (gás nitrogênio)	0
N_2O (óxido nítrico)	+1
NO (óxido nítrico)	+2
NO_2^- (nitrito)	+3
NO_2 (dióxido de nitrogênio)	+4
NO_3^- (nitrato)	+5

Fonte: Do autor. (adaptado de Madigan et al., 2012).

Em sistemas convencionais de tratamento, a remoção de nitrogênio ocorre de maneira muito semelhante à demonstrada pela Figura 11, Onde o nitrogênio orgânico através de decomposição e hidrólise é convertido em N-NH_4^+ e biomassa. Em seguida, por meio de consumo de O_2 e alcalinidade, ocorrem processos de nitrificação e nitratação, utilizando-se CO_2 como fonte doadora de carbono, através de bactérias autotróficas aeróbias, principalmente as do gênero *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. Finalizando o processo, ocorre desnitrificação utilizando-se carbono orgânico e produzindo-se alcalinidade, através da atividade de diversas bactérias facultativas em ambiente anóxico, e como produto final do processo existe a formação de N_2 .

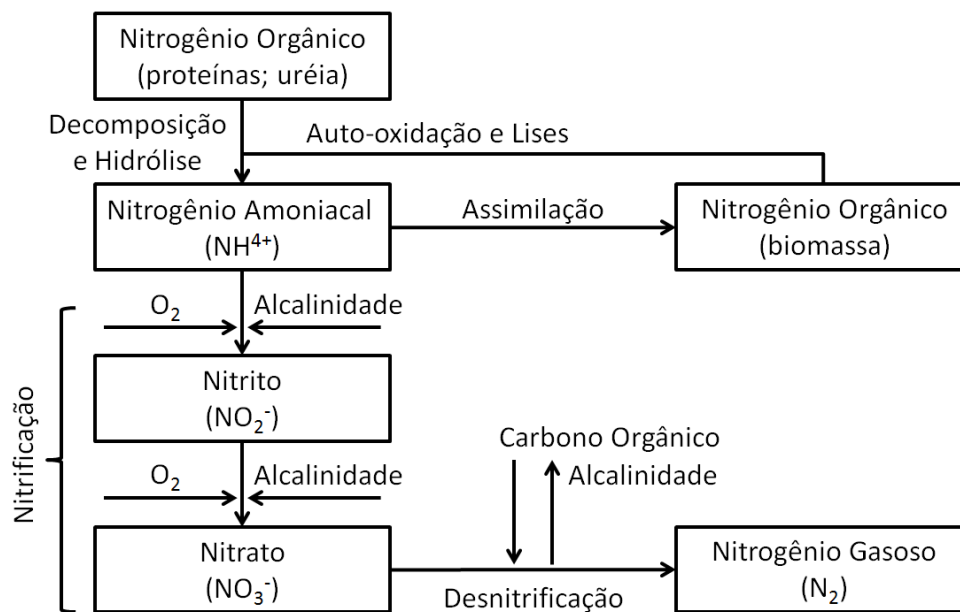


Figura 11 - Transformações do nitrogênio em sistemas de tratamento biológico. Fonte: Do autor. (adaptado de Metcalf e Eddy, 2003).

Estações de tratamento de efluentes designadas para nitrificação e desnitrificação podem remover de 80 a 95% do nitrogênio inorgânico. Por outro lado, a remoção de nitrogênio orgânico é tipicamente muito menos eficiente (PEHLIVANOGLU-MANTAS; SEDLAK, 2006).

O nitrogênio pode ser removido biologicamente através dos processos de nitrificação, seguido de desnitrificação. O primeiro se trata da oxidação biológica de nitrogênio amoniacoal para N-NO_3^- via N-NO_2^- , ao passo que o segundo é a redução do N-NO_3^- formado para N_2 , utilizando matéria orgânica como doador de elétrons (OLIVEIRA NETTO, 2007).

O processo de tratamento secundário avançado, responsável pela remoção biológica de nitrogênio consiste em aplicar tecnologia que permita que consórcios específicos de microrganismos trabalhem em conjunto, de maneira a converter os elementos de maneira mais eficiente, a Tabela 16 apresenta os principais microrganismos presentes nos processos durante o ciclo do nitrogênio.

Tabela 16 - Processos e principais microrganismos no ciclo do nitrogênio.

Processos	Principais Microrganismos
Nitrificação ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$)	
$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$	<i>Nitrosomonas</i>
$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$	<i>Nitrobacter</i>
Desnitrificação ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$)	<i>Bacillus, Paracoccus, Pseudomonas</i>
Fixadores de N_2 ($\text{N}_2 + 8\text{H} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2$)	
Aeróbicos livres	<i>Azotobacter</i>
Anaeróbios livres	<i>Clostridium, Methanobacterium</i> (Arquaea)
Simbióticos	<i>Rhizobium, Bradyrhizobium, Frankia</i>
Amonificação {N(orgânico) \rightarrow NH_4^+}	Diversos microrganismos
Anammox ($\text{NO}_2^- + \text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2$)	<i>Brocadia</i>

Fonte: Do autor. (adaptado de Madigan et al., 2012).

Processos de assimilação e amonificação que ocorrem entre grupos de proteína e N-NH_3 ocorrem tanto em zona óxica quanto em zona anóxica e são produzidas através de reações não redox, onde os microrganismos utilizam estes compostos para manutenção celular e crescimento microbiano.

As reações de redução ocorrem durante processo de desnitrificação em zona anóxica representada pela reação de conversão de N-NO_3^- em N-NO_2^- , e finalmente em N_2 , através da presença principalmente dos microrganismos *Bacillus, Paracoccus* e *Pseudomonas*. Ocorrem também reações de redução quando há processos de fixação de nitrogênio através da conversão de N_2 em N-NH_3 , e na presença de diversos microrganismos fixadores de nitrogênio.

Quando ocorre simultaneamente oxidação de N-NH_3 e redução de N-NO_2^- em ambiente axóxico, é característica de um fenômeno conhecido como ANAMOX (*anaerobic ammonium oxidation*), fenômeno muito desejado atualmente durante processos de nitrificação e desnitrificação simultânea.

E finalizando, ocorre o fenômeno de redução dissimilativa de N-NO_2^- ou N-NO_3^- para N-NH_3 dependendo das condições do meio.

A Figura 12 apresenta o ciclo do nitrogênio em ambiente óxico e anóxico, onde as reações de oxidação ocorrem em ambientes predominantemente aeróbios

com a presença de microrganismos nitrificantes oxidantes de amônia do gênero *Nitrosomonas*, responsáveis pela conversão do N-NH₃ em N-NO₂⁻ e microrganismos nitrificantes oxidantes de nitrito do gênero *Nitrobacter*, responsáveis pela conversão do N-NO₂⁻ em N-NO₃⁻.

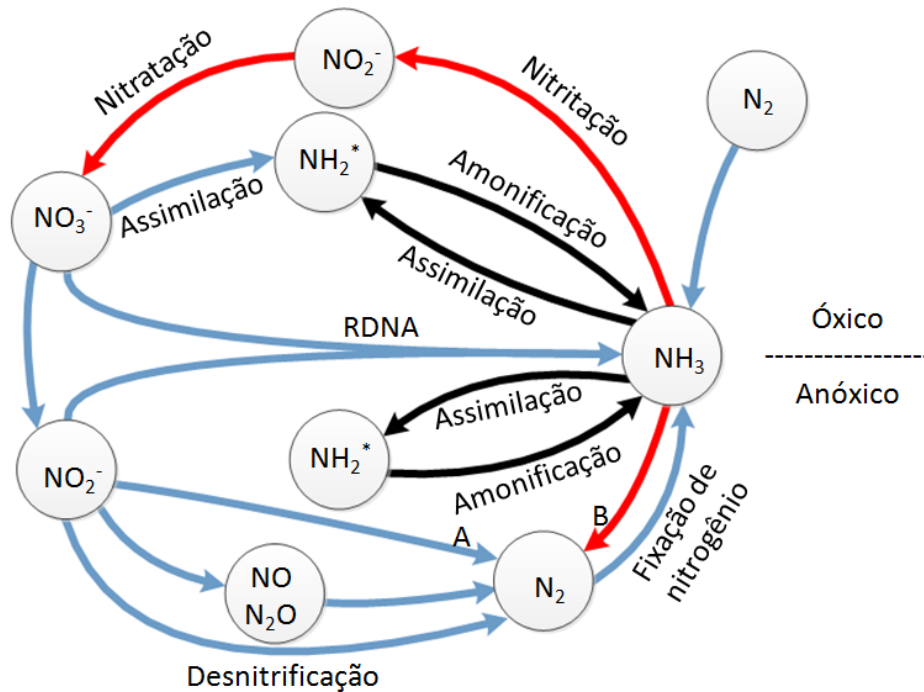


Figura 12 - Ciclo do nitrogênio em ambiente óxido e anóxico: Reações de oxidação são representadas pelas setas vermelhas e as reações de redução são representadas pelas setas azuis. Reações não redox são representadas pelas setas pretas. RDNA, redução dissimilativa de nitrato/nitrito para amônia. Reação A+B = Anammox. * grupos de proteína. Fonte: Do autor. (adaptado de Madigan et al., 2012).

Durante a degradação biológica da matéria, a biomassa ativa é responsável pela conversão dos compostos e, em função da fonte de carbono pode ser dividida em heterotróficas e autotróficas. A saber:

- Biomassa ativa heterotrófica: a fonte de carbono dos organismos heterotróficos é a matéria orgânica carbonácea. A biomassa heterotrófica utiliza a matéria carbonácea rapidamente biodegradável (solúvel). Parte da energia associada a essas moléculas é incorporada à biomassa, enquanto o restante é utilizado para fornecer a energia para a síntese. No tratamento de efluentes, o crescimento da biomassa heterotrófica dá-se em condições aeróbias (utilização de oxigênio como acceptor final de elétrons) ou anóxica (ausência de oxigênio, com utilização de nitrato como acceptor final de

elétrons). As bactérias heterotróficas utilizam o nitrogênio na forma de amônia para síntese (em condições aeróbias e anóxicas) e o nitrogênio na forma de nitrato como aceptor de elétrons (em condições anóxicas) durante a desnitrificação. (von Sperling, 2002);

- b) Biomassa ativa autotrófica: a fonte de carbono dos organismos autotróficos é o gás carbônico. A biomassa autotrófica utiliza a amônia como fonte de energia (são organismos quimioautotróficos, ou seja, que utilizam matéria inorgânica como fonte de energia). Em condições aeróbias, estas bactérias utilizam amônia no processo de nitrificação, em que a mesma é convertida a nitrito e, em seguida, a nitrato. Similarmente aos organismos heterotróficos, o decaimento da biomassa autotrófica gera, além de resíduo inerte, também matéria carbonácea e nitrogenada de degradação lenta. Tais necessitam sofrer posteriormente o processo de hidrólise, para que se convertam a matéria rapidamente biodegradável, a qual pode ser novamente utilizada pela biomassa heterotrófica e autotrófica (von Sperling, 2002).

Recentemente, processos em que a nitrificação e desnitrificação ocorrem simultaneamente tornaram-se o foco de pesquisas, devido a grande eficiência e capacidade na remoção de nitrogênio (HOLMAN; WAREHAM, 2005). A consolidação dos processos de nitrificação e desnitrificação simultâneas oferece o potencial de redução de capital e custos de operação e, ao mesmo tempo, um maior desafio operacional relacionado com o equilíbrio necessário entre os diferentes processos biológicos (COMBINED, p. 77. 2005).

Em sistemas modernos de tratamento de efluentes muitas vezes busca-se sistemas que removam simultaneamente matéria orgânica e nitrogênio, e sabe-se que geralmente estes processos se complementam.

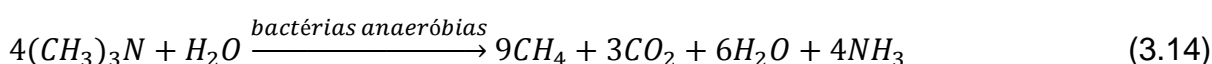
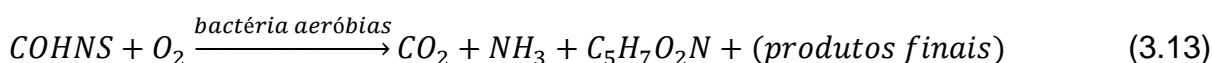
3.7.1 Amonificação

O processo chamado de amonificação ocorre quando nitrogênio amoniacal é produzido durante a decomposição de compostos com nitrogênio orgânico como aminoácidos e nucleotídeos (MADIGAN et al., 2012). Em sistemas biológicos de tratamento de efluentes, o nitrogênio amoniacal é produzido a partir de processos de

amonificação de grupos de proteínas ou redução dissimilativa de N-NO_2^- ou N-NO_3^- , conforme exposto pela Figura 12.

Segundo Metcalf e Eddy (2003) cerca de 60 a 70% da composição do N-NTK de efluentes está na forma de N-NH_4^+ , que por sua vez é rapidamente disponível para síntese de microrganismos e nitrificação.

O nitrogênio amoniacal é produzido tanto de forma aeróbia quanto anaeróbia e as principais rotas são representadas pela Equação 3.13 e Equação 3.14.



Katipoglu-Yazan et al. (2012) estudou a magnitude relativa da hidrólise e amonificação através de análise separada de liberação de amônia e os mecanismos de nitrificação. Os resultados indicaram que amonificação não seria limitante da velocidade de nitrificação para esgotos sanitários.

Embora seja utilizado nitrogênio amoniacal no processo de crescimento microbiano, a remoção de nitrogênio do meio tem pouca contribuição, pois grande parte da remoção está dependente dos processos de nitrificação e desnitrificação (PONTES, 2009).

3.7.2 Nitrificação

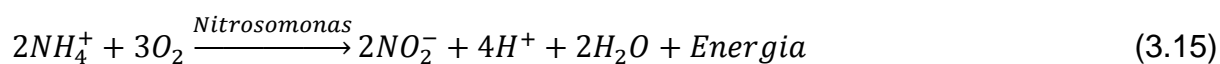
Os microrganismos envolvidos no processo de nitrificação são autótrofos quimioossintetizantes (ou quimioautotróficos), para os quais o CO_2 é a principal fonte de carbono e a energia é obtida através da oxidação de um substrato inorgânico, como a amônia, a formas mineralizadas (VON SPERLING, 2002).

A etapa de nitrificação consiste na oxidação do N-NH_4^+ a N-NO_3^- , via N-NO_2^- , utilizando oxigênio molecular como acceptor final de elétrons (ARAÚJO JR., 2006).

Segundo von Sperling (1997), o nitrogênio orgânico presente em esgoto não sofre nitrificação diretamente, sendo inicialmente convertido em amônia, resultando na sua subsequente nitrificação. Desta forma, considera-se que o nitrogênio orgânico e o amoniacal sejam passíveis de gerarem consumo de oxigênio no

processo de nitrificação e para cada grama de N-NTK_{afluente}, consome-se 4,57 g de O₂ para a conversão a N-NO₃⁻.

O processo de nitrificação segue as estequiometrias representadas nas Equações 3.14 e 3.15, por meio da atividade dos gêneros de bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. A Equação 3.15 representa a etapa de nitritação e a Equação 3.16 representa a etapa de nitratação.



A Equação 3.17 representa a reação global do processo de nitrificação.



A demanda por oxigênio e o consumo de alcalinidade são os fatores mais importantes para a nitrificação, sendo que pH, concentração de nitrogênio e temperatura, também podem influenciar significativamente nesta etapa (PONTES, 2009).

Metcalf e Eddy (2003) consideram que processos de lodo ativado possuem capacidade de nitrificar e que dependem da relação (DBO₅:NTK). Em valores da relação superiores a 5 classifica-se o processo como combinado de oxidação de carbono e nitrificação, ao passo que, quando valores desta relação são inferiores a 3, caracteriza-se o processo como estritamente de nitrificação.

Haseborg et al. (2010) realizaram estudos em reator de leito fixo avaliando o efeito de diferentes concentrações de N-NO₂⁻ e N-NH₄⁺ na alimentação. Eles observaram que altas concentrações de N-NO₂⁻ (5-10 mg.L⁻¹) favoreceram o crescimento de *Nitrobacter*, enquanto o gênero *Nitrospira* reduziram significativamente (ambas participam da nitratação). Durante alta concentração de N-NH₄⁺ (60-80 mg.L⁻¹) um grande aumento de população de bactérias oxidantes de amônia (*Nitrosomonas*) foi observado.

Estudos realizados por Ohashi et al. (1995) verificou a relação entre a razão C:N do substrato na estrutura dos biofilmes compostos por bactérias nitrificantes e

bactérias aeróbias heterotróficas. No início aplicou cargas de substrato com 4,8 Kg DQO.m⁻³.dia⁻¹, a razão 1,5. Seguiu-se o experimento diminuindo o carregamento orgânico e sempre realizando retrolavagem com o objetivo de remover microrganismos mais externos, sendo principalmente removidos os heterotróficos. Constatou-se que o processo de nitrificação se reestabelece quando as condições são favoráveis, pois os microrganismos responsáveis pela nitrificação encontram-se estáveis no interior do biofilme.

Satoh et al. (2000) realizou um estudo aplicando inicialmente a razão (C:N = 0) avaliando a competição entre bactérias aeróbias heterotróficas e bactérias nitrificantes oxidantes de amônia. Conforme aumentava a relação C:N notou que houve crescimento da atividade das heterotróficas na superfície, enquanto no interior a taxa de atividade oxidante de amônia manteve-se constante. Este experimento demonstra que o aumento da relação C:N diminui a atividade das bactérias nitrificantes, assim como sua população restringe-se ao interior do biofilme.

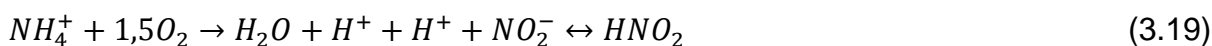
3.7.2.1 Fatores que inibem a nitrificação

Existe um equilíbrio iônico na solução aquosa, onde o N-amoniaco está em solução nas formas de íon amônio (N-NH₄⁺) e amônia não ionizada (N-NH₃), representado pela Equação 3.18.



O equilíbrio entre N-NH₄⁺ e N-NH₃ é afetado pelo pH e quanto mais elevado seu valor, maior a concentração de N-NH₃.

Quando ocorre oxidação do N-NH₄⁺ há liberação de íon H⁺, podendo diminuir o pH, se não houver tamponamento do meio. Desta forma, o N-NO₂⁻ formado existirá em equilíbrio com ácido nitroso, e mais uma vez, se ocorrer de cair o pH, a concentração de NHO₂ livre também aumentará, ocasionando inibição das bactérias oxidantes de nitrito, diminuindo o processo de nitratação. A Equação 3.19 representa esta reação:



A partir das Equações 3.18 e 3.19, Anthonisen, Loehr e Prakasam (1976) construíram o gráfico de tolerância da nitrificação, mostrado na Figura 13.

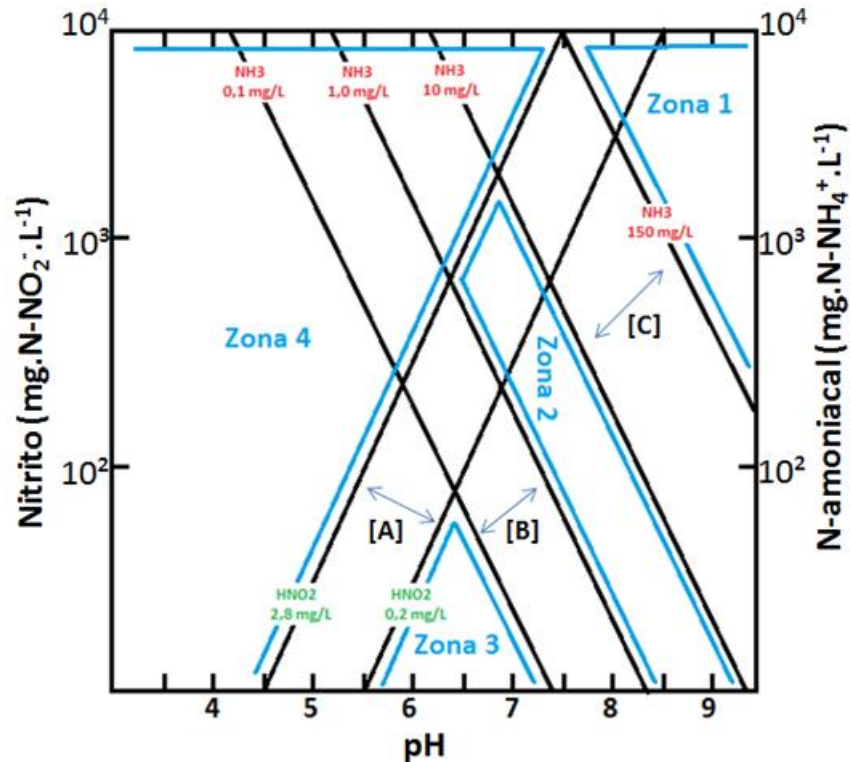


Figura 13 - Relação de concentração de compostos nitrogenados em função do pH.
Fonte: Do autor. (adaptado de lamamoto, 2006).

A Figura 13 representa as zonas 1, 2, 3 e 4, além das regiões entre zonas, representadas pelas letras [A], [B] e [C].

A região [A] está compreendida entre os valores (0,2 e 2,8) mg.L^{-1} de HNO_2 , a região [B] está compreendida entre os valores (0,1 e 1,0) mg.L^{-1} de NH_3 enquanto a região [C] está compreendida entre os valores (10 e 150) mg.L^{-1} de NH_3 .

A Zona 1 está compreendida em região onde há concentração de NH_3 superior a 150 mg.L^{-1} , zona e que ocorre inibição total de nitrificação, pois tanto as bactérias oxidantes de amônia quanto as oxidantes de nitrito são inibidas (IAMAMOTO, 2006).

A Zona 2 está compreendida em região onde os valores de NH_3 estão entre (1 e 10) mg.L^{-1} e em valores de HNO_2 inferiores a $2,8 \text{ mg.L}^{-1}$. Neste caso, ocorre inibição apenas da nitratação (bactérias oxidantes de nitrito) por efeito de NH_3 , não havendo efeito da inibição por HNO_2 tanto para as *Nitrosomonas* quanto *Nitrobacter* (IAMAMOTO, 2006).

Se o processo ocorre na Zona 4, tanto a nitrificação quanto a nitratação são inibidas por HNO_2 . A condição ideal para que ocorra nitrificação está compreendida na Zona 3, onde se encontram valores de HNO_2 inferiores a $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ e NH_3 inferiores a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Nesta região há máxima velocidade de reação tanto para nitrificação quanto para nitratação (IAMAMOTO, 2006).

A inibição de *Nitrobacter* por amônia livre (N-NH_3) pode ocorrer em concentrações de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Já a inibição para *Nitrosomonas*, a concentração inicial de amônia livre que promove a inibição pode estar no intervalo entre 10 e 150 mg.L^{-1} (ANTHONISEN; LOEHR e PRAKASAM, 1976), ou segundo Ford e Churchwell (1980), este valor pode ser acima de 30 mg.L^{-1} de N-NH_3 .

Estudo realizado por Bovendeur et al. (1990) em reator de leito-fixado aplicado em aquicultura com recirculação de efluente avaliou o efeito da eliminação da matéria orgânica na cinética da nitrificação. Constatou-se que $0,015 \text{ g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ de N-NH_4^+ são nitrificados para cada $\text{g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ de DQO removida, sendo aplicado taxa de carregamento hidráulico entre $150\text{-}200 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$, taxa de carregamento orgânico de $5 \text{ g DQO.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$, taxa de carregamento de nitrogênio de $0,6 \text{ g N-NH}_4^+.\text{m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$, oxigênio dissolvido de 7 g.m^{-3} , temperatura da água de $25\pm 1^\circ\text{C}$ e pH de 7,0-7,5.

Surmacz-Górska, Cichon e Miksch (1997) constataram o acúmulo de nitrito sem que fosse identificada a inibição do processo de nitrificação, para concentrações de amônia livre entre 1 e 6 mg.L^{-1} , em um sistema de lodos ativados em escala de bancada, alimentado com substrato sintético e pH próximo a 8. Desta forma identificaram o processo de nitrificação curta através da inibição das bactérias oxidantes de nitrito (*Nitrobacter*), demonstrando que ela é inibida pela concentração de amônia livre.

Estudos realizados por Zhu & Chen (2001), em que foi avaliado o efeito da inibição por excesso de matéria orgânica no processo de nitrificação, os autores demonstraram que uma relação C:N entre 1 e 2 reduz em aproximadamente 70% a remoção de nitrogênio amoniacal quando comparado com a relação (C:N = 0) em níveis similares de nitrogênio. Isto se explica porque bactérias aeróbias heterotróficas possuem taxa máxima de crescimento de cinco vezes e rendimento de duas a três vezes quando comparadas às bactérias autotróficas nitrificantes (GRADY; LIM, 1980).

3.7.3 Desnitrificação

Em condições anóxicas (ausência de oxigênio e presença de nitrato), os nitratos são utilizados por microrganismos heterotróficos como acceptor de elétron, em substituição ao oxigênio (VON SPERLING, 2002).

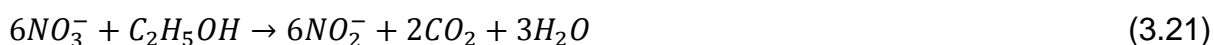
A transformação biológica de compostos resultantes da oxidação de nitrogênio (principalmente $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$) em substâncias mais reduzidas como óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N_2O) e nitrogênio gasoso (N_2) é denominada desnitrificação. Nos sistemas convencionais de tratamento de efluentes, esse processo é realizado por bactérias heterotróficas facultativas (ARAÚJO JR., 2006).

A desnitrificação segue a estequiometria representada pela Equação 3.20.



A desnitrificação pode ocorrer através da reação de diversos microrganismos heterotróficos facultativos, não exigindo bactérias específicas, como no processo de nitrificação. Via de regra, segundo Barnes e Bliss (1983), o nitrato é reduzido a nitrito, que posteriormente é convertido em nitrogênio gasoso, ocorrendo a uma temperatura ótima entre 35 a 50°C e pH entre 6,5 e 8,0 (SURAMPALLI et al., 1997).

A Equação 3.21 representa a redução de nitrato utilizando etanol como doador de elétrons, e a Equação 3.22 representa a redução de nitrito com a mesma fonte de carbono (KOTLAR et al., 1996).



Surmacz-Górska et al. (1997) afirmaram que a chamada desnitrificação via curta, ou remoção via nitrito, ocorre quando o nitrogênio afluyente é oxidado a nitrito em ambiente aeróbio, seguido de ambiente anóxico reduzindo-se a nitrogênio gasoso, dispensando a fase redução do nitrato. Desta forma, há economia tanto de oxigênio quanto de matéria orgânica para remoção de nitrogênio total, quando comparado com remoção via nitrato.

O acúmulo de nitrito era considerado um efeito indesejado pela toxicidade em ambientes aquáticos, no entanto, o que era visto como problema passou a ser

considerado desejável pelo ponto de vista econômico a partir da década de 70, com estudos que surgiram sobre a remoção de nitrogênio via nitrito (POLANCO; VILLAVERDE; GARCIA, 1996).

3.7.3.1 Fatores que inibem a desnitrificação

A desnitrificação é reduzida quando existe a rota de desnitrificação via nitrato ao invés da desnitrificação via curta, ou via nitrito. Segundo Turk e Mavinic (1989), a velocidade da reação via nitrito chega a ser superior a 60% quando comparada com a velocidade de desnitrificação via nitrato, podendo chegar a ser de até 3 a 5 vezes mais rápida (GEE; KIM, 2004).

Deve haver uma relação mínima C:N que possibilite a desnitrificação. Enquanto Katsogiannis, Kornaros e Lyberatos (2003), utilizando reator de bancada alimentado com substrato sintético (acetato como fonte de carbono) com razão C:N = 3 para a desnitrificação via nitrito, houve uma razão DQO:N de 4,5 através da desnitrificação via nitrato (AESOY et al. 1998). Estes dados demonstram economia de matéria orgânica quando comparados desnitrificação via nitrito em relação à desnitrificação via nitrato.

Outro fator que reduz a desnitrificação é a elevada concentração de O_2 no meio e elevado potencial de oxirredução (ORP). Afinal, quando há elevado potencial de oxirredução, há uma tendência do meio apresentar características de processo aeróbio, onde existe preferencialmente atividade de bactérias aeróbias heterotróficas, que utilizam O_2 como aceptor final de elétrons (HENZE, et al., 2008).

Sendo assim, deve-se buscar uma concentração de O_2 no meio que favoreça tanto nitrificação quanto desnitrificação, estimulando que ocorra a mínima concentração de $N-NO_3^-$, pois o mesmo ocorre em concentrações elevadas de O_2 no meio. A Figura 15 da Seção 3.8 demonstrará mais claramente a relação de O_2 com os compostos nitrogenados $N-NH_4^+$, $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$.

3.7.4 Processos avançados de remoção biológica de nitrogênio

Na última década, tem tido grande avanço e existe preferência ao uso de processos biológicos ao uso de métodos físico-químicos. Por exemplo, remoção biológica de nutriente (RBN) é considerada atualmente o método preferido para

remoção de nutrientes. Seus processos envolvem modificações em sistemas de tratamento biológicos em que os microrganismos destes sistemas podem converter mais eficientemente N-NO_2^- em N_2 (BURTON, 2012).

Schmidt et al. (2003) elaboraram um diagrama de fluxos com os principais processos que vem sendo aplicados e ganharam importância nos últimos anos com o objetivo de remoção biológica de nitrogênio, conforme representado na Figura 14.

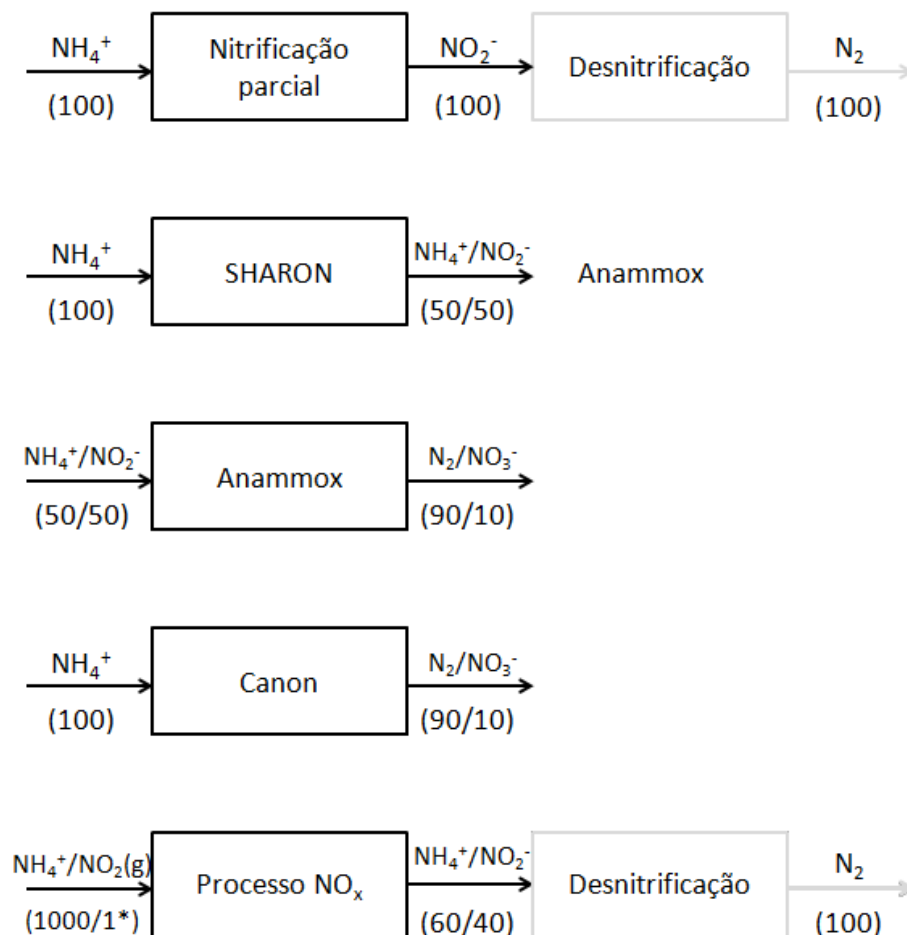


Figura 14 - Diagrama de fluxos em processos avançados de remoção de nitrogênio. (<número> composição N- em % (valor idealizado), (g) gás, *na presença de oxigênio suplementado a NO_2 agindo como sinal regulatório (não como substrato).

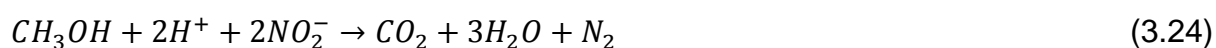
Fonte: Do autor. (adaptado de Schmidt et al., 2003).

3.7.4.1 Processo de nitrificação parcial

O processo de nitrificação parcial consiste na oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito (nitritaço) sem a formação de nitrato (nitrataço). Possui a seguinte reação simplificada, representada pela Equação 3.23.



Pode-se combinar a nitrificação parcial com a desnitrificação via curta através da remoção do nitrogênio com a desnitrificação heterotrófica utilizando nitrito como acceptor final de elétrons. Equacionando-se a reação simplificada de desnitrificação via nitrito e utilizando metanol (CH₃OH) como fonte de carbono têm-se a Equação 3.24:



Como representado nas Equações 3.22 e 3.23 acima, para cada mol de N-NH₄⁺ removido, apenas 1,5 mol de O₂ e 0,5 mol de metanol são consumidos. Para que haja o sucesso do processo de nitrificação parcial deve-se buscar maneiras de favorecer o processo de nitritação e desfavorecer o processo de nitratação.

3.7.4.2 Processo SHARON

O processo SHARON (*single-reactor high-activity ammonia removal over nitrite*) foi desenvolvido na Universidade de Tecnologia Delft, Holanda, com o objetivo de remover nitrogênio biologicamente através de ciclos provenientes de digestão anaeróbia de sólidos (HELLINGA et al., 1998).

O método consiste em promover a desnitrificação convencional combinada com a nitrificação parcial, ou seja, estimula-se a oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito (nitritação) sem a posterior oxidação do nitrito a nitrato (nitratação). Segundo Madigan et al. (2012) as bactérias responsáveis pela oxidação da amônia presente em águas são principalmente do gênero *Nitrosomonas*, enquanto que as bactérias responsáveis pela oxidação do nitrito são do gênero *Nitrobacter*.

O substrato utilizado para oxidação é a amônia livre (N-NH₃) e não o íon amônio (N-NH₄⁺), pois a enzima oxidante de N-amoniacal está localizada na membrana citoplasmática, que é altamente permeável apenas ao N-NH₃.

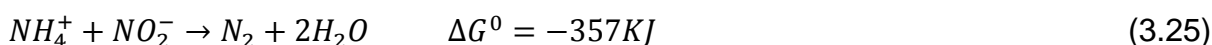
O processo SHARON é favorecido através de um *washing out* das bactérias que oxidam nitrito, que crescem mais lentamente que as oxidantes de amônia sob condições de elevada temperatura e pH próximo ao neutro. Um estudo realizado por

van Hulle et al. (2007) constatou que o pH entre 6,5 e 8,0 e temperatura no intervalo entre 35 e 45°C foram determinantes para que ocorresse a máxima atividade da biomassa produtora de nitrito.

Schmidt et al. (2003) demonstraram que a nitrificação parcial pode ser atingida aplicando-se baixas concentrações de oxigênio dissolvido ($<0,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e excesso de N-NH_4^+ , pois as oxidadoras de nitrito são incapazes de crescer e o nitrito se torna um produto final estável. Embora não se conheça os mecanismos que evidenciem as hipóteses, acredita-se que a nitratação é inibida pela amônia, baixa afinidade pelo oxigênio ou até mesmo o nitrito são considerados fatores importantes.

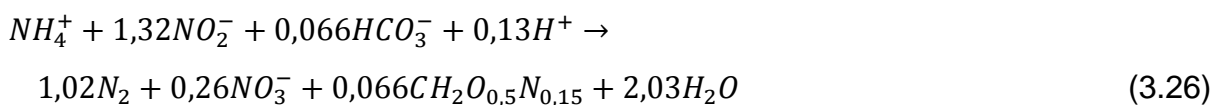
3.7.4.3 Processo ANAMMOX

O processo ANAMMOX (*anaerobic ammonium oxidation*) é caracterizado pela desnitrificação do nitrito utilizando o íon amônio como doador final de elétrons. Abaixo está representada a reação simplificada, através da Equação 3.25:



Segundo Madigan et al. (2012) o processo ANAMMOX caracteriza-se pela oxidação do NH_3 através de uma reação anóxica onde o NO_2^- apresenta-se como acceptor final de elétrons dando origem ao N_2 . Os primeiros microrganismos ANAMMOX descobertos foram da espécie *Brocadia anammoxidans*. Além das *Brocadia*, vários gêneros de bactérias são conhecidos, incluindo *Kuenenia*, *Anammoxoglobus*, *Jettenia* e *Scalindua*.

Schmidt et al. (2002) sugerem a Equação 3.26, a partir da consideração que a biomassa anaeróbia oxidadora de íon amônio possa ser representada pela fórmula empírica $\text{CH}_2\text{O}_{0,5}\text{N}_{0,15}$.



Como pode ser visto pela equação 3.25, o principal produto da oxidação anaeróbia do íon amônio é o nitrogênio gasoso. No entanto cerca de 10% do nitrogênio afluyente é convertido a nitrato.

Para o sucesso do processo ANAMMOX é fundamental uma etapa de nitrificação a montante, preferencialmente um processo de nitrificação parcial. Neste sentido, muitos trabalhos vêm sendo aplicados combinando-se processos SHARON seguidos de ANAMMOX.

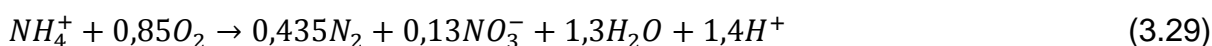
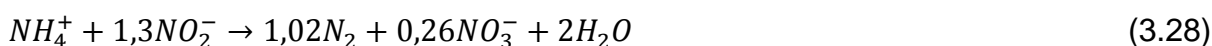
3.7.4.4 Processo CANON

O processo CANON (*completely autotrophic nitrogen removal over nitrite*) vem sendo amplamente utilizado e consiste na combinação dos processos de nitrificação parcial e oxidação anaeróbia do nitrogênio amoniacal (ANAMMOX) em um único reator. O processo ANAMMOX tem sido considerado um processo autotrófico eficiente de remoção de nitrogênio, representando uma economia de 90% de custos operacionais quando comparado com métodos convencionais de nitrificação-desnitrificação (JETTEN et al., 2001).

Ao mesmo tempo, a aplicação de ANAMMOX com nitrificação parcial em um mesmo reator (CANON) vem sendo aplicada. Em geral, bactérias ANAMMOX coexistem com bactérias desnitrificantes heterotróficas no mesmo reator e também podem crescer em conjunto (ZHANG et al., 2012).

O processo CANON se baseia na premissa de que sob condições limitantes de oxigênio, uma cultura conjunta de bactérias aeróbias e anóxicas oxidadoras de amônia pode se estabelecer. Enquanto as bactérias nitrificantes oxidam a amônia a nitrito e consomem oxigênio, criam um ambiente anóxico para que o processo ANAMMOX utilize o nitrito como aceptor final de elétrons (SCHMIDT et al., 2003; ZHANG et al., 2012).

As reações estequiométricas do processo CANON são representadas abaixo, sendo nitrificação parcial (Equações 3.27), ANAMMOX (Equação 3.28) e reação global (Equação 3.29), respectivamente:



É um processo promissor, pois não há necessidade de aplicar fonte externa de carbono e o consumo de oxigênio é cerca de 65% menor que nos processos

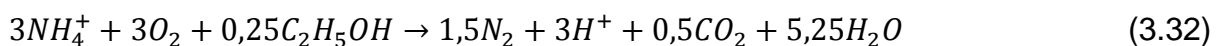
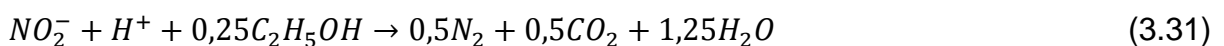
convencionais de remoção de nitrogênio. É muito recomendável em processos com elevada concentração de nitrogênio amoniacal e baixa concentração de matéria orgânica.

Embora seja um processo consideravelmente removedor de nitrogênio total (N_t), ainda assim, existe formação de nitrato (NO_3^-) residual.

3.7.4.5 Processo NO_x

A aplicação de óxidos de nitrogênio oferece uma nova possibilidade para o tratamento de águas residuárias, pois possibilita o controle e a estimulação da atividade desnitrificante das bactérias similares ao gênero *Nitrosomonas*. As bactérias promovem processos de nitrificação e desnitrificação simultaneamente em ambiente completamente aeróbio, com a presença de NO_x , tendo como principal produto final o N_2 .

As seguintes reações estequiométricas, apresentadas por Schmidt et al. (2003), são apresentadas abaixo, sendo nitrificação (Equação 3.30), desnitrificação (Equação 3.31) e reação global (Equação 3.32), respectivamente:



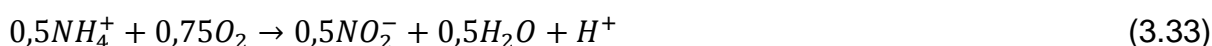
Segundo Schmidt et al. (2003) a dosagem de NO_x ($NO:NO_2$) com o objetivo de indução da atividade desnitrificante pelas oxidadoras de amônia deve ser mantida entre a razão de 0,2 a 1,0 g de NO_2 por Kg de NH_4^+ .

3.7.4.6 Processo OLAND

O processo OLAND (*oxygen-limited autotrophic nitrification denitrification*) consiste na remoção direta de nitrogênio em condições limites de oxigenação por meio da ação nitrificante e desnitrificante das bactérias do gênero *Nitrosomonas*. Este processo autotrófico consome 63% menos oxigênio e 100% menos fonte

externa de carbono quando comparado a métodos convencionais de nitrificação-desnitrificação (Verstraete; Philips, 1998).

Devido à escassez de O_2 a nitrificação ocorre até nitrito, sendo o nitrito o aceptor final de elétrons e reduzido a N_2 , oxidando o restante de nitrogênio amoniacal (Kuai; Verstraete, 1998). O processo segue a estequiometria seguinte, sendo nitrificação (Equação 3.33), desnitrificação (Equação 3.34) e reação global (3.35), respectivamente:



Por ser um processo autotrófico não há necessidade de fonte externa de carbono. No entanto, o controle de concentrações muito baixas de oxigênio dissolvido é o fator limitante para o sucesso, pois se exige a necessidade de manter o valor exato para favorecer a nitrificação parcial e desnitrificação.

3.8 POTENCIAL DE OXIRREDUÇÃO, OD, TEMPERATURA e pH

Para avaliação de etapas de atividades anaeróbias, anóxicas e aeróbias, diversos autores utilizam parâmetros como potencial de oxirredução (ORP), oxigênio dissolvido, temperatura e pH.

Durante atividades microbianas ocorrem reações de oxidação e redução, dependendo do estado de oxidação-redução do ambiente. O potencial redox ou potencial oxidação-redução (ORP) é a representação da proporção de componentes oxidados para componentes reduzidos. Sendo assim, valores positivos de ORP representam reações que existe favorecimento à oxidação, enquanto valores negativos de ORP representam o favorecimento da redução.

Segundo Hao e Huang (1996), a anaerobiose exerce efeito negativo nas características do lodo e a exposição excessiva da cultura microbiana à anaerobiose pode mudá-la de desnitrificante verdadeira para anaeróbia facultativa, havendo casos em que a estratégia provocou o acúmulo de nitrito no sistema.

Madigan et al. (2012) apresentaram a faixa de potencial redox, que representa uma maneira conveniente de visualizar reações em sistemas biológicos.

A Tabela 17 apresenta a faixa de potencial de redução para reações redox de várias reações que ocorrem em sistemas de tratamento, nos quais os mais negativos ORP representam as substâncias com maior potencial de doadores de elétrons (redutores). Em contrapartida, os elementos com ORP mais positivos, são os elementos com maior potencial de receptores de elétrons (oxidantes).

Tabela 17 - Potencial de oxirredução das meias reações.

<i>Dupla Redox</i>	<i>ORP(V)</i>	<i>Dupla Redox</i>	<i>ORP(V)</i>
$\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-$	-0,52	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,02
$\text{CO}_2/\text{glicose}$	-0,43	Furamato/Sucinato	+0,03
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	-0,42	Citocrome $b_{\text{ox/red}}$	+0,03
$\text{CO}_2/\text{metanol}$	-0,38	Ubiquinone $_{\text{ox/red}}$	+0,11
NAD^+/NADH	-0,32	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,20
$\text{CO}_2/\text{Acetato}$	-0,28	Citocrome $c_{\text{ox/red}}$	+0,25
$\text{S}^0/\text{H}_2\text{S}$	-0,28	Citocrome $a_{\text{ox/red}}$	+0,39
CO_2/CH_4	-0,24	$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	+0,42
FAD/FADH	-0,22	$\text{NO}_3^-/0,5.\text{N}_2$	+0,74
Piruvato/Lactato	-0,19	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (pH=2)	+0,76
$\text{SO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{S}$	-0,17	$0,5.\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	+0,82

Fonte: Do autor. (adaptado de Madigan et al., 2012).

A Figura 15 apresenta um gráfico construído por Henze et al. (2008), onde estabelece relação entre NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^- com a concentração de O_2 em sistemas com biofilme.

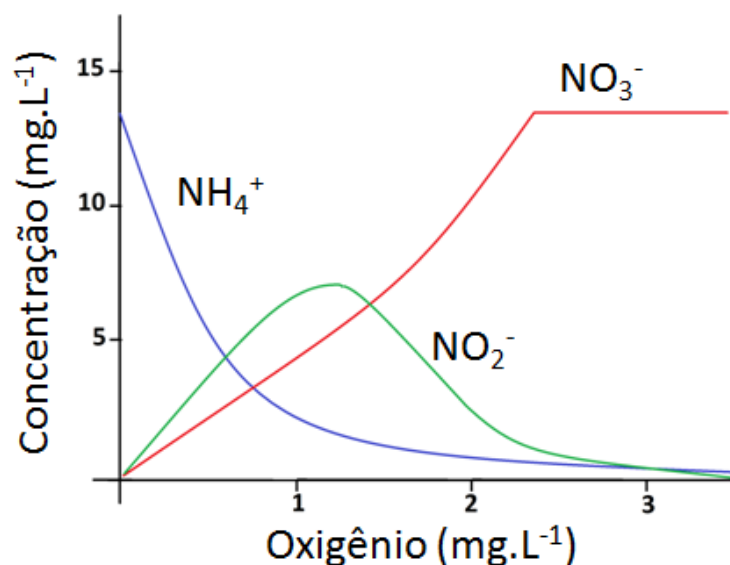


Figura 15 - Efeito da concentração de oxigênio na concentração de compostos nitrogenados em sistemas com biofilme.

Fonte: Do autor. (adaptado de Henze et al., 2008).

Conforme apresentado na Figura 15, nota-se que quando existe baixa concentração de O_2 , o meio predomina-se como anaeróbio e há máxima concentração de $N-NH_4^+$. Conforme aumenta a concentração de O_2 , há um aumento de $N-NO_2^-$ até chegar um ponto que todo ele é convertido em $N-NO_3^-$. A partir deste momento, é muito pouco provável que ocorra desnitrificação, pois sempre haverá utilização de O_2 em detrimento do $N-NO_3^-$. A Figura 15 demonstra que para haver o favorecimento do processo de desnitrificação em sistemas com biofilme, deve-se estimular a concentração de O_2 em aproximadamente $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$.

Segundo von Sperling (2002), a taxa de crescimento máxima dos organismos nitrificantes é significativamente afetada pela temperatura, e para cada acréscimo de aproximadamente 7°C temperatura, a taxa de crescimento dobra e, inversamente, cada queda de 7°C implica em redução na taxa de crescimento à metade, isto constata que valores elevados de temperatura em país tropical favorece processos de nitrificação.

O pH deve manter-se próximo a neutralidade, pois se favorece a atividade das arqueias metanogênicas, mantendo-se elevadas as eficiências das etapas de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (CHERNICHARO, 2007). Além disso, evita-se inibição da etapa de nitrificação causada pela presença de HNO_2 , que ocorre quando o pH está abaixo de 5,5, e inibição causada por NH_3 , que ocorre quando o pH é superior a 7,5 (IAMAMOTO, 2006).

A avaliação destes parâmetros juntamente com o processo de nitrificação e desnitrificação tem ganhado cada vez mais importância, pois se economiza em aeração durante a nitrificação e otimiza-se a matéria orgânica necessária durante a desnitrificação.

3.9 TRATAMENTO ANAERÓBIO-AERÓBIO E BIORREACTORES DE LEITO-FIXO

Para atingir a máxima eficiência em biorreatores anaeróbio-aeróbios busca-se aplicar operações que estimulem a remoção de matéria orgânica nos compartimentos anaeróbios de maneira a favorecer os processos de nitrificação e desnitrificação simultânea nas etapas seguintes. Deve-se seguir um fluxo de operação que evite a etapa representada pela letra (b) da Figura 16 (aeróbia heterotrófica). Conseqüentemente, deve-se buscar uma configuração que siga o

fluxo de operação segue da letra (a) (anaeróbia heterotrófica) para a letra (c) (aeróbia autotrófica).

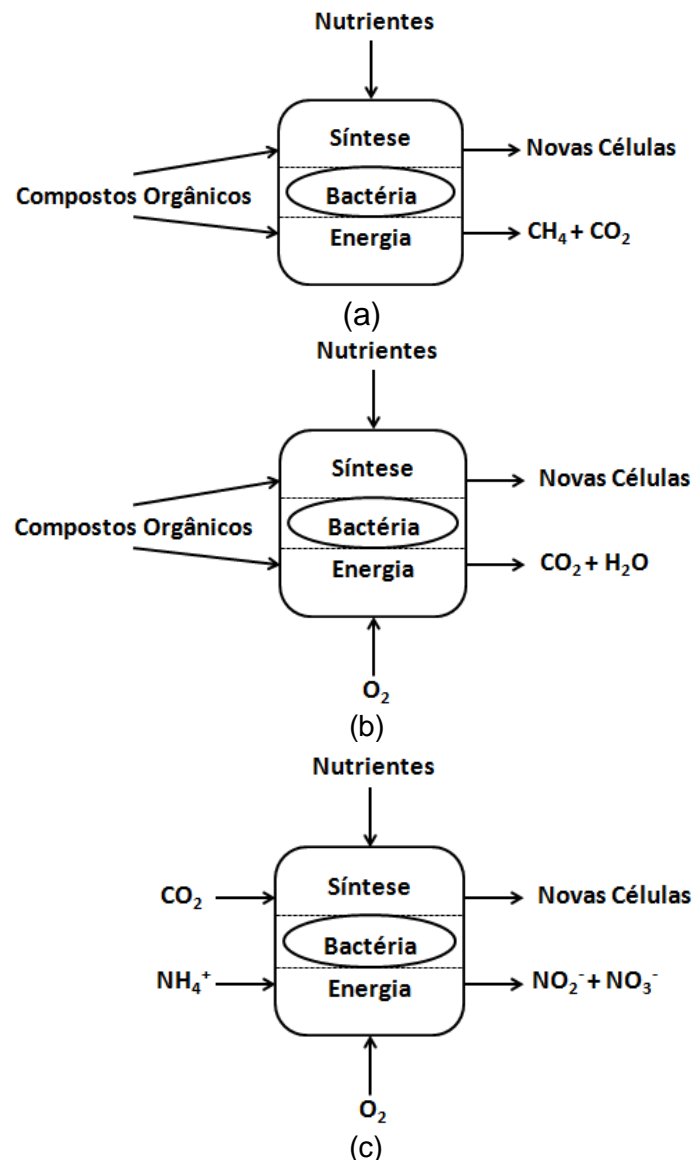


Figura 16 - Metabolismo das bactérias: (a) anaeróbia heterotrófica; (b) aeróbia heterotrófica; (c) aeróbia autotrófica.

Fonte: Do autor. (adaptado de Metcalf e Eddy, 2003).

Tratamento anaeróbio-aeróbio tem ganhado cada vez mais relevância científica, principalmente pelo fato de apresentar algumas vantagens, como listadas a seguintes:

- Os decantadores primários, adensadores de lodo e digestores anaeróbios podem ser substituídos por reatores UASB. Nessa configuração, os reatores UASB passam a cumprir, além da função precípua de tratamento dos

esgotos, também as funções de digestão e adensamento do lodo aeróbio, sem a necessidade de qualquer volume adicional (CHERNICHARO, 2007);

- b) Pelo fato do reator UASB apresentar eficiência de remoção de DBO cerca do dobro dos decantadores primários, o volume dos reatores biológicos aeróbios, pós reator UASB, poderá ser reduzido para cerca de metade do volume dos tanques ou reatores das ETEs convencionais. Os decantadores secundários, por receberem um afluente com menor concentração de sólidos em suspensão, podem sofrer uma redução de área superficial (CHERNICHARO, 2007);
- c) Para o caso de sistemas de lodos ativados, o consumo de energia para aeração será reduzido para cerca de 45 a 55% daquele verificado para uma ETE convencional, quando não se tem nitrificação e, para cerca de 65 a 70%, quando se tem nitrificação quase total (CHERNICHARO, 2007);
- d) O custo de implantação da ETE com reator UASB seguido de tratamento biológico aeróbio será, no máximo, 80% daquele de uma ETE convencional. Adicionalmente, o custo operacional devido à maior simplicidade e menor consumo de energia do sistema combinado, representa ainda, uma importante vantagem adicional (CHERNICHARO, 2007).

Biorreatores combinados anaeróbio-aeróbios de leito fixo têm sido amplamente utilizados para tratamento de efluentes com objetivos de remoção de matéria orgânica e nutrientes. No entanto, os processos de nitrificação e desnitrificação devem ter um cuidado especial, pois são etapas limitantes dos processos (METCALF; EDDY, 2003).

A imobilização da biomassa em biorreatores é de suma importância para evitar sua flotação, impedindo assim que se perca com o efluente. Desta forma, aumenta o tempo de permanência desses organismos e torna possível a obtenção de uma maior concentração de microrganismos. Essa técnica influencia diretamente a eficiência e a estabilidade do biorreator (FUZATTO et al., 2007; OLIVEIRA NETTO, 2007).

Hamoda, Zeidan e Al-Haddad (1996) realizaram um estudo sobre a cinética da nitrificação biológica em um reator de leito fixo, onde se aplicava efluente sintético à temperatura de 20°C. As características de entrada foram: DQO (0,057-1,8 g DQO.L⁻¹), N-NH₃ (0,0152-0,48 g N-NH₃.L⁻¹) e taxa de carregamento hidráulica

entre 0,028-0,112 $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$. Foram observadas altas eficiências de nitrificação, mesmo com grande carregamento mássico, provavelmente devido à relação C:N ser relativamente baixa (~3,6).

Rodríguez (2006) avaliou o desempenho de filtro biológico aeróbio-anóxico para remoção de nitrogênio de efluente de reatores UASB, onde foi aplicada taxa de carregamento hidráulica média de $5,6 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ e taxa de carregamento orgânica média de $0,26 \text{ Kg DQO}.\text{m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$. A nitrificação ocorreu de forma eficiente, obtendo-se 60-74% de conversão de N-amoniaco, onde o efluente apresentou, em média, concentração inferior a 10 mg.L^{-1} . A concentração de nitrato no efluente também não excedeu 10 mg.L^{-1} .

Araújo Jr. (2006) empregou um sistema combinado para o tratamento do efluente de uma indústria produtora de lisina operando somente o módulo anaeróbio e com TDH de 21 horas. A eficiência média na remoção de matéria orgânica foi de 70%. Já com a adição do compartimento aeróbio, a remoção média da DQO atingiu 97%. Em relação à remoção de nitrogênio, as eficiências médias de remoção de N-N_t , N-NTK e N-NH_4^+ foram equivalentes a 61, 66 e 94%, respectivamente. Posteriormente, com o emprego de recirculação interna do efluente tratado para o módulo aeróbio e TDH de 35 horas, o biorreator apresentou eficiência na remoção de DQO igual 97%. As eficiências médias de remoção de N-N_t e N-NTK foram de 77 e 94%, respectivamente.

Oliveira Netto (2007) utilizou um biorreator anaeróbio-aeróbio de leito fixo com recirculação da fase líquida para o tratamento de esgoto sanitário. Inicialmente foi operado em condição exclusivamente anaeróbia, apresentando eficiência na remoção de matéria orgânica de 69 e 78%, para tempos de detenção hidráulica de 8 e 10 horas, respectivamente. Posteriormente, quando operado em condição anaeróbia-aeróbia (TDH de 11 horas) com recirculação do efluente para a seção anaeróbia (razão de 1,5), a eficiência na redução da DQO chegou a 95%. Também foram obtidos altos valores de remoção de N-N_t , N-NTK e N-NH_4^+ (75, 85 e 92%, respectivamente).

Em todos os trabalhos, a eficiência na remoção de nitrogênio foi consideravelmente aumentada com o emprego da recirculação do efluente tratado. É possível que tal aumento tenha ocorrido em função do menor déficit de alcalinidade, conseqüentemente, favorecendo o processo de nitrificação, ou então, à ocorrência simultânea dos processos de nitrificação e desnitrificação.

Pontes (2009) avaliou o desempenho de um biorreator anaeróbio-aeróbio com recirculação da fase líquida ($r = 1,5$) e tempo de detenção hidráulica de 6,7 horas, para o tratamento de águas residuárias provenientes de abatedouros de aves. O efluente foi previamente tratado empregando flotação por ar dissolvido (FAD), para remoção de sólidos e gorduras a fim de evitar problemas hidrodinâmicos e aumentar a vida útil do biorreator. Apesar de ter sido submetido a cargas orgânicas e de nitrogênio altas, o biorreator apresentou bom desempenho na remoção de DQO (90%) e de nitrogênio (41 e 44% para $N-N_t$ e $N-NTK$), sem necessitar de fonte externa de carbono e alcalinidade.

Um estudo comparando a eficiência de um biorreator de leito-fixo seguido de um biorreator em batelada (FBSBR) comprovou que existe vantagens no processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas quando comparado com biorreator em batelada sequencial (SBR). Segundo Rahimi et al. (2011), enquanto o FBSBR apresentou eficiências de remoção para DQO, $N-N_t$ e fósforo entre 90-96%, 60-88% e 76-90%, respectivamente, o biorreator SBR apresentou eficiências para remoção de DQO, $N-N_t$ e fósforo entre 85-95%, 38-60% e 20-79%, respectivamente, demonstrando o ganho de eficiência quando se aplica o processo com o biorreator de leito-fixo.

Moya et al. (2012), modelando simultaneamente desnitrificação, digestão anaeróbia, oxidação orgânica aeróbia e nitrificação em um biorreator de filtro compacto anóxico-anaeróbio-aeróbio, com recirculação de efluente proveniente de piscicultura, constataram remoção de carbono total superior a 98% e remoção máxima de nitrogênio na ordem de 62%. Na zona anóxica-anaeróbia os processos de desnitrificação e metanogênese não sofreram inibição devido ao OD, e na zona aeróbia processo de nitrificação e desnitrificação simultânea ocorreu naturalmente, devido à baixa difusão do OD no biofilme.

Barana et al. (2013) realizaram um trabalho visando remoção de matéria orgânica e nitrogênio através de um biorreator de leito fixo com recirculação à taxa 6:1 e aeração intermitente como pós-tratamento de efluente anaeróbio proveniente de matadouro. O melhor resultado obtido foi na operação com 24 horas de TDH e 8 ciclos diários [1 hora de aeração(aeróbio) e 2 horas sem aeração(anóxico)]. Durante esta etapa houve afluente com DQO de 418 mg.L^{-1} , $N-NTK$ de 169 mg.L^{-1} e $N-NH_4^+$ de 112 mg.L^{-1} e efluente com DQO de 22 mg.L^{-1} , $N-NTK$ de $6,4 \text{ mg.L}^{-1}$, $N-NH_4^+$ de $6,4 \text{ mg.L}^{-1}$, além de $N-NO_3^-$ de 58 mg.L^{-1} . Durante esta fase, a eficiência média de

remoção de nitrogênio foi de 62% e após 131 dias de operação foi observada a presença de bactérias ANAMMOX.

A realização desses estudos ressalta a importância de buscas por novas tecnologias para o tratamento de efluentes, focando-se a eficiência e redução de custos de implantação e operação.

Nesse sentido, os biorreatores anaeróbio-aeróbios se tornam uma alternativa promissora por serem eficientes tanto na remoção de matéria orgânica, quanto na de macronutrientes. Além disso, apresentam custos operacionais menores que biorreatores aeróbios convencionais.

3.10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Atualmente, a busca por maneiras de melhorar a qualidade de efluentes industriais é fundamental, tanto para satisfazer questões ambientais quanto para promover o reconhecimento da sociedade, que vem exigindo o compromisso da empresa em promover mínimo distúrbio em corpos receptores.

Neste sentido, buscou-se compreensão da resolução nº 357, referente à classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, assim como compreensão da resolução nº 430, referente às condições, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos receptores. A partir destas informações, avalia-se que condições operacionais do projeto atingem os padrões exigidos pelo conselho nacional do meio ambiente.

Sabe-se que o Brasil é um dos maiores produtores de leite no cenário mundial e que Minas Gerais é o maior produtor do território nacional. Conseqüentemente, é um estado com enorme quantidade de laticínios, e certamente produz grande volume de efluente. Isto faz com que muitos laticínios necessitem de estações de tratamento de efluente, preferencialmente eficientes e capazes de remover grande quantidade de matéria orgânica e nitrogênio. Também é fundamental o entendimento que há grandes variações de quantidade e qualidade de águas residuárias de laticínios, dependendo de quais produtos são processados na linha de produção.

O biorreator combinado anóxico-aeróbio de leito fixo tem como finalidade a remoção de grande quantidade de matéria orgânica e boa remoção de nitrogênio, que normalmente estão presentes em grandes quantidades no efluente de laticínio,

e normalmente comporta-se de maneira robusta e eficiente. Há redução de gastos energéticos e menor produção de lodo quando comparado a reatores aeróbios consagrados, e graças à recirculação de efluente não há necessidade de fonte externa de carbono para promover a desnitrificação.

Através de dados de perfis espaciais, e relacionando-os com ORP, OD e concentrações de $N-N_t$, busca-se avaliar as condições de $(DQO:N-NTK)_{\text{afluente}}$ e taxa de recirculação que permitam melhores condições para promover processos de nitrificação e desnitrificação simultânea em um ambiente anóxico.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Água residuária e inóculo

O efluente objeto de estudo deste trabalho foi oriundo das instalações do laticínio instalado na Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, da Universidade de São Paulo, *campus* de Pirassununga, e produzia-se principalmente iogurte, queijo fresco, mussarela, sorvete e leite pasteurizado. Durante a realização do trabalho, o efluente gerado constituía-se principalmente por soro de queijo, o que apresentava grande relação entre matéria orgânica por concentração de nitrogênio, característica esta responsável pela dificuldade de nitrificação, pois se sabe que as bactérias aeróbias heterotróficas sobressaem sobre as bactérias aeróbias autotróficas nitrificantes.

O inóculo utilizado nos módulos anaeróbios do biorreator foi proveniente de um reator anaeróbio operado em bateladas sequencias com biomassa suspensa e com mais de dois anos de operação e estável, tratando águas residuárias do mesmo laticínio. Os módulos aeróbios foram inoculados com lodo proveniente de um sistema aeróbio operado em bateladas sequenciais alimentado com água residuária de laticínios.

Durante os períodos de inoculação, foram distribuídos os suportes para imobilização de biomassa no interior dos reatores em batelada sequencial de biomassa suspensa, que operavam com tempo de ciclo de 48 horas com o objetivo de remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo do efluente do laticínio. Tanto para biomassa anaeróbia quanto biomassa aeróbia, o tempo que os suportes ficaram imersos nos reatores foi de dois meses interruptos. Desta forma, a biomassa ficou bastante adaptada para que fosse aplicada no biorreator, mesmo que deixando de operar em regime intermitente para operar em regime contínuo.

O suporte utilizado para imobilização da biomassa foi uma matriz de poliéster preenchida com espuma de poliuretano, Biobob®, com área superficial de 270.000 m².m³ fornecido pela empresa Bioproj® Tecnologia Ambiental Ltda, com 2,5 cm de diâmetro e 2,5 cm de comprimento. A Figura 17 representa o momento que os

Biobob® foram retirados do reator aeróbio e transportados para os compartimentos aeróbios do biorreator.



Figura 17 - Biobob® com biomassa aeróbia inoculada em reator em batelada sequencial.

4.1.2 Instalações da estação de tratamento de efluentes e biorreator combinado anóxico-aeróbio de leito fixo

Por tratar-se de um estudo em que se pretendia avaliar a viabilidade da implantação de tais sistemas frente às variações na composição do afluente, foi proposto o biorreator em escala piloto (400L), uma vez que se dispunha de unidade industrial de fabricação de derivados do leite já instalada no *campus* da USP de Pirassununga. Neste sentido, o estudo em escala piloto possibilitou grande volume de efluente e frequência de amostragem, contribuindo assim para obtenção de dados a partir de efluente real e promovendo perspectivas de futuras instalações em escala industrial.

A ETE era composta de uma caixa de recepção do efluente, um tanque de sucção da bomba da estação elevatória, uma caixa de separação de água e óleo, um tanque de equalização, um tanque de correção de pH e o biorreator anaeróbio-aeróbio de leito fixo com recirculação da fase líquida (alvo de estudo deste projeto).

A caixa de separação de água e óleo tem um papel fundamental ao projeto, pois o sucesso do biorreator depende fundamentalmente da ausência de óleo e graxa no interior do mesmo. Estudos realizados anteriormente constataram que os valores de óleo e graxa são reduzidos em aproximadamente 80% após a instalação

da caixa de separação de água e óleo, os valores a montante foram entre 156 e 1372 mg.L⁻¹ de óleo e graxa, já os valores a jusante possuíram média de 235 mg.L⁻¹. De maneira geral, constatou-se que quando foi produzido leite pasteurizado o valor aproximado de óleos e graxas foi de 150 mg.L⁻¹, já quando foi produzido queijo fresco, este valor foi de 1300 mg.L⁻¹.

O tanque de equalização possui volume de 15 m³ e tem papel fundamental na qualidade do afluente, pois é responsável pela amortização de variáveis de processo como pH, alcalinidade, concentração de matéria orgânica e nitrogênio. Além disso, é capaz de auxiliar na remoção de gordura, pois a válvula de saída fica posicionada na parte inferior do tanque e o residual de gordura fica na parte superior do tanque por possuir menor peso específico.

O ajuste de pH ocorre em um tanque com volume de 1,5 m³ e a operação de padronização ocorre uma vez por semana, e tanto as análises de monitoramento quando de perfil ao longo de sete dias são realizadas a partir da mesma condição de afluente. A metodologia é ajustar o pH para valores entre 5,8 e 6,5 através da aplicação de cal hidratada, em seguida adiciona-se 300 g de bicarbonato de sódio com a finalidade de oferecer tamponamento ao meio. Durante as etapas que houve necessidade de controlar a concentração de matéria orgânica adicionava-se água neste tanque.

Finalizando a etapa de tratamento, encontra-se o biorreator combinado anóxico-aeróbio de leito fixo operando de maneira contínua com finalidade de remoção de matéria orgânica e nitrogênio a partir de efluente lácteo.

A Figura 18 exibe o *layout* da estação de tratamento de efluente presente na Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, da Universidade de São Paulo, *campus* de Pirassununga.

Por tratar-se de uma estação experimental em escala piloto, e estar localizada em ambiente externo, sofre os efeitos de variações climáticas locais. Com relação ao período de exposição aos raios solares, as maiores exposições solares ocorrem no período matutino, neste contexto, o biorreator apresentava variações de temperatura tanto ao longo do ano quanto ao longo do dia, no entanto, nunca chegou a apresentar elevada diminuição de atividade pelo efeito de baixas temperaturas.

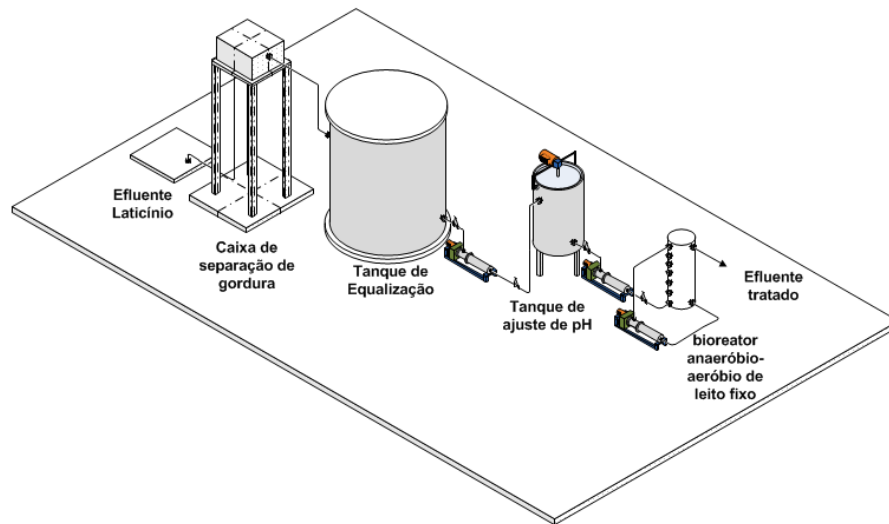


Figura 18 - Instalações da Estação Experimental de Tratamento de Efluentes do Laticínio-Escola do Campus da USP-Pirassununga.

A Figura 19 (a) apresenta o biorreator combinado anóxico-aeróbio instalado na ETE e a Figura 19 (b) mostra o módulo A antes de entrar em operação, pode-se observar o sistema de tubulação aplicado para que ocorresse a distribuição de afluente de entrada e de recirculação, de maneira a otimizar o volume reacional e obter a máxima eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogênio.



(a)



(b)

Figura 19 - Biorreator anóxico-aeróbio. (a) Foto externa do biorreator; (b) Módulo A com os tubos de distribuição de carga de entrada e de recirculação.

O biorreator anóxico-aeróbio (Figura 20(a)) era composto de um módulo anaeróbio (módulo A) com biomassa suspensa (volume de 80,5 L), seguido de dois módulos com biomassa imobilizada (módulos B e C), cada qual com 0,50 m de

altura e 0,45 m de diâmetro, perfazendo um volume de 48L cada um. Acima desses módulos anaeróbios, havia um sistema de aeração (Figura 20(b)) responsável por fornecer ar aos dois módulos aeróbios adjacentes a uma vazão de $2,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (Módulos D e E).

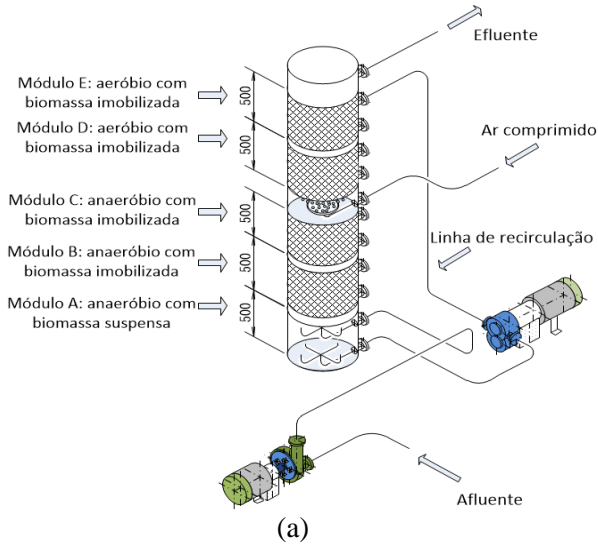


Figura 20 - Biorreator anóxico-aeróbio. (a) Esquema do biorreator anóxico-aeróbio de leito fixo com recirculação da fase líquida a ser modelado e simulado; (b) sistema de aeração (difusor); (c) foto de um suporte (individual) para biomassa; (d) suportes inoculados distribuídos aleatoriamente no reator.

Os módulos aeróbios possuíam 0,50 m de altura e 0,45 m de diâmetro, com volume de 48L cada um. As câmaras de aeração e de coleta de efluente possuíam volume de 18L cada uma. Nas etapas finais do trabalho, parte do efluente do último módulo aeróbio foi recirculado ao primeiro módulo anaeróbio.

O suporte utilizado para imobilização da biomassa foi um matriz de poliéster preenchida com espuma de poliuretano com área superficial de 270.000 m².m³ fornecido pela empresa Bioproj® Tecnologia Ambiental Ltda, com 2,5 cm de diâmetro e 2,5 cm de comprimento, como mostra a Figura 20(c). Tais suportes preencheram aleatoriamente o interior de cada um dos módulos do biorreator (biomassa imobilizada), conforme apresentado na Figura 20(d). Para o sistema de recirculação e alimentação do reator foram utilizadas bombas tipo diafragma ProMinent® gamma/ L 0713.

4.1.3 Sonda

A sonda YSI600XL da empresa YSI tem capacidade de medir simultaneamente OD, temperatura, condutividade, salinidade, condutância específica, pH, ORP e sólidos totais dissolvidos. No entanto, foi avaliado apenas OD e ORP ao longo dos perfis espaciais realizados ao final de cada etapa experimental com a finalidade de discriminar os efeitos destes parâmetros nos valores obtidos de N-NTK, N-NH₄⁺, N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻. As medidas foram realizadas na própria ETE, foram analisados todos os 11 pontos de coleta, sendo 1 de entrada, 1 de saída, 5 dos módulos anaeróbios e 4 dos módulos aeróbios.

As amostras foram dispostas em becker de 1 L com a mínima vazão durante a coleta para que impedisse a excessiva agitação, ficaram em contato com a sonda até que houvesse estabilidade e constância de valores obtidos, os dados foram coletados a cada 20 segundos e encontram-se guardados em uma planilha eletrônica.

4.2 MONTAGEM E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As condições operacionais e os módulos empregados em cada etapa experimental são apresentados na Figura 21. Na etapa inicial desse projeto (Etapa 1), os módulos A, B e C, todos anaeróbios, foram alimentados com efluente do laticínio escola da USP Pirassununga, e submetidos à vazão de alimentação de 0,06 L.min⁻¹, perfazendo um tempo de detenção hidráulica total de 48 horas. Posteriormente, a vazão de alimentação foi modificada para 0,12 L.min⁻¹, alterando-se assim o tempo de detenção hidráulica para 24 horas (Etapa 2). Monitorou-se o

sistema até que fosse obtido um conjunto suficiente de dados de remoção de matéria orgânica e de produção de nitrogênio amoniacal. Essas duas fases tiveram como objetivo a avaliação da remoção de matéria orgânica e a conversão do nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal.

Em seguida, na Etapa 3, instalaram-se os módulos D e E, aeróbios, sendo que o TDH total aplicado foi de 48 horas, ressaltando que o TDH adotado para a fase anaeróbia foi determinado na Etapa 2 (TDH – 24h; vazão 0,12 L.min⁻¹). Na Etapa 4, a COV aplicada foi alterada reduzindo-se a concentração afluyente ao biorreator anaeróbio-aeróbio através de diluição do mesmo. Escolheu-se essa estratégia por ser de fácil implantação em escala plena, não havendo necessidade de variação de TDH e mantendo-se as condições operacionais anteriores.

Nas Etapas 5 e 6, o biorreator passou a ser chamado de combinado anóxico-aeróbio, pois foi operado empregando recirculação de efluente do biorreator da zona aeróbia para a zona anóxica, a fim de propiciar a remoção de nitrogênio.

Este procedimento foi concebido para favorecer o processo de desnitrificação, usando os produtos intermédios produzidos nos primeiros módulos anaeróbios do reator. Dessa forma, este procedimento poderia permitir a recuperação da alcalinidade, com menor ou nenhuma adição de produtos químicos.

Nesta fase experimental, taxas de recirculação de 1:1 e 2:1 foram testadas. Assim, a influência da taxa de recirculação de nitrato e de remoção de matéria orgânica foi avaliada para um TDH constante (48h) definidos na Etapa 4.

A razão de fluxo de ar foi controlado para manter a concentração de oxigênio dissolvido superior a 3 mg.L⁻¹ nos módulos aeróbios, de maneira a favorecer tanto a etapa de nitrificação, quanto para evitar que excesso de oxigênio recircule no biorreator e desfavoreça a etapa de desnitrificação nos primeiros módulos.

Durante os períodos que houve mudança de etapa, calibrávamos todos os equipamentos com o objetivo de garantir a máxima confiabilidade dos parâmetros, desta forma, diminuindo os erros associados e aumentando a confiabilidade dos dados obtidos. Calibrava-se a bomba responsável pela vazão de entrada (Todas as etapas), a bomba responsável pela recirculação de efluente (Etapas 5 e 6) e o compressor responsável pela vazão de fluxo de ar (Etapas 3, 4, 5 e 6).

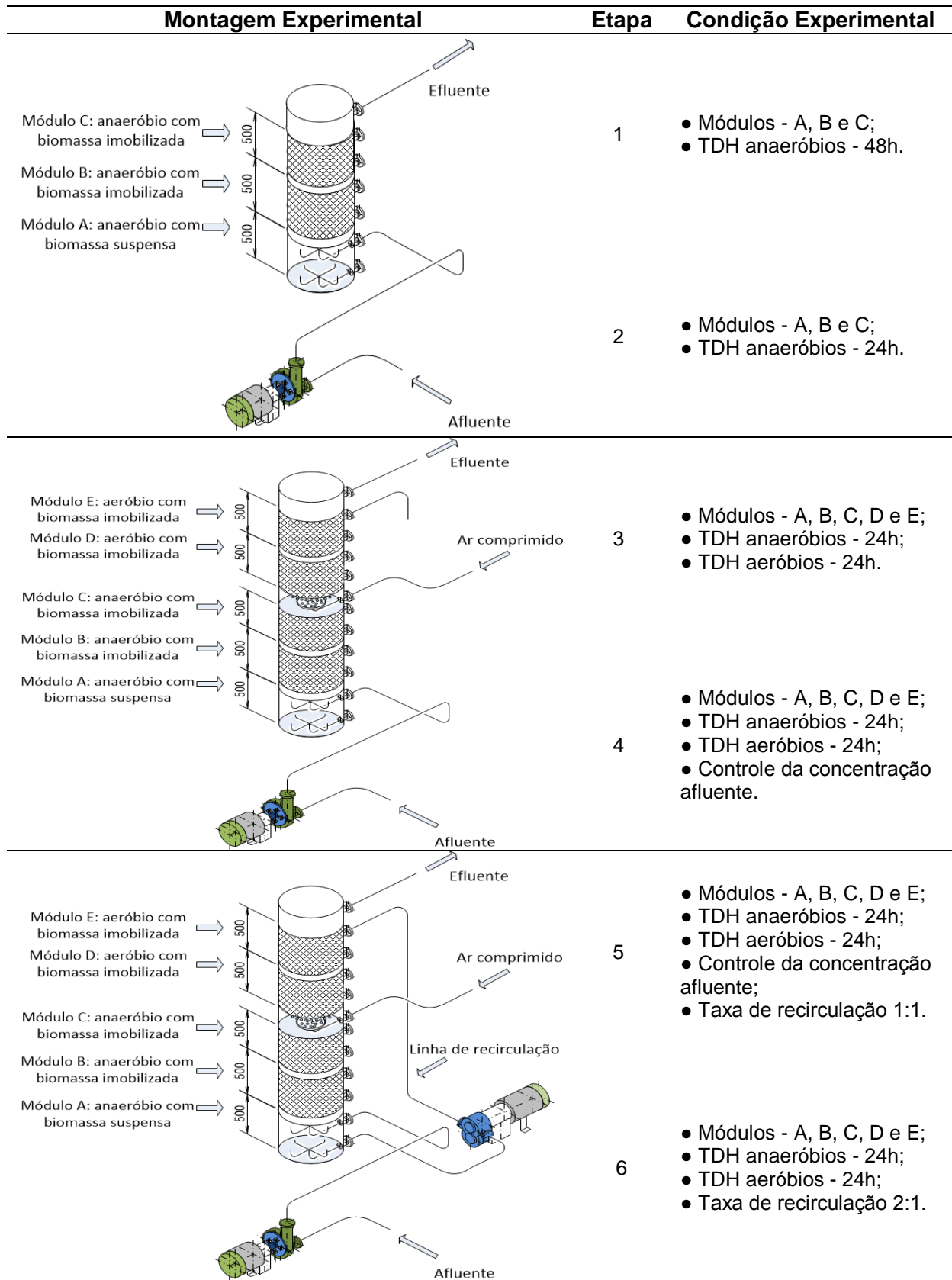


Figura 21 - Representação esquemática do protocolo experimental.

4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

O monitoramento do sistema foi realizado com frequência de duas vezes por semana, sendo avaliados os parâmetros indicados na Tabela 18.

Tabela 18 - Parâmetros monitorados e suas respectivas frequências de monitoramento.

Parâmetro	Módulos	Frequência
DQO	Anaeróbios e aeróbios	2 x /semana
Ácidos voláteis totais	Anaeróbios	2 x /semana
Alcalinidade a bicarbonato	Anaeróbios e aeróbios	2 x /semana
pH	Anaeróbios e aeróbios	2 x /semana
Nitrogênio Total Kjeldhal	Anaeróbios e aeróbios	2 x /semana
Nitrogênio amoniacal	Anaeróbios e aeróbios	2 x /semana
Nitrato e Nitrito	Aeróbios	2 x /semana

Ao final de cada etapa experimental, perfis espaciais foram realizados de modo a verificar os valores de ORP, OD, além das espécies químicas predominantes em cada módulo do biorreator.

Também foram analisados os valores sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis do compartimento A ao longo de todo o período experimental.

4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises de DQO, $N-NH_4^+$, $N-NTK$, $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$ foram realizadas de acordo com as metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/AWWA/WEF, 1998). Alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) foram efetuadas segundo as metodologias propostas por Ripley, Boyle e Converse (1986) e Dillalo e Albertson (1961), respectivamente. A sonda YSI600XL foi empregada no monitoramento dos parâmetros OD e ORP ao longo dos perfis espaciais realizados ao final de cada etapa experimental.

4.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os dados obtidos em cada etapa de estudo foram comparados entre si por meio do método estatístico teste de Tukey a 5% de significância e utilizados gráficos de *boxplot* para auxiliar a interpretação dos resultados obtidos. Para isto, foram

calculados os valores correspondentes às medidas de posição, que permitem identificar valores atípicos, como mínimo e máximo e quartis, que são utilizados para comparar valores dentro do mesmo conjunto de dados. As medidas de posição foram utilizadas para fazer a análise exploratória de dados, com a utilização dos diagramas de caixas (*Boxplots*). Estes são especialmente adaptados para comparar diferentes conjuntos de dados. Para isto, os conjuntos de dados obtidos em cada condição de estudo foram dispostos em ordem crescente e encontrados os valores mínimo, máximo, quartis de 25%, 50% (mediana) e 75%. A partir desses valores foram construídos gráficos na forma de *boxplot* em que a caixa central apresenta a dispersão dos dados com os valores que ficaram entre 25% e 75% dos dados obtidos. Um exemplo do gráfico *boxplot* é apresentado na Figura 22.

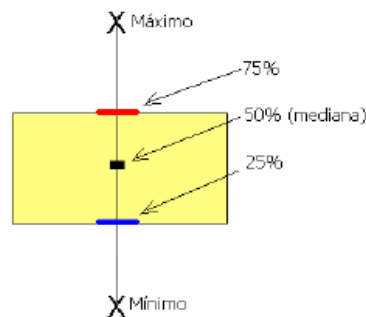


Figura 22 - Representação do gráfico boxplot.

5 RESULTADOS

5.1 MONITORAMENTO

Os dados de monitoramento dos 482 dias de operação do sistema são apresentados a seguir (Figura 23 e Figura 24). Verifica-se há efetiva remoção de matéria orgânica em todas as condições experimentais, baixa concentração de ácidos voláteis totais na saída dos módulos anaeróbios, boa produção de alcalinidade a bicarbonato e estabilidade de pH em todo o período experimental.

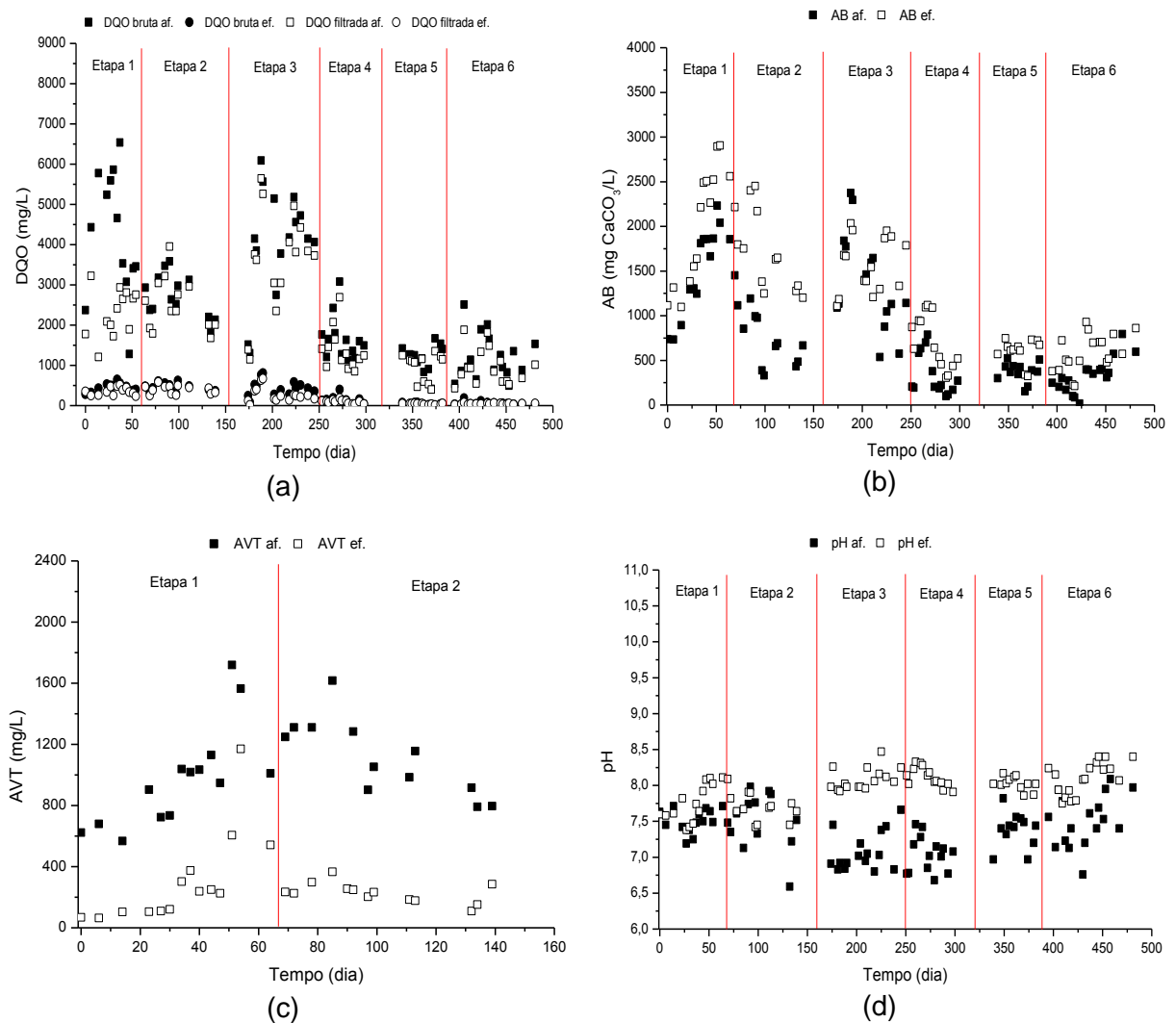


Figura 23 - Parâmetros de monitoramento do reator combinado anóxico-aeróbio: (a): DQO; (b) Alcalinidade a Bicarbonato (AB); (c): ácidos voláteis totais (AVT); (d) pH.

Quanto aos dados referentes à remoção de nitrogênio houve grandes variações ao longo do período de monitoramento, causados principalmente por processos de inibição de nitrificação através da elevada relação DQO:N-NTK e elevada concentração de N-NH_4^+ ocorridos na Etapa 3. Depois houve máxima concentração de N-NO_3^- na saída da Etapa 4, seguido de remoção nas Etapas 5 e 6 ocasionado pelo processo de desnitrificação provocado pela recirculação de efluente.

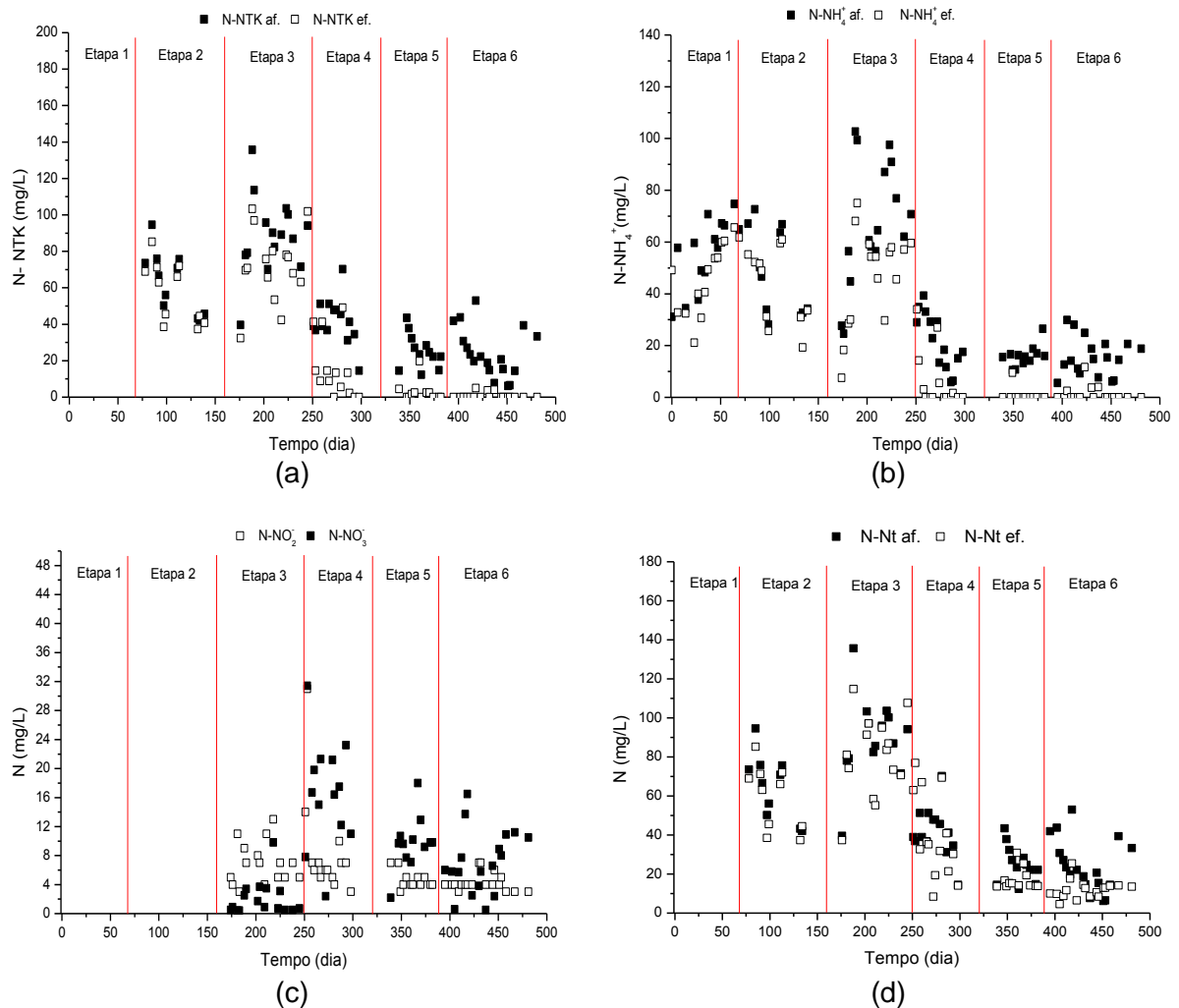


Figura 24 - Parâmetros de monitoramento do reator combinado anóxico-aeróbio: (a): N-NTK; (b): N-NH_4^+ ; (c): N-NO_3^- e N-NO_2^- ; (d): N-Nt*.

* N-N_t - Nitrogênio total é a soma das concentrações de N-NTK , N-NO_3^- e N-NO_2^- .

Nas duas primeiras etapas, as eficiências de remoção de matéria orgânica medidas como $\text{DQO}_{\text{Bruta}}$ foram de $87,3 \pm 1,3\%$ e $83,5 \pm 0,9\%$ para os TDH's de 48h e 24h. De acordo com os resultados comparativos empregando o método estatístico

do teste de Tukey a 5% de significância (Tabela 19), os valores de concentração de DQO_{Bruta} e $DQO_{Filtrada}$ efluente, bem como os valores de remoção de DQO não apresentaram diferença estatística a 5% de significância, o que levou a adotar o TDH de 24h para o sistema anaeróbio como adequado para a remoção de matéria orgânica.

As Etapas 3 e 4 apresentam características anaeróbia-aeróbia, pois durante estas etapas há a incorporação dos módulos aeróbios, no entanto não há recirculação de efluente e conseqüentemente não há $N-NO_2^-$ ou $N-NO_3^-$ como aceptores finais de elétrons. O grande fator que difere entre as duas etapas está no fato de ter ocorrido controle de concentração de matéria orgânica na entrada através da diluição do afluente na Etapa 4. Isto reduziu de 4066 ± 384 mg $DQO_{Bruta}.L^{-1}$ para 1662 ± 152 mg $DQO_{Bruta}.L^{-1}$, no entanto a remoção de DQO não apresentou diferença estatística a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Durante as Etapas 5 e 6 houve recirculação de efluente, caracterizando o processo como anóxico-aeróbio, ou seja, com presença de $N-NO_2^-$ ou $N-NO_3^-$ nos módulos A, B e C, e em ambas as etapas há remoção de DQO com diferença estatística superior a 5% de significância pelo teste de Tukey com relação às outras 4 etapas anteriores, justificando assim que as duas últimas etapas apresentaram as melhores eficiências, sendo a máxima eficiência atingida durante a Etapa 5, com valor de remoção igual a $96,0 \pm 0,6\%$.

Tabela 19 - Dados de monitoramento da concentração de matéria orgânica do biorreator combinado anóxico-aeróbio com regime de operação contínuo.

Etapa	Parâmetro				Remoção DQO (%)
	DQO_{Bruta} (mg.L ⁻¹)		$DQO_{Filtrada}$ (mg.L ⁻¹)		
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	
1(16)	3933±386 A	441±24 C	2280±138 E	359±24 G	87,3±1,3 IJ
2(10)	2765±188	454±37 C	2634±217 E	408±34 G	83,5±0,9 I
3(16)	4066±384 A	426±51 C	3608±330 E	270±47	89,6±0,8 JK
4(15)	1662±152B	135±26	1373±144 F	93±12	92,4±1,0 K
5(12)	1185±98 B	44±7 D	953±100 F	36±5 H	96,0±0,6 L
6(17)	1201±136B	55±10 D	970±113 F	42±4 H	95,3±0,5 L

*Valores na coluna seguidos da mesma letra maiúscula não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade; (número) = número de amostras.

Estes resultados se aproximam aos que foram obtidos por Araújo Júnior (2006) operando um reator combinado anaeróbio-aeróbio vertical de leito fixo para o tratamento de efluentes industriais contendo matéria orgânica ($1400 \text{ mgDQO.L}^{-1}$) e eficiência de 97% para remoção de DQO, sob condições operacionais com TDH de 35 horas e razão de recirculação igual a 3,5.

A Figura 25 apresenta gráficos boxplot dos parâmetros de monitoramento referentes à $\text{DQO}_{\text{Bruta}}$ (entrada e saída), $\text{DQO}_{\text{Filtrada}}$ (entrada e saída), $\text{DQO}_{\text{Bruta}}$ de saída (escala menor) e o gráfico das eficiências de remoção.

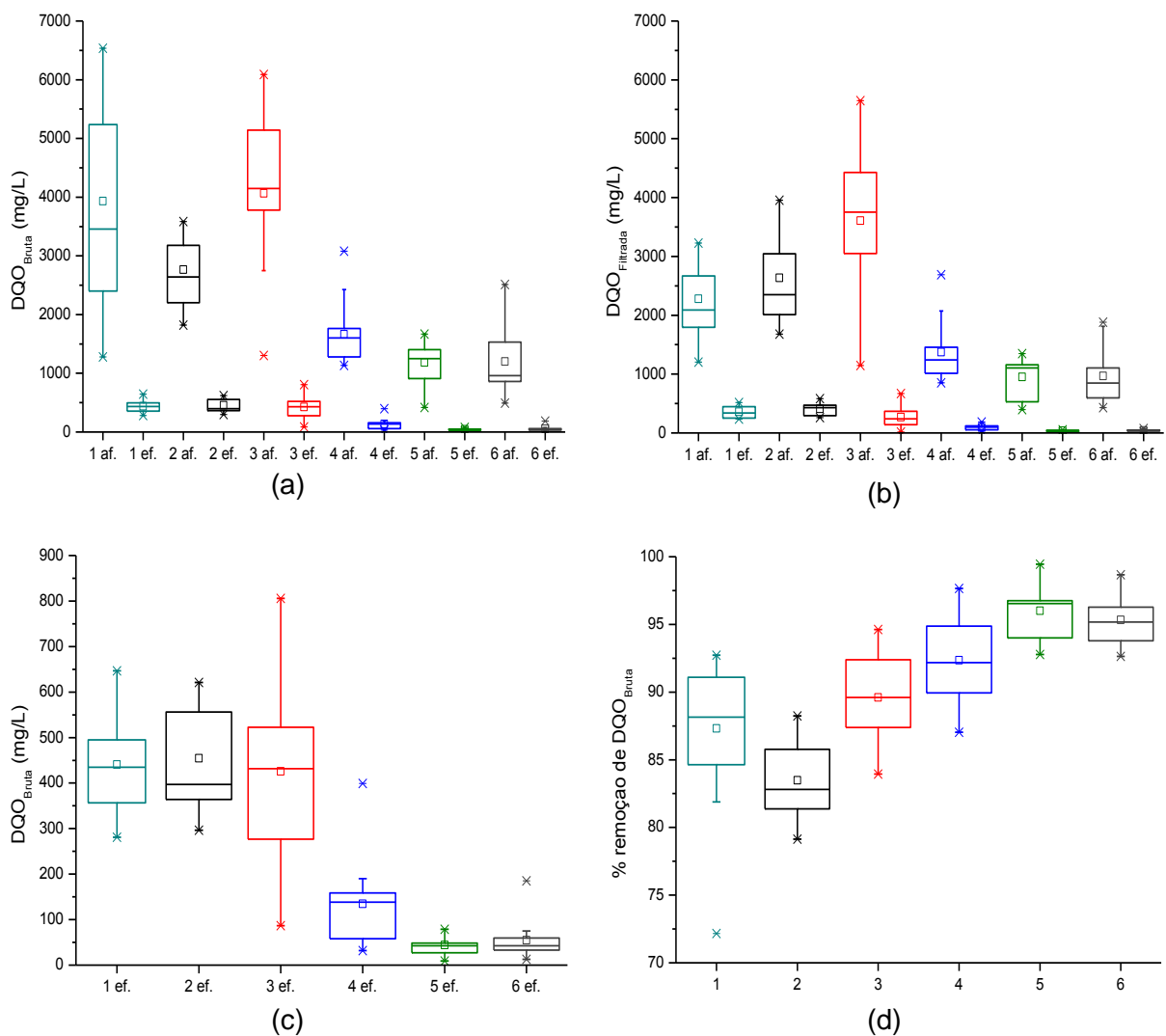


Figura 25 - Representação do gráfico boxplot dos parâmetros de monitoramento do biorreator combinado anóxico-aeróbio: (a): $\text{DQO}_{\text{Bruta}}$; (b) $\text{DQO}_{\text{Filtrada}}$; (c): $\text{DQO}_{\text{Bruta}}$ efluente; (d) % remoção de $\text{DQO}_{\text{Bruta}}$.

Legenda: média (\square); valor mínimo/valor máximo (-); outlier máximo (\times); outlier mínimo (\times).

No que se refere à remoção de matéria orgânica, todas as etapas atendem aos padrões de lançamento de efluente previstos pela resolução 430, do conselho nacional do meio ambiente, pois é necessário remoção mínima de 60% de DBO_5^{20} e a remoção mínima de DQO foi de $83,5 \pm 0,9\%$ durante a Etapa 2.

As COV aplicadas foram de $1,8 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ e $2,9 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$, para as Etapas 1 e 2, respectivamente (Tabela 20). Em estudo realizado por Pontes (2009), empregando um biorreator semelhante ao utilizado no presente trabalho, foi verificada a remoção de matéria orgânica (DQO) de 70% para COV de $8,9 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$, quando apenas o módulo anaeróbio foi estudado para o tratamento de efluentes de abatedouros de aves. Araújo Jr. (2006) avaliou um reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente e verificou que para COV variando de $1,37$ a $3,37 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ foram encontradas remoções de matéria orgânica (DQO) de 43 a 79%, tratando efluente proveniente de uma fábrica de lisina.

Durante a Etapa 3, constatou-se que uma $\text{COV}_{\text{aplicada}}$ de $2,3 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ oferece $\text{COV}_{\text{removida}}$ de $2,0 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$, no entanto, nesta $\text{COV}_{\text{aplicada}}$ o biorreator não permite o processo de nitrificação, e comparando este valor com as demais etapas e traçando uma curva como apresentado pela Figura 26, nota-se um biorreator robusto independente da concentração de entrada.

Tabela 20 - Dados de monitoramento da $\text{COV}_{\text{aplicada}}$ e da $\text{COV}_{\text{removida}}$ do biorreator combinado anóxico-aeróbio com regime de operação contínuo.

<i>Etapa</i>	<i>Parâmetro</i>	
	<i>$\text{COV}_{\text{aplicada}} (\text{kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1})$</i>	<i>$\text{COV}_{\text{removida}} (\text{kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1})$</i>
1(16)	$1,8 \pm 0,2 \text{ A}$	$1,6 \pm 0,2 \text{ D}$
2(10)	$2,9 \pm 0,2 \text{ B}$	$2,4 \pm 0,2 \text{ D}$
3(16)	$2,3 \pm 0,2 \text{ AB}$	$2,0 \pm 0,2 \text{ D}$
4(15)	$0,9 \pm 0,1 \text{ C}$	$0,9 \pm 0,1 \text{ E}$
5(12)	$0,7 \pm 0,1 \text{ C}$	$0,6 \pm 0,1 \text{ E}$
6(17)	$0,7 \pm 0,1 \text{ C}$	$0,6 \pm 0,1 \text{ E}$

*Valores na coluna seguidos da mesma letra maiúscula não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade; (número) = número de amostras.

Isto justifica que podemos aplicar a diluição de afluente com o objetivo de operar com menor concentração de matéria orgânica, desta forma, favorecemos o processo de nitrificação sem comprometer a comparação entre os resultados de todas as etapas.

As Etapas 4, 5 e 6 não apresentaram diferença estatística a 5% de significância pelo teste de Tukey, sendo para as Etapas 5 e 6, $COV_{aplicada}$ igual a $0,7 \text{ kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$ e $COV_{removida}$ igual a $0,6 \text{ kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}^{-1}$, e houve processo de nitrificação e desnitrificação em ambas.

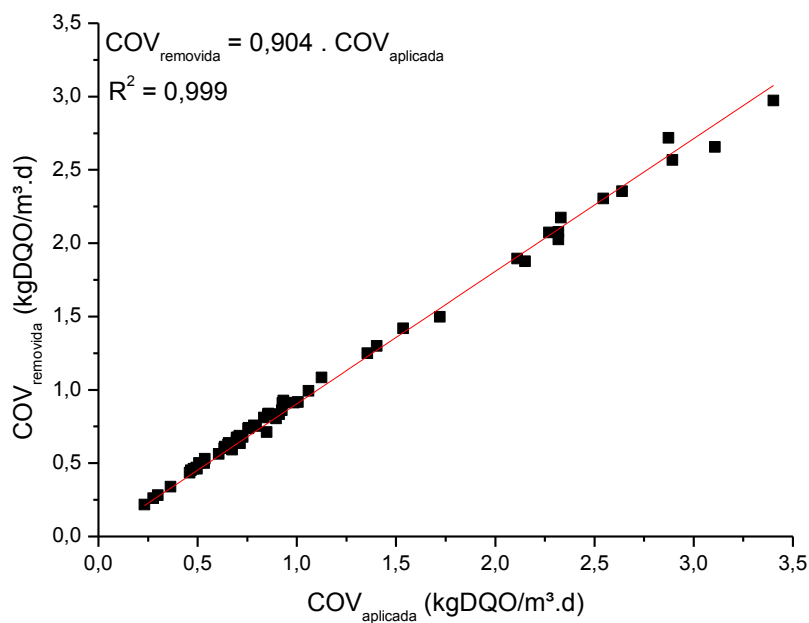


Figura 26 - Relação entre Carga Orgânica Volumétrica aplicada ($COV_{aplicada}$) e Carga Orgânica Volumétrica removida ($COV_{removida}$) para o reator combinado anóxico-aeróbio em todas as condições experimentais.

Os AVT foram analisados apenas nas Etapas 1 e 2 (Tabela 21), o que é altamente justificável, pois se constatou a elevada remoção dos mesmos, confirmando assim a eficiência da fase anaeróbia do processo. Foram feitas algumas análises de AVT dos módulos aeróbios apenas para checagem, e constatou-se em todos os casos concentrações próximas à zero. Por este motivo não estão sendo representados na forma de gráfico ou tabela.

Segundo Chernicharo (2007), quando as populações de bactérias acetogênicas e de arqueias metanogênicas encontram-se presentes em quantidades suficientes, e as condições ambientais no interior do sistema de tratamento são favoráveis, estas utilizam os ácidos intermediários, tão rapidamente quanto são formados. Como resultado, os ácidos não se acumulam além da capacidade neutralizadora da alcalinidade naturalmente presente no meio, o pH permanece numa faixa favorável às metanogênicas e o sistema anaeróbio é considerado em equilíbrio.

Tabela 21 - Dados de monitoramento da concentração de AVT do biorreator combinado anóxico-aeróbio com regime de operação contínuo.

<i>Etapa</i>	<i>Parâmetro</i>	
	<i>AVT (mg.L⁻¹)</i>	
	Afluente	Efluente
1(16)	1016±82	296±70
2(10)	1113±86	223±24

(número) = número de amostras.

Como consequência do equilíbrio do sistema apresentado pelo consumo de AVT, tanto a Tabela 22 quanto a Tabela 23 demonstram estabilidade em todas as etapas durante o monitoramento. Ficou comprovado que os valores de pH a partir da Etapa 3, onde se iniciou o processo de aeração, não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Tukey.

Durante a Etapa 5 o biorreator combinado anóxico-aeróbio possuía pH de saída igual a $8,03 \pm 0,03$ e este valor atende ao padrão de lançamento de efluente disposto pela resolução 430, do CONAMA, que exige pH do efluente entre 5 e 9.

Quando houve aumento da razão de recirculação não houve aumento de alcalinidade, ao contrário do que observou Araújo Júnior (2006). Pois conforme aumentava a razão de recirculação, aumentava AB efluente, e apresentou valores de $206 \pm 40 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ (R=0) e $519 \pm 40 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ (R=3,5).

Tabela 22 - Dados de monitoramento do valor de pH do biorreator combinado anóxico-aeróbio com regime de operação contínuo.

<i>Etapa</i>	<i>Parâmetro</i>	
	<i>pH</i>	
	Afluente	Efluente
1(16)	7,50±0,04 AB a	7,78±0,06 FG a
2(10)	7,52±0,14 AC b	7,66±0,06 F b
3(16)	7,10±0,07 DE	8,06±0,04 G
4(15)	7,04±0,07 DE	8,12±0,04 G
5(12)	7,38±0,07 ABE	8,03±0,03 G
6(17)	7,41±0,14 BC	8,10±0,05 G

*Valores na coluna seguidos da mesma letra maiúscula não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

**Valores na linha seguidos da mesma letra minúscula não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

(número) = número de amostras.

Todos os valores apresentados na Tabela 22 são altamente satisfatórios do ponto de vista da atividade das arqueias metanogênicas, mostrando um sistema altamente favorável no que diz respeito à eficiência do processo anaeróbio.

Tabela 23 - Dados de monitoramento da concentração de AB do biorreator combinado anóxico-aeróbio com regime de operação contínuo.

<i>Etapa</i>	<i>Parâmetro</i>	
	<i>AB (mgCaCO₃.L⁻¹)</i>	
	Afluente	Efluente
1(16)	1497±117 A	2029±154 C
2(10)	700±93 B	1730±145 C
3(16)	1328±132 A a	1557±77 C a
4(15)	340±63 B	708±78 D
5(12)	372±32 B	604±40 D
6(17)	332±45 B	584±50 D

*Valores na coluna seguidos da mesma letra maiúscula não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

**Valores na linha seguidos da mesma letra minúscula não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.
(número) = número de amostras.

Os dados de alcalinidade a bicarbonato demonstram o autotamponamento do meio durante todo o período de monitoramento, mesmo na Etapa 4, onde predomina a nitrificação, processo este responsável pelo consumo de alcalinidade. Isto ocorre porque a relação DQO:N-NTK é muito elevada, proporcionando pouca relevância do processo de nitrificação no consumo de alcalinidade.

Oliveira Netto (2007), enquanto estudava o reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo aplicado ao tratamento de esgoto sanitário, observou AB_{efluente} de 50 ± 27 mgCaCO₃.L⁻¹ (R=0) e 75 ± 36 mgCaCO₃.L⁻¹ (R=1,5) confirmando também o aumento de alcalinidade com o aumento da razão de recirculação.

Existe grande diferença nos valores de AB_{efluente} entre as Etapas 1, 2 e 3 (2029 ± 154 ; 1730 ± 145 ; 1557 ± 77) e as Etapas 4, 5 e 6 (708 ± 78 ; 604 ± 40 ; 584 ± 50), respectivamente. Isto se explica pelo fato de ter ocorrido diluição do afluente, ocasionando diminuição do valor absoluto de entrada e saída.

A Figura 27 apresenta gráficos boxplot dos parâmetros de monitoramento referentes à AB (entrada e saída), AVT (entrada e saída) e pH (entrada e saída).

Nota-se no gráfico boxplot que em todas as etapas houve aumento de AB (autotamponamento do meio), consumo de AVT (estabilidade do processo

anaeróbio) e leve aumento de pH, demonstrando estabilidade do biorreator e um bom equilíbrio entre as rotas metabólicas do processo anaeróbio.

Isto foi fundamental para o sucesso do trabalho e ficou claro que independente da concentração de matéria orgânica de entrada, o biorreator comporta-se de maneira estável e robusta.

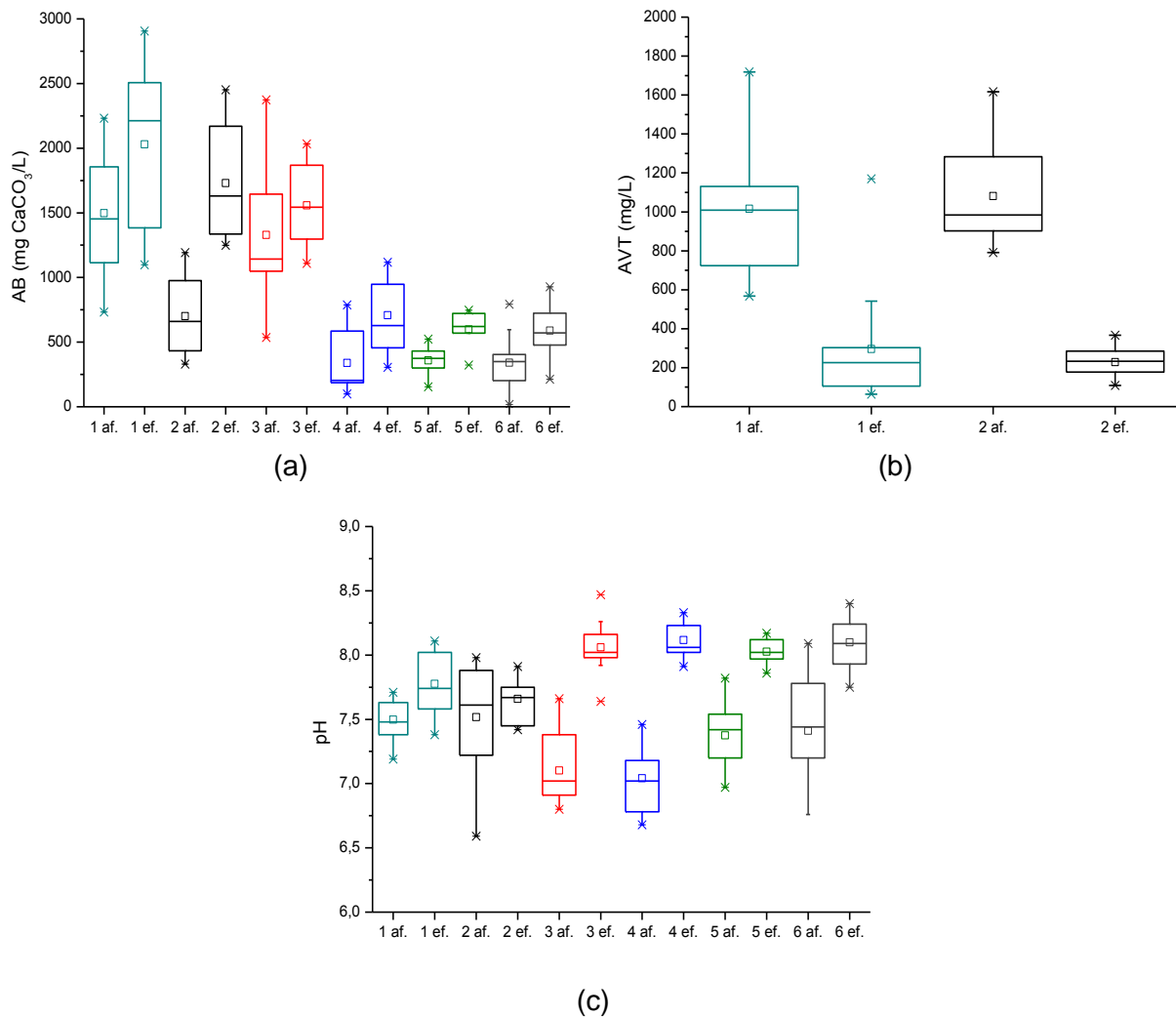


Figura 27 - Representação do gráfico boxplot dos parâmetros de monitoramento do reator combinado anaeróbio-aeróbio: (a): Alcalinidade a Bicarbonato (AB); (b): ácidos voláteis totais (AVT); (c) pH.

A remoção de nitrogênio, vista por muitos autores como parte integrante do tratamento terciário, ou como parte integrante do tratamento secundário avançado. Consiste em um processo de remoção avançada de nutrientes que merece destaque por apresentar maiores dificuldades e desafios operacionais quando comparada à remoção biológica de matéria orgânica. A Tabela 24 apresenta os dados de monitoramento da concentração de N-NTK em todas as etapas do monitoramento.

Embora não tenha sido realizada durante a Etapa 1, ficou comprovado a importância da obtenção dos dados de N-NTK, pois a análise de conversão dos compostos nitrogenados está altamente atrelada à conversão e remoção de N-NTK.

Tabela 24 - Dados de monitoramento da concentração de N-NTK do biorreator combinado anóxico-aeróbio com regime de operação contínuo.

<i>Etapa</i>	<i>Parâmetro</i>		
	<i>N-NTK (mg.L⁻¹)</i>		<i>Remoção N-NTK (%)</i>
	<i>Afluente</i>	<i>Efluente</i>	
1(16)	-	-	-
2(10)	64,9±5,3 a	59,2±5,2 a	9,5±2,2 C
3(16)	86,6±6,0 b	69,3±5,4 b	19,4±3,5 C
4(15)	41,9±3,4	15,2±4,4	65,5±9,7
5(12)	25,2±2,7 A	1,2±0,5 B	94,2±2,8 D
6(17)	22,7±2,8 A	1,5±0,7 B	90,9±5,0 D

*Valores na coluna seguidos da mesma letra maiúscula não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

**Valores na linha seguidos da mesma letra minúscula não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.
(número) = número de amostras.

Como era de se esperar, não foi constatada a remoção efetiva de N-NTK quando foram empregados apenas os módulos anaeróbios. Durante a Etapa 1 houve N-NH_4^+ afluente e N-NH_4^+ efluente iguais a $55,8 \pm 3,7$ (mg.L⁻¹) e $46,5 \pm 3,7$ (mg.L⁻¹), respectivamente, apresentados na Tabela 25.

O valor encontrado para remoção de N-NTK para a Etapa 2 foi de $9,5 \pm 2,2\%$ (Tabela 24). Tal remoção está provavelmente vinculada à assimilação de nitrogênio pelos microrganismos anaeróbios, houve N-NH_4^+ afluente e N-NH_4^+ efluente iguais a $49,3 \pm 5,4$ (mg.L⁻¹) e $43,6 \pm 4,8$ (mg.L⁻¹), respectivamente, de acordo com a Tabela 25. Também há a constatação de que a remoção de N-NTK está estreitamente ligada à remoção de N-NH_4^+ , sendo o valor destas remoções similares durante as etapas exclusivamente anaeróbias.

A partir da Etapa 3, devido à aplicação de aeração e adição de módulos aeróbios, esperava-se início do processo de nitrificação e conseqüente remoção de N-NTK e N-NH_4^+ , no entanto este processo foi pouco observado e constatou-se remoção de N-NTK igual a $19,4 \pm 3,5\%$ (Tabela 24), onde N-NH_4^+ afluente e N-NH_4^+ efluente foram iguais a $65,6 \pm 5,9$ (mg.L⁻¹) e $45,9 \pm 4,5$ (mg.L⁻¹), respectivamente (Tabela 25).

Sabe-se que as bactérias aeróbias quimioautotróficas são inibidas pela presença de bactérias aeróbias heterotróficas quando o meio possui elevada relação DQO:N-NTK, isto ocorre porque as bactérias heterotróficas possuem taxa máxima de crescimento cinco vezes maior e rendimento de duas a três vezes superior quando comparadas às bactérias autotróficas nitrificantes.

Tabela 25 - Dados de monitoramento da concentração de $N-NH_4^+$, $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$ do reator combinado anóxico-aeróbio com regime de operação contínuo.

Etapa	Parâmetro			
	$N-NH_4^+$ (mg.L ⁻¹) Afluente	$N-NH_4^+$ (mg.L ⁻¹) Efluente	$N-NO_2^-$ (mg.L ⁻¹) Efluente	$N-NO_3^-$ (mg.L ⁻¹) Efluente
1(16)	55,8±3,7 A a	46,5±3,7 C a	-	-
2(10)	49,3±5,4 A b	43,6±4,8 C b	-	-
3(16)	65,6±5,9 A	45,9±4,5 C	6,9±0,7 E	2,1±0,6 F
4(15)	21,8±2,9 B	6,1±3,0 D	8,4±1,9 E	16,6±2,0
5(12)	15,9±1,2 B	0,8±0,8 D	4,7±0,4A E	9,7±1,1 G
6(17)	15,5±1,7 B	1,2±0,7 D	4,3±0,3 E	7,1±1,0 FG

*Valores na coluna seguidos da mesma letra maiúscula não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

**Valores na linha seguidos da mesma letra minúscula não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.
(número) = número de amostras.

Segundo Metcalf e Eddy (2003), as reações de nitrificação podem ser afetadas por vários fatores ambientais como temperatura, pH, alcalinidade, oxigênio dissolvido, concentração de matéria orgânica e nitrogênio, toxicidade, entre outros. No caso em questão, as principais suspeitas são inibição por toxicidade e matéria orgânica em excesso.

Os organismos nitrificantes são sensíveis a um amplo número de compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que as concentrações inibitórias para eles são bem menores que para os organismos heterotróficos aeróbios. Dentre os compostos tóxicos incluem-se os solventes orgânicos, aminas, proteínas, compostos fenólicos, alcoóis, cianetos, ésteres, entre outros (METCALF; EDDY, 2003).

Em relação ao presente estudo, acredita-se que a presença da amônia livre ($N-NH_3$) foi um dos fatores que contribuíram para não remoção de $N-NH_4^+$ do meio, uma vez que, segundo Anthonisen et al. (1976), a amônia livre pode inibir a oxidação de $N-NH_4^+$ realizada pelas bactérias *Nitrosomonas* em concentrações de 10 a 150 mg $N-NH_3.L^{-1}$. Ford e Churchwell (1980) verificaram a inibição da atividade

das bactérias oxidadoras de amônia para concentrações de amônia livre acima de 30 mg.L^{-1} , estes valores superam e muito os observados no presente estudo, no entanto, não devem ser desconsiderados.

De acordo com os valores de pH (Figura 32d) e de N-NH_4^+ (Figura 32f) na saída do módulo C, obtidos no perfil espacial realizado ao final da Etapa 3, verificou-se que para o valor de pH de 7,8, apenas uma pequena parte da concentração de N-NH_4^+ presente (64 mg.L^{-1}) estava na forma de N-NH_3 ($2,7 \text{ mg.L}^{-1}$).

Surmacz-Górska et al. (1997) estudaram um sistema de lodos ativados em escala de bancada alimentado com substrato sintético e pH próximo igual a 8. Os autores constataram o acúmulo de nitrito, sem que fosse identificada a inibição do processo de oxidação do nitrogênio amoniacal, para concentrações de amônia livre de 1 a 6 mg.L^{-1} . Condições ambientais semelhantes a essas foram verificadas nos módulos D e E, o que provavelmente esclarece o acúmulo de nitrito observado na Etapa 3.

Segundo a tabela proposta por Anthonisen et al. (1976) que relaciona a concentração de compostos nitrogenados em função do pH, esta concentração de NH_3 encontra-se na Zona 2, região dentro da faixa de inibição das bactérias oxidadoras de nitrito. O que explica a maior concentração de nitrito em relação ao nitrato, comprovando que está havendo acúmulo de nitrito. Proporcionando N-NO_2^- e N-NO_3^- iguais a $6,9 \pm 0,7 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ e $2,1 \pm 0,6 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$, respectivamente, de acordo com a Tabela 25.

Segundo Anthonisen, Loehr e Prakasam (1976), a inibição das bactérias *Nitrobacter* por amônia livre pode ocorrer em concentrações a partir de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$.

Outro fator que pode ter influenciado nas reduzidas taxas de conversão de nitrogênio amoniacal em nitrato foi a possível baixa concentração de microrganismos nitrificantes, pois segundo Metcalf e Eddy (2003), a fração de microrganismos nitrificantes pode ser relacionada à razão entre DBO_5 e a concentração de N-NTK, sendo que a fração de microrganismos nitrificantes presentes no reator é inversamente proporcional à razão $\text{DBO}_5:\text{N-NTK}$ na corrente de alimentação.

Dessa forma, quando uma elevada concentração de matéria orgânica foi aplicada ao sistema, as bactérias aeróbias heterotróficas apresentaram maior atividade que as bactérias aeróbias quimioautotróficas nitrificantes. Em função desta condição, o reator removeu grande parte da matéria orgânica do meio no interior dos

módulos aeróbios, entretanto, sem apresentar nitrificação necessária ao sucesso do projeto.

Bovendeur et al. (1990) observaram uma diminuição significativa na taxa de nitrificação com o aumento da carga orgânica aplicada ao sistema. Cheng e Chen (1994) relataram que a adição de sacarose na alimentação de um reator de leito fluidizado produziu um efeito inibidor sobre a oxidação do nitrogênio amoniacal. Ohashi et al. (1995) verificaram que o percentual de microrganismos responsáveis pela nitrificação diminuiu com o aumento da relação carbono substrato nitrogênio (C:N). Satoh et al. (2000) verificaram que o aumento na relação C:N induziu a competição pela utilização do oxigênio entre as bactérias oxidantes de amônia e bactérias heterotróficas aeróbias.

Durante o tempo operacional compreendido na Etapa 3, observou-se crescimento excessivo de biomassa aeróbia e consequente presença de biomassa na saída do birreator, este fator comprovou a existência de grande concentração de matéria orgânica nos módulos aeróbios, que por sua vez, apresentaram grande crescimento de biomassa.

Os gráficos boxplot dos parâmetros de monitoramento referentes à N-NTK (entrada e saída), remoção de N-NTK, $N-NO_3^-$ efluente e $N-NO_2^-$ efluente são apresentados na Figura 28. Estes gráficos demonstram que somente a partir da Etapa 4 houve efetiva remoção de N-NTK e respectiva produção de $N-NO_3^-$, demonstrando o ganho de eficiência do processo de nitrificação após o controle de matéria orgânica afluenta. Também nota-se diminuição dos valores de $N-NO_3^-$ durante a Etapa 5 e Etapa 6, fator este explicado pelo processo de desnitrificação. Quanto à constância dos valores de $N-NO_2^-$, isto pode ser explicado pelo fato de ser um elemento intermediário tanto durante a nitrificação quanto durante a desnitrificação.

Durante a Etapa 4, a fim de favorecer a conversão de nitrogênio amoniacal em $N-NO_3^-$, optou-se por diluir o efluente de modo a reduzir a COV aplicada ao sistema (Tabela 20). Esse procedimento teve como objetivo a diminuição da concentração de $N-NH_3$ e a atenuação da concentração de matéria orgânica na entrada dos módulos aeróbios. Tal procedimento é justificado, pois no laticínio da USP Pirassununga, o soro de queijo é descartado diretamente no efluente, ocasionando um aumento considerável na concentração de matéria orgânica.

Em laticínios convencionais, tal procedimento não é adotado, já que normalmente aproveita-se o soro na confecção de vários produtos lácteos. Ainda a

respeito da carga orgânica volumétrica aplicada, verificou-se que essa apresentou uma relação linear com a carga orgânica volumétrica removida (Figura 26).

Outro grande problema causado pelo descarte de soro de queijo diretamente no efluente é a elevada relação DQO:N-NTK, pois o soro é rico em lactose, e isto gera um transtorno muito grande durante a etapa de nitrificação. Se o sistema não é projetado para remover tanta matéria orgânica nos módulos anaeróbios, ocorre presença de grande quantidade de matéria orgânica nos módulos aeróbios, isto proporciona inibição das bactérias oxidantes de amônia e oxidantes de nitrito devido à competição por oxigênio com as bactérias aeróbias heterotróficas.

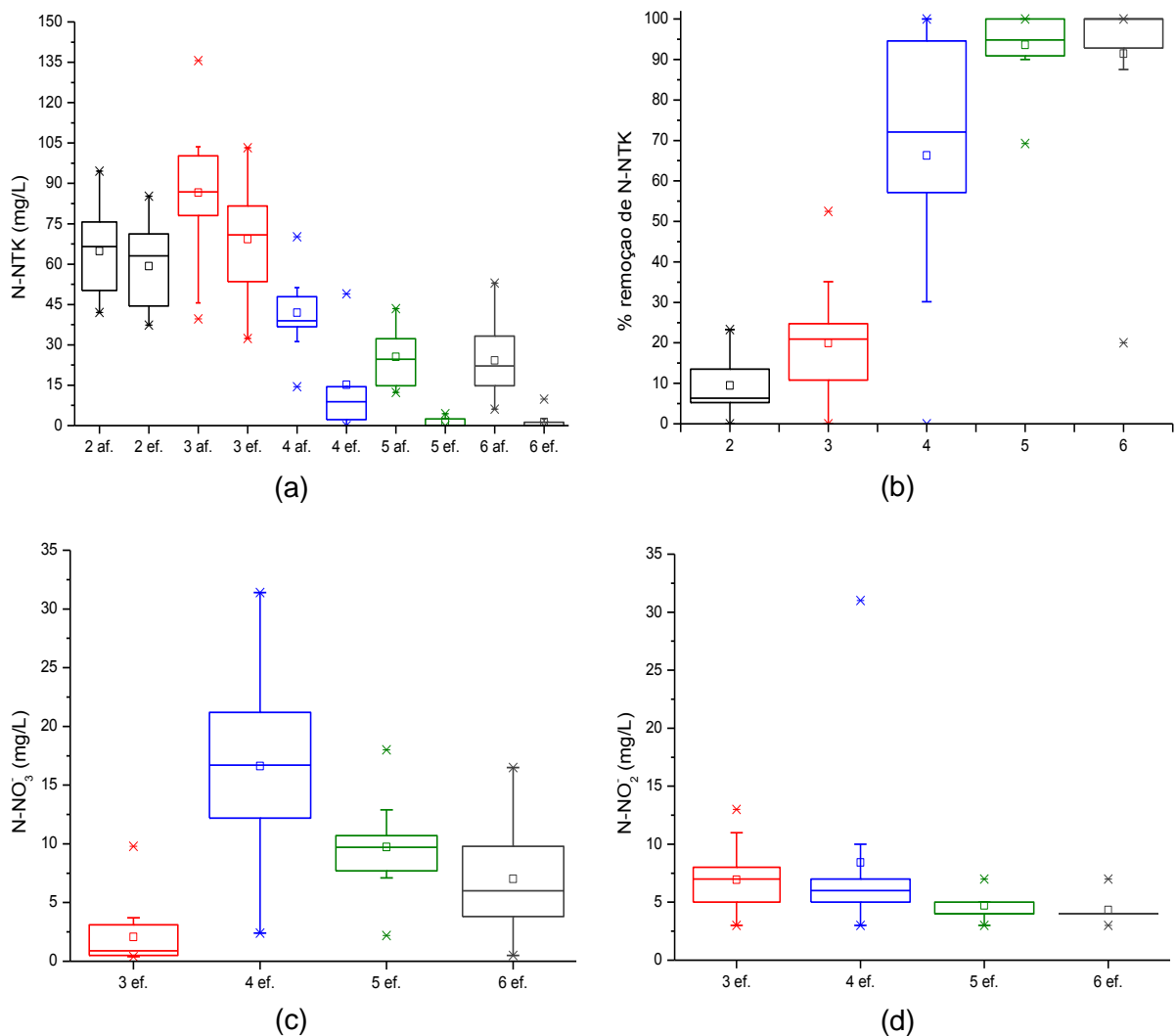


Figura 28 - Representação do gráfico boxplot dos parâmetros de monitoramento do reator combinado anóxico-aeróbio: (a): N-NTK; (b) % de remoção de N-NTK; (c): N-NO₃⁻ efluente; (d) N-NO₂⁻ efluente.

Após a diluição do efluente (Etapa 4), o aumento nas razões de nitrificação e nitratação foram rapidamente observadas, uma vez que se pode verificar a diminuição da concentração de N-NH_4^+ efluente concomitantemente com o aumento na concentração de N-NO_3^- efluente, e embora N-NO_2^- efluente tenha se mantido constante, apresentou ganho da razão de produção, pois houve diminuição de concentração de N-NH_4^+ efluente. Estes dados encontram-se na Tabela 25 e Figura 28.

Araújo Jr (2006) estudou um reator combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo aplicado ao tratamento de águas residuárias de indústria produtora de lisina. Durante etapa com $R=0$ obteve valores de $\text{N-NTK}_{\text{efluente}}$ igual a 156 ± 18 (mg.L^{-1}) e N-NO_3^- efluente igual a 120 ± 17 (mg.L^{-1}). No presente trabalho estes valores são $41,9 \pm 3,4$ (mg.L^{-1}) e $16,6 \pm 2,0$ (mg.L^{-1}), respectivamente, apresentando menor eficiência de conversão durante a etapa de nitrificação quando comparado ao outro trabalho.

No entanto, verificou-se que para as condições operacionais estabelecidas na Etapa 4, o sistema estava apto a conversão de nitrogênio amoniacal em N-NO_3^- . Diante disso, seguiu-se para Etapa 5 em que foi realizada a recirculação do efluente do módulo E para o módulo A com uma razão de 1:1 (vazão de recirculação : vazão alimentação do sistema), com objetivo de avaliar o processo de desnitrificação.

Com a recirculação do efluente, de acordo com teste de Tukey a 5% de significância, verificou-se que houve diferença estatística entre as médias dos valores referentes às eficiências de remoção de matéria orgânica das Etapas 4 e 5, além das concentrações de $\text{DQO}_{\text{Bruta}}$ e $\text{DQO}_{\text{Filtrada}}$ no efluente (Tabela 19 e Figura 25), mostrando assim que a recirculação do efluente aumentou a eficiência de remoção da matéria orgânica.

Rodríguez (2006) estudou a aplicação de filtro biológico percolador (FB) em águas residuárias, constituído de módulos sobrepostos, de modo que o primeiro seria responsável pela nitrificação e o seguinte pela desnitrificação. A carga orgânica volumétrica aplicada foi de $0,26 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Foi verificada a conversão 60 a 74% do nitrogênio amoniacal em N-NO_3^- , com concentrações de N-NH_4^+ e N-NO_3^- abaixo de 10 mg.L^{-1} no efluente. Já no presente trabalho, as concentrações de N-NH_4^+ no efluente foram de aproximadamente $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$, remoção de N-NTK foi de $94,2 \pm 2,8\%$ e a concentração de N-NO_3^- efluente foi de $9,7 \pm 1,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (Etapa 5).

A recirculação do efluente propiciou a remoção quase que completa do N-NTK e do N-NH_4^+ do efluente do sistema (Tabela 24, Tabela 25, Figura 28a e Figura 28b), assim como as concentrações de N-NO_3^- efluente foram inferiores às da

Etapa 4 (Tabela 25 e Figura 28c). Foram observadas concentrações significativas de N-NO_2^- no efluente ($4,7 \pm 0,4 \text{ mg.L}^{-1}$), o que pode estar associado ao fato de nitrito ser elemento intermediário tanto no processo de nitratação quando elemento intermediário durante a desnitrificação via nitrato.

Como última etapa do trabalho, avaliou-se a influência da taxa de recirculação, alterando-se a razão de recirculação para 2:1 (Etapa 6). Em relação à remoção de matéria orgânica, o aumento na taxa de recirculação do efluente não levou a uma diminuição na concentração do efluente (Tabela 19 e Figura 25), de acordo com teste de Tukey a 5% de significância, tal resultado era esperado uma vez que os valores já eram muito baixos na Etapa 5. Com relação ao processo de nitrificação e desnitrificação simultânea observou-se valores próximos aos obtidos na Etapa 5, sendo N-NO_2^- efluente igual a $4,3 \pm 0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e N-NO_3^- efluente igual a $7,1 \pm 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente, estes valores não diferem a 5% de significância quando comparados aos obtidos durante a Etapa 5.

Araújo Júnior (2006) verificou que a eficiência de desnitrificação estava associada ao aumento na taxa de recirculação, no presente trabalho não foi observada uma melhoria do processo de remoção de nutrientes com o aumento da taxa de recirculação. Outros trabalhos também não encontraram uma relação entre o incremento da taxa de recirculação com o aumento na eficiência de remoção de N-NTK.

Pontes (2009) verificou que o aumento da taxa de recirculação de 0,5 para 1,5 acarretou na redução da remoção de N-NTK de 59 para 44%. Oliveira Netto (2011) estudando reatores combinados anaeróbio-aeróbio com recirculação de efluente constatou que a inserção da recirculação do efluente propiciou a remoção de nitrogênio, além de proporcionar a recuperação da alcalinidade e ciclagem interna das fontes de carbono e doadores de elétrons necessários para promover a desnitrificação. No entanto, em seu trabalho, não foi constatado nenhum padrão que pudesse indicar a influência da razão de recirculação na remoção de N-NTK.

Com o objetivo de avaliação e compreensão das características do meio, analisou-se a tensão de ORP e a concentração de OD ao longo dos perfis espaciais durante as Etapas 4, 5 e 6. Isto foi fundamental para compreensão dos processos de nitrificação e desnitrificação em ambientes anaeróbio, aeróbio e anóxico. A Figura 29 expõe os valores de ORP e OD ao longo dos perfis espaciais das Etapas 4, 5 e 6.

Em todas as etapas medidas, houve semelhança no perfil de OD, e embora se conhecendo o efeito de OD e a competição do O_2 com $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$ como aceptores finais de elétrons, ou seja, avaliação do potencial de desnitrificação do meio. Avaliou-se fundamentalmente o efeito do ORP no processo de nitrificação e desnitrificação, pois seus gráficos ficaram mais representativos e mereceu destaque durante a avaliação.

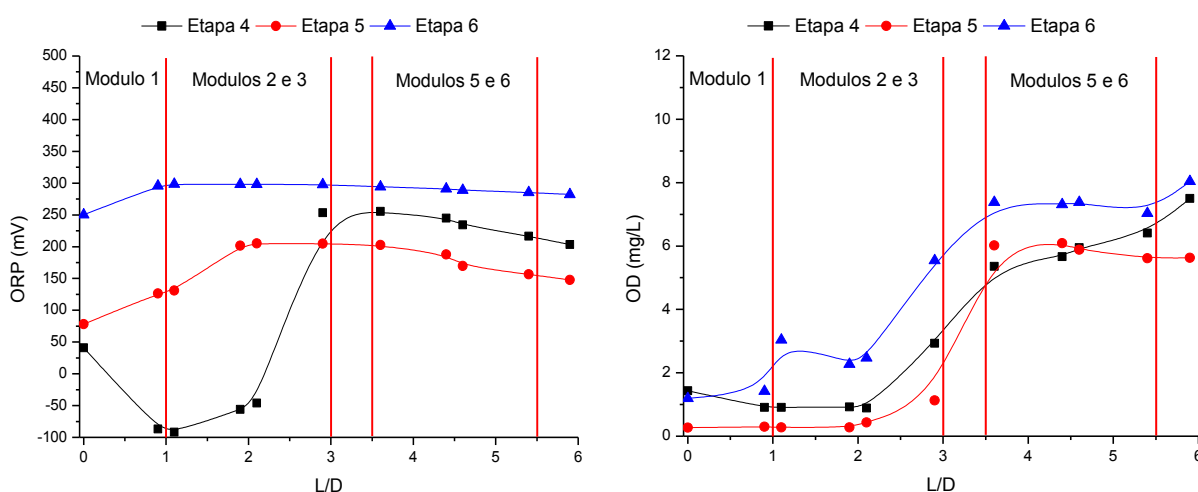


Figura 29 - Perfis espaciais do reator combinado anaeróbio-aeróbio: (a): Potencial de Oxirredução (ORP); (b): Oxigênio Dissolvido (OD).

Durante a Etapa 4 nota-se claramente um processo anaeróbio-aeróbio devido a grande diferença entre a entrada do módulo 1 ($ORP \approx -100$ mV, anaeróbio com presença de substâncias com maior potencial de doadores de elétrons) e entrada do módulo 5 ($ORP \approx 250$ mV, aeróbio com presença de elementos com maior potencial de receptores de elétrons) (MADIGAN et al., 2012). O valor elevado de ORP obtido na saída do módulo 3 (considerado inicialmente como anaeróbio) é justificado pela difusão ocorrida devido à proximidade ao difusor de ar. Este perfil de ORP justifica o sucesso do processo de nitrificação ocorrido durante a Etapa 4, no qual grande parte do $N-NTK_{afuente}$ transformou-se em $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$.

A Etapa 5 caracteriza-se como um processo anóxico-aeróbio, e os módulos que inicialmente eram anaeróbios, agora possuem valores de ORP mais elevados devido à presença de $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$. A entrada do módulo 1 possui ORP de 125 mV e a entrada do módulo 5 possui 200 mV. Observou-se nesta etapa o processo de nitrificação e desnitrificação simultânea, uma vez que houve redução no $N-NO_3^-$ na saída do reator quando comparado à concentração na saída da Etapa 4.

A Etapa 6 possui valores de perfil e monitoramento muito próximos aos da Etapa 5, no entanto, devido à maior razão de recirculação, nota-se o aumento significativo dos valores de ORP ao longo do perfil, sendo praticamente constante e com valor de 300 mV em todos os pontos. Isto também explica o não ganho de eficiência do processo de desnitrificação, uma vez que o meio passou a apresentar características predominantemente aeróbias.

Era de se esperar um aumento significativo da concentração de biomassa no sistema, uma vez que os valores de ORP indicavam um ambiente propício ao desenvolvimento de microrganismos aeróbios, portanto, com maior potencial de conversão de matéria orgânica em biomassa.

Entretanto, os valores da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) ao final da Etapa 5 ($5,7 \text{ g SSV.L}^{-1}$) e da Etapa 6 ($5,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$) foram praticamente os mesmos, não podendo afirmar que houve aumento significativo da concentração de biomassa transcorridos os 100 dias operação. Vale ressaltar que as amostras para análise de sólidos foram coletadas no ponto localizado a 45 cm do fundo do reator e sem agitação para homogeneização, não havendo certeza da real concentração da mesma.

Bodík et al. (2003) avaliaram um sistema em escala real composto por filtro anaeróbio seguido de sistema de lodos ativados. O sistema estudado apresentou eficiências de remoção de matéria orgânica em 79 e 83% e remoção de nitrogênio amoniacal entre 46 e 87%. Os autores concluíram que é possível operar o sistema por longos períodos sem a necessidade de descartes periódicos de lodo.

Considerando os parâmetros de qualidade das águas e os padrões de lançamento de efluentes dispostos nas Resoluções 357 e 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, o biorreator comporta-se de maneira excelente, atingindo uma eficiência média de 96% de remoção de DQO, superior aos 60% exigido. Isto representa uma concentração média de 48 mg DQO.L^{-1} . Quanto ao nitrogênio amoniacal, exige-se concentração máxima de $20 \text{ mg N-NH}_4^+.\text{L}^{-1}$, valor este muito superior ao alcançado, pois o biorreator foi capaz de remover o N-NH_4^+ quase que completamente. Com relação à temperatura e pH, o efluente sempre estará dentro destes padrões, pois a temperatura mantém-se a ambiente e o pH variou entre 6,5 e 8,5.

A Tabela 26 compara os resultados obtidos no presente trabalho com estudos que avaliaram sistemas de tratamento com etapas anaeróbias e aeróbias utilizadas no tratamento de efluentes.

Tabela 26 - Comparação do biorreator combinado anóxico-aeróbio com regime de operação contínuo com diferentes sistemas de tratamento de efluentes.

Tipo de sistema de tratamento	Água residuária			Relação DQO:N-NTK	COV (kgDQO/m ³ .d)	Remoção			Referência Bibliográfica
	Procedência	DQO (mg/L)	N-NTK (mg/L)			DQO (%)	N-NTK (%)	N-N _t (%)	
Reator anaeróbio-aeróbio R = 1,0	Laticínio	1201	23	52,2	0,7	96	91	36	Presente trabalho
Reator anaeróbio-aeróbio R = 1,5	Abatedouro de aves	880	65	13,5	3,3	90	44	41	Pontes (2009)
Reator anaeróbio-aeróbio R = 1,5	Esgoto sanitário	627	40	15,7	1,31	95	86	75	Oliveira Netto (2012)
Reator anaeróbio-aeróbio R = 3,0	Esgoto sanitário	553	41	13,5	1,17	92	68	-	Oliveira Netto (2012)
Reator anaeróbio-aeróbio R = 3,5	Indústria alimentícia	1400	160	8,8	0,97	97	94	77	Araújo Júnior (2006)
Reatores anaeróbio e aeróbio em série	Abatedouro de aves	1040	180	5,8	0,39	92	95	-	Del Pozo (2003)
Reator integrado anaeróbio-aeróbio	Abatedouro de aves	1820	190	9,6	0,77	93	91	67	Del Pozo (2005)
Filtro anaeróbio seguido de filtro aeróbio R = 3,0	Laticínio	2078	146	14,2	0,67	99	-	81	Lim e Fox (2011)

Fonte: Do autor. (adaptado de Pontes, 2009).

De acordo com os valores apresentados, verifica-se que para condições de COV_{aplicada} semelhantes aos da literatura, o biorreator combinado anóxico-aeróbio apresentou desempenho satisfatório, com elevadas remoções de DQO (96%) e N-NTK (91%), no entanto a remoção de N-N_t foi relativamente baixa, o que provavelmente está vinculado a alguns fatores. Primeiramente, existe uma relação DQO:N-NTK muito elevado no afluente, fator este justificado pelo excesso de soro de queijo nas águas residuárias do laticínio escola da USP de Pirassununga. Há um pH levemente alto durante o processo de nitrificação, ocasionando leve inibição devido à presença de N-NO₃, reduzindo a atividade das bactérias oxidantes

de nitrito. Outro fator que pode ter interferido negativamente na remoção de $N-N_t$ foi a baixa matéria orgânica presente no meio, pois a mesma é necessária para a desnitrificação, além do elevado valor de ORP, diminuindo as regiões anóxicas, necessárias para o processo de desnitrificação.

Hao; Doddema e van Groenestijn (1997) estudaram os mecanismos que afetam a nitrificação e desnitrificação simultânea em valos de oxidação e concluíram que o gargalo do processo de desnitrificação é a falta de zonas adequadas para a desnitrificação e da ausência de compostos orgânicos disponíveis para os microrganismos desnitrificantes.

Com relação às legislações ambientais, e buscando atender a resolução nº 357, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, deve-se ter o devido cuidado sobre em que classe está se despejando os efluentes produzidos. Considerando águas doces, e sabendo que possuem Classes 1, 2, 3 e 4. Sabe-se que $N-NH_4^+$, $N-NO_3^-$ e $N-NO_2^-$ não devem superar $13,3 \text{ mg.L}^{-1}$, 10 mg.L^{-1} e $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. A DBO não restringe para a Classe 4, sendo 10 mg.L^{-1} , 5 mg.L^{-1} e 3 mg.L^{-1} , para Classe 3, Classe 2 e Classe 1, respectivamente.

Quanto menor a classe do rio ou sua vazão mínima, maior o cuidado com relação ao tratamento de efluente. Deve-se aplicar a equação da continuidade considerando a vazão de diluição, conforme a Equação (3.1), e a partir destas informações, avalia-se a viabilidade do projeto de acordo com o corpo receptor.

A resolução nº 430, que dispõe sobre condições, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos receptores é mais aplicável neste caso, pois independente do onde esteja sendo lançado o efluente, pode-se avaliar se está ou não atendendo os parâmetros exigidos.

Com relação a pH, temperatura, materiais sedimentáveis e remoção mínima de matéria orgânica, todas as Etapas alcançam estes objetivos. Pois se exige pH entre 5 e 9, temperatura inferior a 40°C , materiais sedimentáveis até 1 mL.L^{-1} e remoção de 60% de DBO. Como a remoção mínima de DQO atingida foi de 83,5% durante a Etapa 2, considera-se que todas as etapas atingiram este objetivo.

O fator exigido que mais restringe o sucesso do projeto é a concentração de nitrogênio amoniacal total, pois de acordo com a resolução nº 430, exige-se valores inferiores a 20 mg.L^{-1} .

A Etapa 1, Etapa 2 e Etapa 3 obtiveram valores de 46,5 mgN-NH₄⁺.L⁻¹, 43,6 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ e 45,9 mgN-NH₄⁺.L⁻¹, respectivamente. Portanto, todas ficaram fora dos padrões exigidos pelo conselho nacional do meio ambiente.

Ficou comprovado que o projeto apenas ficou viável, do ponto de vista legal e ambiental, a partir do momento que houve acréscimo dos módulos aeróbios com controle de COV_{aplicada}. A Etapa 4 apresentou 6,1 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ de concentração efluente, a Etapa 5 apresentou 0,8 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ de concentração efluente e a Etapa 6 apresentou 1,2 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ de concentração efluente. Projetos similares a estas três etapas podem ser aplicadas em estação de tratamento de efluente com o objetivo de remover matéria orgânica e nitrogênio amoniacal total, garantindo assim atendimento às normas ambientais nacionais vigentes.

5.2 PERFIS ESPACIAIS

Para avaliar melhor os objetivos específicos, os perfis espaciais realizados ao final de cada uma das etapas foram comparados, sendo os resultados apresentados na Figura 30, Figura 31, Figura 32, Figura 33, Figura 34 e Figura 35.

A Tabela 27 apresenta os valores médios obtidos durante as etapas 1 (TDH = 48h) e 2 (THD = 24h). O biorreator possuía cinco pontos de coleta, sendo todos anaeróbios, somando-se a estes pontos, foram coletadas amostras da entrada (E) e da saída (S) do biorreator.

Tabela 27 - Dados dos perfis espaciais da Etapa 1 e Etapa 2.

	E	A1	A2	A3	A4	A5	O6	O7	O8	O9	S
*DQO _{B(E1)}	3072	487	268	441	491	496	-	-	-	-	472
*DQO _{B(E2)}	2052	861	325	315	291	365	-	-	-	-	394
*DQO _{F(E1)}	2811	646	366	395	399	485	-	-	-	-	446
*DQO _{F(E2)}	1899	739	271	256	258	303	-	-	-	-	351
*AB _(E1)	1663	2408	2453	2416	2408	2284	-	-	-	-	2264
*AB _(E2)	528	1027	1293	1248	1282	1272	-	-	-	-	1271
*AVT _(E1)	1130	1130	211	211	222	266	-	-	-	-	250
*AVT _(E2)	834	473	243	265	232	146	-	-	-	-	182
pH _(E1)	7,50	7,53	7,61	7,58	7,66	7,52	-	-	-	-	7,92
pH _(E2)	7,11	7,31	7,37	7,38	7,36	7,36	-	-	-	-	7,61
*N-NH ₄ ⁺ _(E1)	61	57	56	56	56	55	-	-	-	-	54
*N-NH ₄ ⁺ _(E2)	33	33	34	34	34	33	-	-	-	-	28
*N-NTK _(E2)	44	44	43	43	41	42	-	-	-	-	41

* mg.L⁻¹; B = Bruta; F = Filtrada; E = Entrada; (E1) = Etapa 1; (E2) = Etapa 2; S = Saída; (A1, A2, A3, A4 e A5) = Pontos de coleta anaeróbios; (O6, O7, O8 e O9) = Pontos de coleta aeróbios (óxicos).

Comparando-se os perfis espaciais das duas etapas, tanto DQO_{Bruta} quanto $DQO_{Filtrada}$ apresentam o mesmo comportamento, sendo que grande parte da remoção ocorreu logo no primeiro ponto de coleta, ou seja, no primeiro módulo do sistema. A Etapa 1 apresentou redução de 84% (DQO_{Bruta}) e 77% ($DQO_{Filtrada}$) entre a entrada (E) e o primeiro ponto (A1). Já a Etapa 2 foi verificada a redução de 58% de DQO_{Bruta} e 61% de redução de $DQO_{Filtrada}$. Durante a Etapa 2, a redução não foi tão rápida no início do processo pelo fato de possuir maior $COV_{aplicada}$.

Quanto à AB, também há relação entre as duas etapas. Enquanto na Etapa 1 foi verificado aumento global na concentração de AB em 36%, sendo 44% entre a entrada (E) e o primeiro ponto (A1), na Etapa 2 houve aumento global de 140% na concentração, sendo que 94% foi entre a entrada (E) e o primeiro ponto (A1). Estes valores comprovam que o biorreator mostrou-se estável ao longo do perfil espacial para ambas as etapas.

As duas etapas apresentaram eficiência de remoção de 78% para AVT. Em ambas as etapas, o sistema anaeróbio foi capaz de consumir os compostos intermediários, tornando o sistema estável.

Os valores de pH foram adequados para o desenvolvimento dos microrganismos anaeróbios. Foi verificado um incremento de pH em 5% em relação ao afluente para a Etapa 1 e um incremento de 7% em relação ao afluente para a Etapa 2. Segundo Speece (1996), as arqueias metanogênicas preferem condições de pH próximas à neutralidade, sendo a faixa ótima entre 6,5 e 8,2.

Como era de se esperar, não houve redução significativa da concentração de $N-NH_4^+$ ao longo dos perfis espaciais. Enquanto a Etapa 1 foi observada a remoção 11%, na Etapa 2 verificou-se a remoção de 15%, além da remoção de apenas 6% da concentração de N-NTK. Em ambos os casos, nota-se pouca variação nos valores ao longo dos perfis espaciais.

Comparando os valores da Tabela 27 com os resultados obtidos durante as etapas 1 e 2, da Fase 2 do trabalho realizado por Pontes (2009), nota-se que ambos os trabalhos apresentam ganho de pH e redução de AB e AVT durante os perfis espaciais.

Os perfis espaciais da Etapa 1 e os perfis espaciais da Etapa 2 são apresentados nas Figuras Figura 30 e Figura 31, respectivamente. Ambas as etapas

apresentaram somente condições anaeróbias com os Módulos 1, 2 e 3, respectivamente.

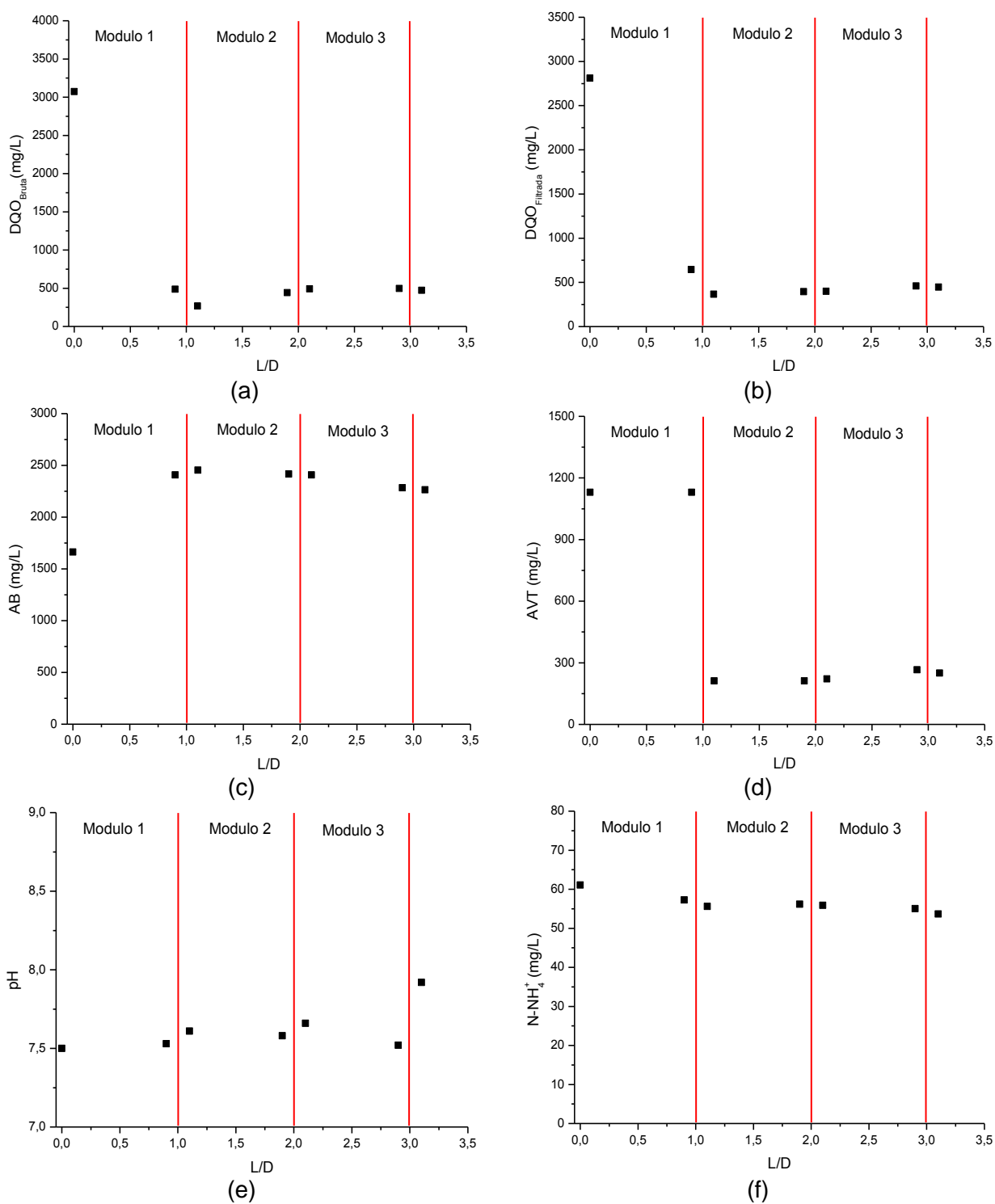


Figura 30 - Perfis espaciais dos módulos 1, 2 e 3 - Etapa 1: (a): DQO_{Bruta}; (b): DQO_{Filtrada}; (c): Alcalinidade a Bicarbonato (AB); (d): ácidos voláteis totais (AVT); (e): pH; (f): N-NH₄⁺. *Módulo 1 = Módulo A; Módulo 2 = Módulo B; Módulo 3 = Módulo C.

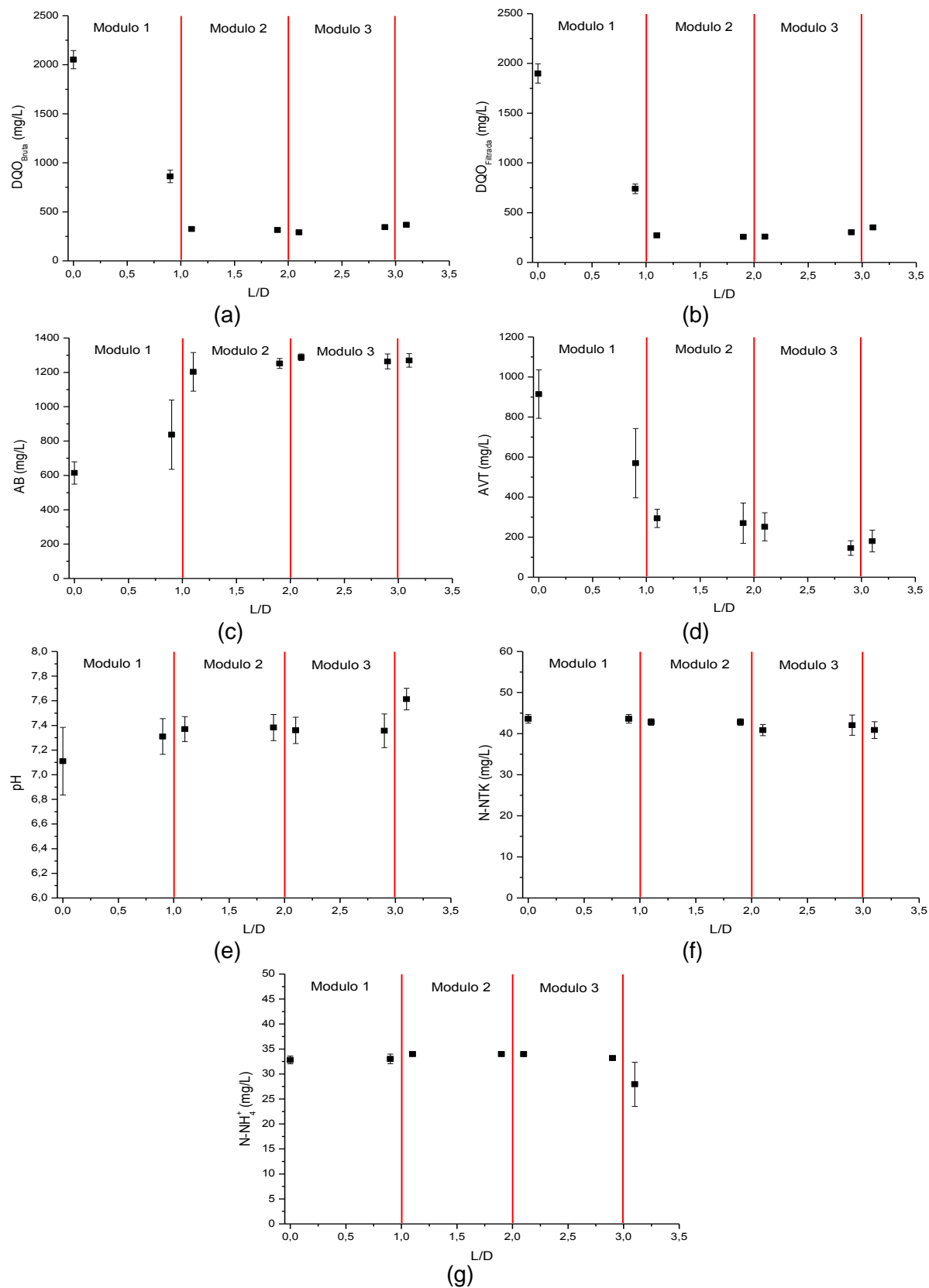


Figura 31 - Perfis espaciais dos módulos 1, 2 e 3 - Etapa 2: (a): DQO_{Bruta}; (b): DQO_{Filtrada}; (c): Alcalinidade a Bicarbonato (AB); (d): ácidos voláteis totais (AVT); (e): pH; (f): N-NTK; (g): N-NH₄⁺.

*Módulo 1 = Módulo A; Módulo 2 = Módulo B; Módulo 3 = Módulo C.

Pontes (2009) realizou estudos hidrodinâmicos de seu biorreator quando possuía apenas os módulos anaeróbios e conclui que havia características de fluxo próximo ao pistonado (PFR), ou fluxo com baixa dispersão. O mesmo comportamento espera-se deste trabalho.

Em função dos resultados obtidos nas Etapas 1 e 2, optou-se por trabalhar com o TDH de 24h para os módulos anaeróbios. Em seguida, foram acoplados os compartimentos aeróbios. Desta forma, a Etapa 3 e Etapa 4 operaram em condições anaeróbia-aeróbias, tendo como características a não recirculação de efluente, com diferentes condições de $COV_{aplicada}$, avaliando a relação DQO:N-NTK favorável ao processo de nitrificação.

A Tabela 28 apresenta os valores médios obtidos durante a Etapa 3 e a Etapa 4. O biorreator possuía nove pontos de coleta, sendo cinco pontos anaeróbios (A1, A2, A3, A4 e A5) e quatro pontos aeróbios (O6, O7, O8 e O9).

Tabela 28 - Dados dos perfis espaciais da Etapa 3 e Etapa 4.

	<i>E</i>	<i>A1</i>	<i>A2</i>	<i>A3</i>	<i>A4</i>	<i>A5</i>	<i>O6</i>	<i>O7</i>	<i>O8</i>	<i>O9</i>	<i>S</i>
*DQO _{B(E3)}	4065	2150	1476	1156	1174	1102	717	482	379	442	355
*DQO _{B(E4)}	1370	512	388	374	340	359	72	59	64	66	91
*DQO _{F(E3)}	3730	1332	500	389	315	164	170	197	197	193	168
*DQO _{F(E4)}	1085	268	159	126	124	76	84	66	61	84	62
*AB _(E3)	1141	1549	1847	1865	1819	1877	1871	1794	1756	1790	1788
*AB _(E4)	338	564	614	615	614	594	570	591	581	602	588
pH _(E3)	7,66	7,55	7,76	7,79	7,64	7,90	8,21	8,23	8,03	8,25	8,25
pH _(E4)	6,94	7,05	7,21	7,17	7,33	7,68	7,95	7,97	8,00	7,99	7,99
*N-NTK _(E3)	94	113	137	119	122	118	108	108	108	104	101
*N-NTK _(E4)	45	40	40	39	31	22	1,6	1,3	1,1	0,9	0,5
*N-NH ₄ ⁺ _(E3)	70	67	69	65	63	64	63	62	63	59	59
*N-NH ₄ ⁺ _(E4)	16,1	22,6	19,1	19,0	16,2	4,7	0	0	0	0	0
*N-NO ₂ ⁻ _(E3)	-	-	-	-	-	-	4	6	5	5	5
*N-NO ₂ ⁻ _(E4)	-	-	-	-	2	7	6	6	6	6	6
*N-NO ₃ ⁻ _(E3)	-	-	-	-	-	-	0,6	0,4	1,0	0,7	0,7
*N-NO ₃ ⁻ _(E4)	-	-	-	-	2,2	8,2	16,0	16,4	17,7	17,9	17,6

* mg.L⁻¹; B = Bruta; F = Filtrada; E = Entrada; (E3) = Etapa 3; (E4) = Etapa 4; S = Saída; (A1, A2, A3, A4 e A5) = Pontos de coleta anaeróbios; (O6, O7, O8 e O9) = Pontos de coleta aeróbios (óxicos).

Os módulos anaeróbios removeram 72% de DQO_{Bruta} e 95% de DQO_{Filtrada} durante a Etapa 3 e 73% de DQO_{Bruta} e 92% de DQO_{Filtrada} durante a Etapa 4. Isto contribuiu para remoção global de 91% de DQO_{Bruta} e 95% de DQO_{Filtrada} para a Etapa 3 e 93% de DQO_{Bruta} e 94% de DQO_{Filtrada} para a Etapa 4. Nota-se que, durante a Etapa 3 houve elevada concentração de matéria orgânica

(717 mgDQO_{Bruta}.L⁻¹) na entrada do Módulo 5 (O6). Além disso, verificou-se o crescimento excessivo de biomassa aeróbia heterotrófica, em detrimento das bactérias aeróbias autotróficas nitrificantes, desta forma, comprometeu o processo de nitrificação. Na Etapa 4, com a redução de COV_{aplicada}, a entrada no Módulo 5 (O6) passou a ter menor concentração de matéria orgânica (170 mgDQO_{Bruta}.L⁻¹), dessa maneira, favoreceu o processo de nitrificação.

Zhu e Chen (2001) afirmam que quando se aplica razão C:N entre 1 e 2, resulta em redução de nitrificação em aproximadamente 70% quando comparada à aplicação de razão C:N igual à zero. Neste estudo, comparando-se os pontos (O6 = 717 mgDQO_{Bruta}.L⁻¹) e (O9 = 442 mgDQO_{Bruta}.L⁻¹) da Etapa 3 com os pontos (O6 = 170 mgDQO_{Bruta}.L⁻¹) e (O9 = 193 mgDQO_{Bruta}.L⁻¹) da Etapa 4, percebe-se que a variação de DQO_{Bruta} durante a Etapa 3 resulta em crescimento de biomassa aeróbia heterotrófica, inibindo assim a atividade das nitrificantes.

Com relação à AB, a Etapa 3 obteve um aumento de 56% e a Etapa 4 obteve um aumento de 73%. Enquanto isso, houve um aumento de 7% no pH durante a Etapa 3 e aumento de 15% no pH durante a Etapa 4. Isto demonstrou que o biorreator continuou estável. Com o início do processo de nitrificação (Etapa 4) não reduziu a AB na saída do biorreator, embora o processo de nitrificação seja responsável pelo consumo de alcalinidade (METCALF; EDDY, 2003). Araújo Jr (2006) observou claramente o consumo de alcalinidade durante a etapa de nitrificação, sendo AB_{Afluente} igual a 606 mg.L⁻¹ e AB_{Efluente} igual a 206 mg.L⁻¹. Enquanto isso, durante a etapa de desnitrificação, obteve AB_{Afluente} igual a 518 mg.L⁻¹ e AB_{Efluente} igual a 519 mg.L⁻¹.

Os perfis espaciais da Etapa 3 e os perfis espaciais da Etapa 4 são apresentados nas Figuras Figura 32 e Figura 33, respectivamente. Ambas as etapas apresentaram condições anaeróbia-aeróbias sem recirculação de efluente com os Módulos 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Os três primeiros módulos são anaeróbios e os dois últimos são aeróbios.

Diferentemente das Etapas 1 e 2, espera-se comportamento hidrodinâmico com maior dispersão devido à mistura causada pela zona aerada, provocando aumento de dispersão longitudinal do fluxo (PONTES, 2009). Conforme se aumenta a dispersão longitudinal, mais se afasta de um reator pistonado (PFR) e mais aproxima de um reator CSTR.

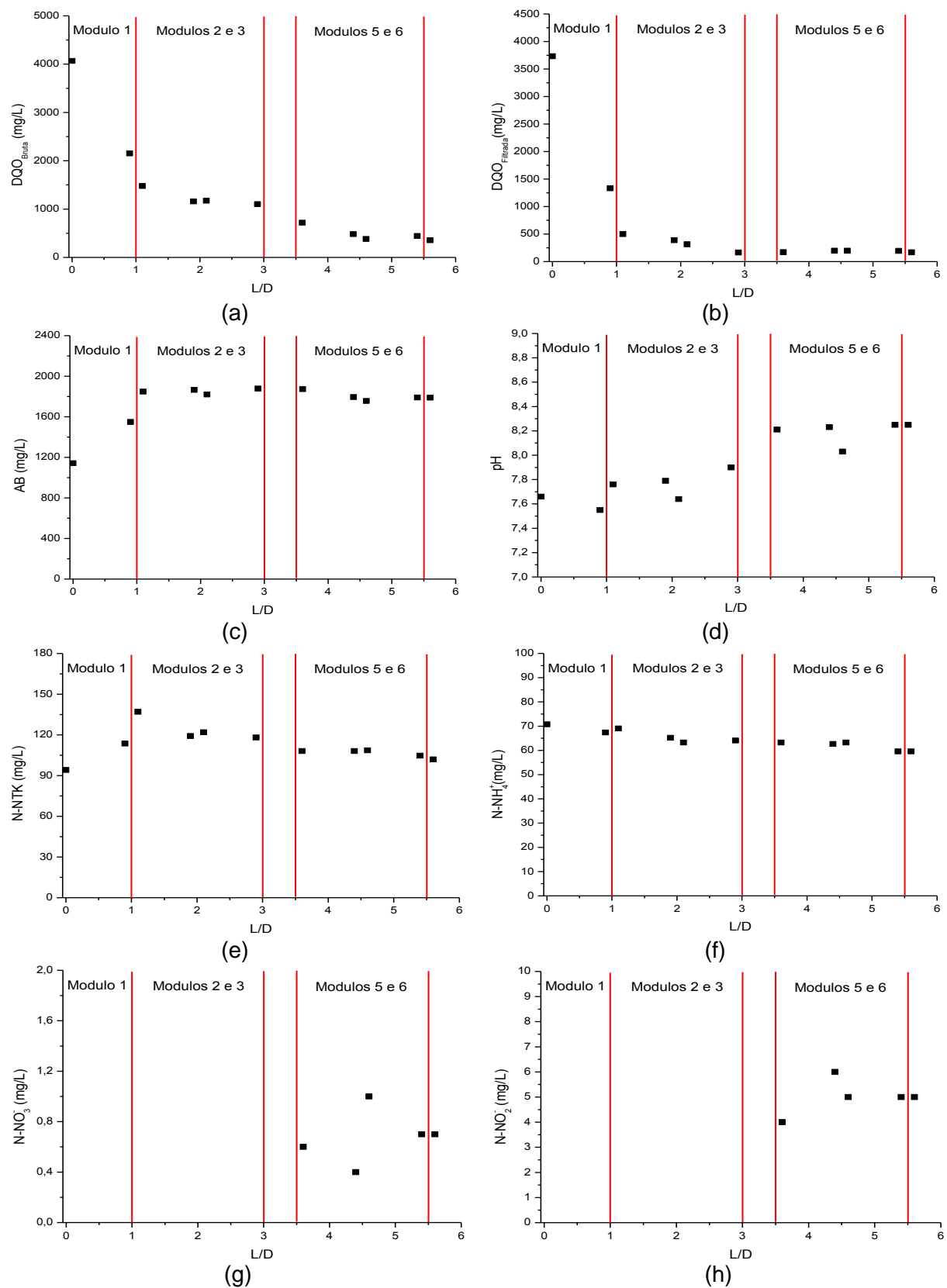


Figura 32 - Perfis espaciais dos módulos 1, 2, 3, 4 e 5 - Etapa 3: (a): DQO_{Bruta} ; (b): $DQO_{Filtrada}$; (c): Alcalinidade a Bicarbonato (AB); (d): pH; (e): N-NTK; (f): N-NH₄⁺; (g) N-NO₃⁻; (h) N-NO₂⁻.

*Módulo 1 = Módulo A; Módulo 2 = Módulo B; Módulo 3 = Módulo C; Módulo 5 = Módulo D; Módulo 6 = Módulo E.

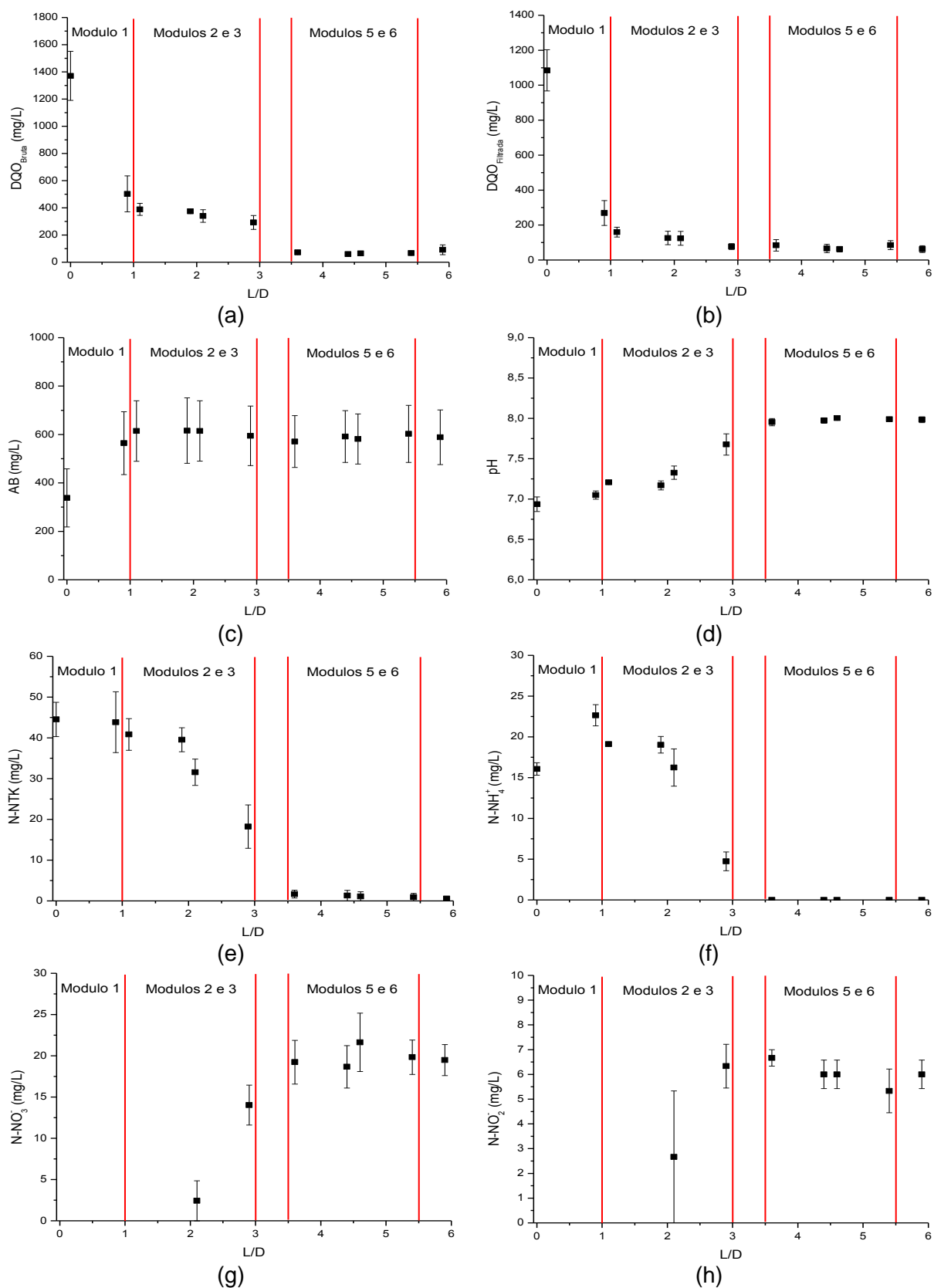


Figura 33 - Perfis espaciais dos módulos 1, 2, 3, 4 e 5 - Etapa 4: (a): DQO_{Bruta} ; (b): $DQO_{Filtrada}$; (c): Alcalinidade a Bicarbonato (AB); (d): pH; (e): N-NTK; (f): $N-NH_4^+$; (g) $N-NO_3^-$; (h) $N-NO_2^-$.

*Módulo 1 = Módulo A; Módulo 2 = Módulo B; Módulo 3 = Módulo C; Módulo 5 = Módulo D; Módulo 6 = Módulo E.

Durante a Etapa 3, houve aumento na ordem de 7% da concentração de N-NTK entre os valores da entrada (E) e os valores da saída (S). Isto se explica pelo fato de ter ocorrido produção de biomassa aeróbia heterotrófica, a qual foi arrastada para fora do reator. Com relação à concentração de N-NH_4^+ , manteve-se praticamente constante ao longo do biorreator. Como consequência dos motivos já citados, não houve produção de N-NO_3^- , resultando em valores próximos a $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ na saída do biorreator. Este fato é justificado tanto pela elevada relação DQO:N-NTK, quanto pelo pH ligeiramente elevado, o que provocou inibição das bactérias oxidantes de nitrito. Os valores de N-NO_2^- mostraram-se relativamente constantes e próximos a 5 mg.L^{-1} ao longo dos módulos aeróbios.

Durante a Etapa 4, em que foi reduzida a $\text{COV}_{\text{aplicada}}$ ao sistema, foi verificado o processo de nitrificação. Dessa forma, constatou-se que o controle de $\text{COV}_{\text{aplicada}}$ ao sistema proporciona ganho significativo nos processos envolvidos na conversão de nitrogênio. Com relação a N-NTK, enquanto a Etapa 4 apresentou remoção global de 98%, com o ponto de coleta O6 igual a $1,6 \text{ mgN-NTK.L}^{-1}$, a Etapa 3 apresentou remoção global nula e com o ponto de coleta O6 igual $108 \text{ mgN-NTK.L}^{-1}$. Na Etapa 4, nota-se também que tanto a remoção de N-NTK quanto N-NH_4^+ vai ocorrendo gradativamente ao longo do perfil espacial do biorreator, e possuem valores próximos a zero nos compartimentos aeróbios, fator este explicado pela grande dispersão longitudinal esperada devido à aeração.

Os valores de N-NO_3^- ao longo do perfil espacial durante a Etapa 4 estão de acordo com as remoções de N-NTK e N-NH_4^+ observadas. Os dados fornecidos pela Figura 29, referentes às concentrações de OD e valores de ORP, esclareceram os valores obtidos ao longo dos perfis espaciais. Devido ao efeito da contradifusão de ar ao longo do Módulo 3 (anaeróbio), os pontos de coleta A4 e A5 possuíram valores de $2,2 \text{ mgN-NO}_3^-.\text{L}^{-1}$ e $8,2 \text{ mgN-NO}_3^-.\text{L}^{-1}$, respectivamente. Enquanto isso, os módulos aeróbios forneceram valores próximos a $17 \text{ mgN-NO}_3^-.\text{L}^{-1}$.

Nos módulos aeróbios, os valores de N-NO_2^- mantiveram-se sempre próximos a 6 mg.L^{-1} , já no ponto de coleta A4 este valor foi de $2 \text{ mgN-NO}_2^-.\text{L}^{-1}$ e no ponto de coleta A5 este valor foi de $7 \text{ mgN-NO}_2^-.\text{L}^{-1}$.

Comparando estes resultados com os obtidos por Pontes (2009) durante a Etapa 3 da Fase 2, onde realiza processo de nitrificação sem recirculação de efluente. As semelhanças estão no fato de ter ocorrido leve aumento de pH e consumo de AVT. Houve também remoção de $\text{DQO}_{\text{Bruta}}$ em 92%, produzindo

9 mgN-NO₂⁻.L⁻¹ e 20 mgN-NO₃⁻.L⁻¹ na saída do reator. A maior diferença está no fato de que, enquanto que em Pontes (2009) houve consumo de AB, neste trabalho houve produção de AB durante a etapa nitrificante.

Devido às características apresentadas pelo perfil espacial de ORP da Figura 29, onde há processos anaeróbios nos Módulos 1 e 2, com os pontos A1, A2, A3 e A4 apresentando valores inferiores a -50 mV e processos aeróbios com os pontos A5, O6, O7, O8 e O9 apresentando valores superiores a 200 mV. Podemos classificar o biorreator como tipicamente anaeróbio-aeróbio sem recirculação de efluente, caracterizado como grande produtor de N-NO₃⁻, desta forma, os valores na saída foram os maiores encontrados quando comparados com os obtidos nas demais etapas.

Após constatação que a Etapa 4 foi responsável pelo processo de nitrificação, buscou-se uma operação que promovesse a desnitrificação capaz de fornecer a máxima eficiência ao projeto. Desta forma, a Etapa 5 e Etapa 6 operaram em condições anóxica-aeróbias, tendo como características a recirculação de efluente, com diferentes razões de recirculação, sendo razão 1:1 para a Etapa 5 e razão 2:1 para a Etapa 6, promovendo nitrificação e desnitrificação simultânea sem necessidade de fonte externa de carbono.

A Tabela 29 expõe os valores médios obtidos durante a Etapa 5 e a Etapa 6.

Tabela 29 - Dados dos perfis espaciais da Etapa 5 e Etapa 6.

	<i>E</i>	<i>A1</i>	<i>A2</i>	<i>A3</i>	<i>A4</i>	<i>A5</i>	<i>O6</i>	<i>O7</i>	<i>O8</i>	<i>O9</i>	<i>S</i>
*DQO _B (E5)	1545	1031	961	832	618	486	87	71	62	49	31
*DQO _B (E6)	1254	602	87	67	68	78	50	61	36	31	37
*DQO _F (E5)	1240	200	117	104	96	93	29	32	29	32	30
*DQO _F (E6)	867	154	65	48	66	58	40	44	39	38	42
*AB _(E5)	703	802	816	815	816	817	806	802	803	804	801
*AB _(E6)	621	708	716	710	708	713	716	691	694	693	695
pH _(E5)	7,20	7,29	7,43	7,42	7,45	7,67	7,79	7,96	7,92	7,76	7,81
pH _(E6)	7,84	7,70	7,82	7,80	7,82	7,91	8,21	8,20	8,19	8,19	8,23
*N-NTK _(E5)	34	32	21	18	15	9,1	5,6	3,0	2,4	2,2	0
*N-NTK _(E6)	33	31	14	14	9,9	5,7	0,7	0	0	0	0
*N-NH ₄ ⁺ _(E5)	18,9	12,7	11,6	11,8	9,6	2,8	0	0	0	0	0
*N-NH ₄ ⁺ _(E6)	18,0	8,5	4,5	4,6	4,1	1,6	0	0	0	0	0
*N-NO ₂ ⁻ _(E5)	-	4	4	3	5	6	5	5	4	5	4
*N-NO ₂ ⁻ _(E6)	-	4	4	4	4	3	3	3	3	3	3
*N-NO ₃ ⁻ _(E5)	-	0,3	0,1	0,2	0,1	3,4	10,7	9,1	10,0	10,2	10,6
*N-NO ₃ ⁻ _(E6)	-	1,5	2,4	2,2	2,4	4,4	9,5	9,3	9,3	9,3	10,4

*(mg.L⁻¹); B = Bruta; F = Filtrada; E = Entrada; (E5) = Etapa 5; (E6) = Etapa 6; S = Saída; (A1, A2, A3, A4 e A5) = Pontos de coleta anóxicos; (O6, O7, O8 e O9) = Pontos de coleta aeróbios (óxicos).

Conforme se aplica recirculação de efluente, aumenta-se a dispersão longitudinal, e quanto mais se aumenta a razão de recirculação, mais se aumenta a dispersão longitudinal. Pontes (2009), quando realizou o estudo hidrodinâmico em condição anaeróbia-aeróbia sem recirculação obteve característica de 9 reatores CSTR em série, quando aplicou razão de recirculação de 0,5 caracterizou-se como 4 CSTR em série, e finalmente, quando aplicou razão de recirculação de 1,5, este valor passou a ser de 2 CSTR em série. Espera-se características semelhantes neste estudo.

As remoções de matéria orgânica ao longo dos perfis espaciais não foram influenciadas pelas razões de recirculação. Durante a Etapa 5, entre a entrada (E) e o primeiro ponto de coleta (A1) houve remoção de DQO_{Bruta} em 33% e remoção de $DQO_{Filtrada}$ em 83%, enquanto isso, durante a Etapa 6 houve remoção de DQO_{Bruta} em 51% e remoção de $DQO_{Filtrada}$ em 82%. As remoções globais de matéria orgânica foram muito próximas entre as duas etapas, enquanto a Etapa 5 obteve remoção global de DQO_{Bruta} e $DQO_{Filtrada}$ em 98% a Etapa 6 obteve remoção global de DQO_{Bruta} em 97% e remoção global de $DQO_{Filtrada}$ em 95%. Comparando-se as duas etapas, a diferença que ocorre entre a entrada (E) e o ponto A1 está relacionada tanto com o maior efeito de diluição do afluente quanto o aumento de dispersão longitudinal da Etapa 6 em relação à Etapa 5, provocados pela maior razão de recirculação.

Os valores de N-NTK foram muito semelhantes ao longo dos perfis espaciais nas duas etapas. Para a Etapa 5, o valor inicial de N-NTK era 34 mg.L^{-1} , e foi reduzindo gradativamente até atingir o valor próximo à zero na saída do biorreator, já a Etapa 6, a qual possuía valor inicial de N-NTK de 33 mg.L^{-1} , atingiu valor de $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ no ponto O6 do biorreator. Com relação à concentração de N-NH_4^+ , o comportamento também foi semelhante e ambas as etapas atingiram valores próximos à zero no ponto O6.

Os perfis espaciais da Etapa 5 (Figura 34) e os perfis espaciais da Etapa 6 (Figura 35) são apresentados a seguir. Ambas as etapas apresentaram condições anóxica-aeróbias com recirculação de efluente. Como características operacionais que distinguem as duas etapas, temos a Etapa 5 com razão de recirculação igual a 1:1 e a Etapa 6 com razão de recirculação igual a 2:1. Visou-se encontrar a melhor operação que favorecesse o processo de nitrificação e desnitrificação simultânea.

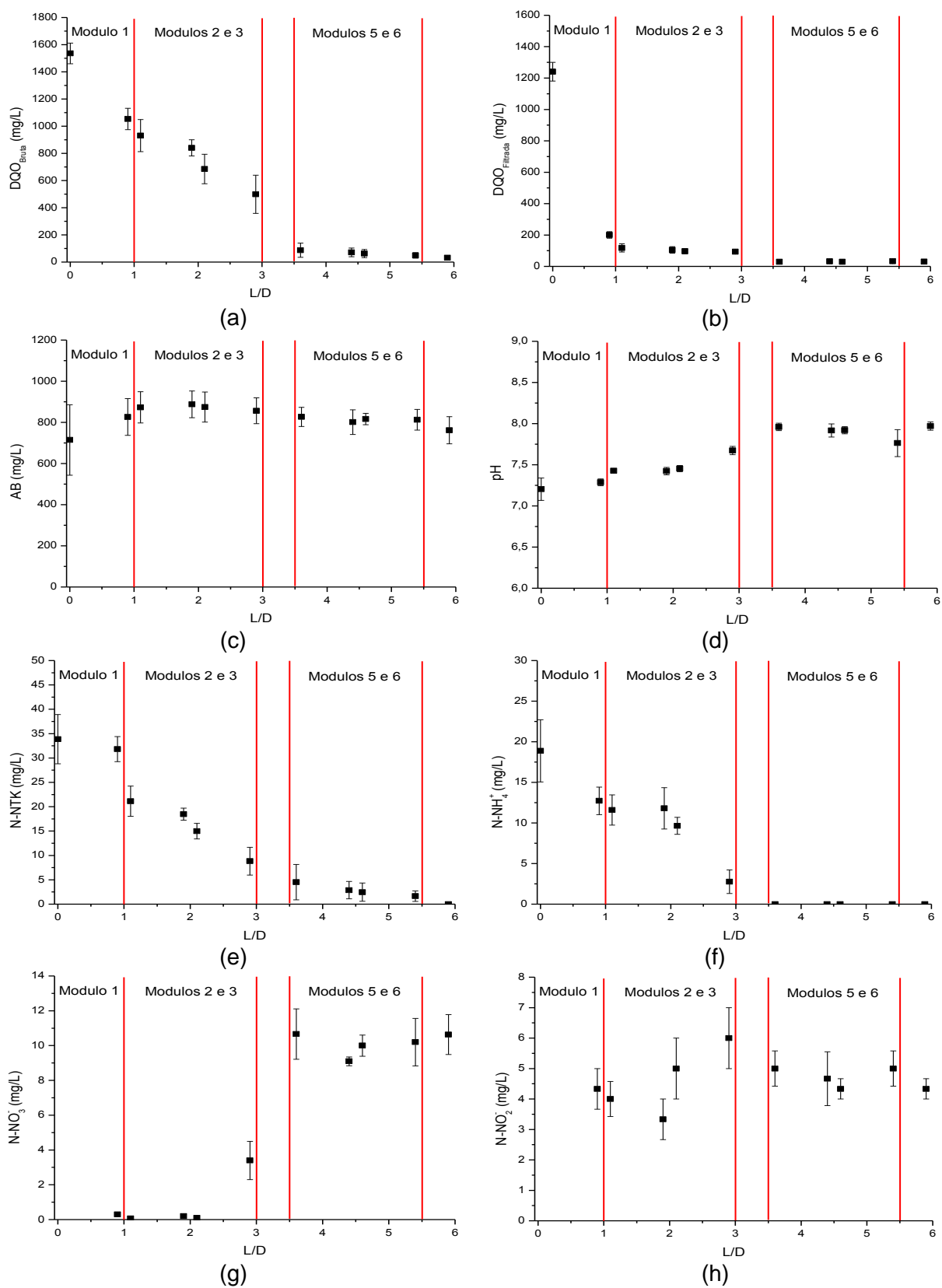


Figura 34 - Perfis espaciais dos módulos 1, 2, 3, 4 e 5 - Etapa 5: (a): DQO_{Bruta}; (b): DQO_{Filtrada}; (c): Alcalinidade a Bicarbonato (AB); (d): pH; (e): N-NTK; (f): N-NH₄⁺; (g) N-NO₃⁻; (h) N-NO₂⁻.

*Módulo 1 = Módulo A; Módulo 2 = Módulo B; Módulo 3 = Módulo C; Módulo 5 = Módulo D; Módulo 6 = Módulo E.

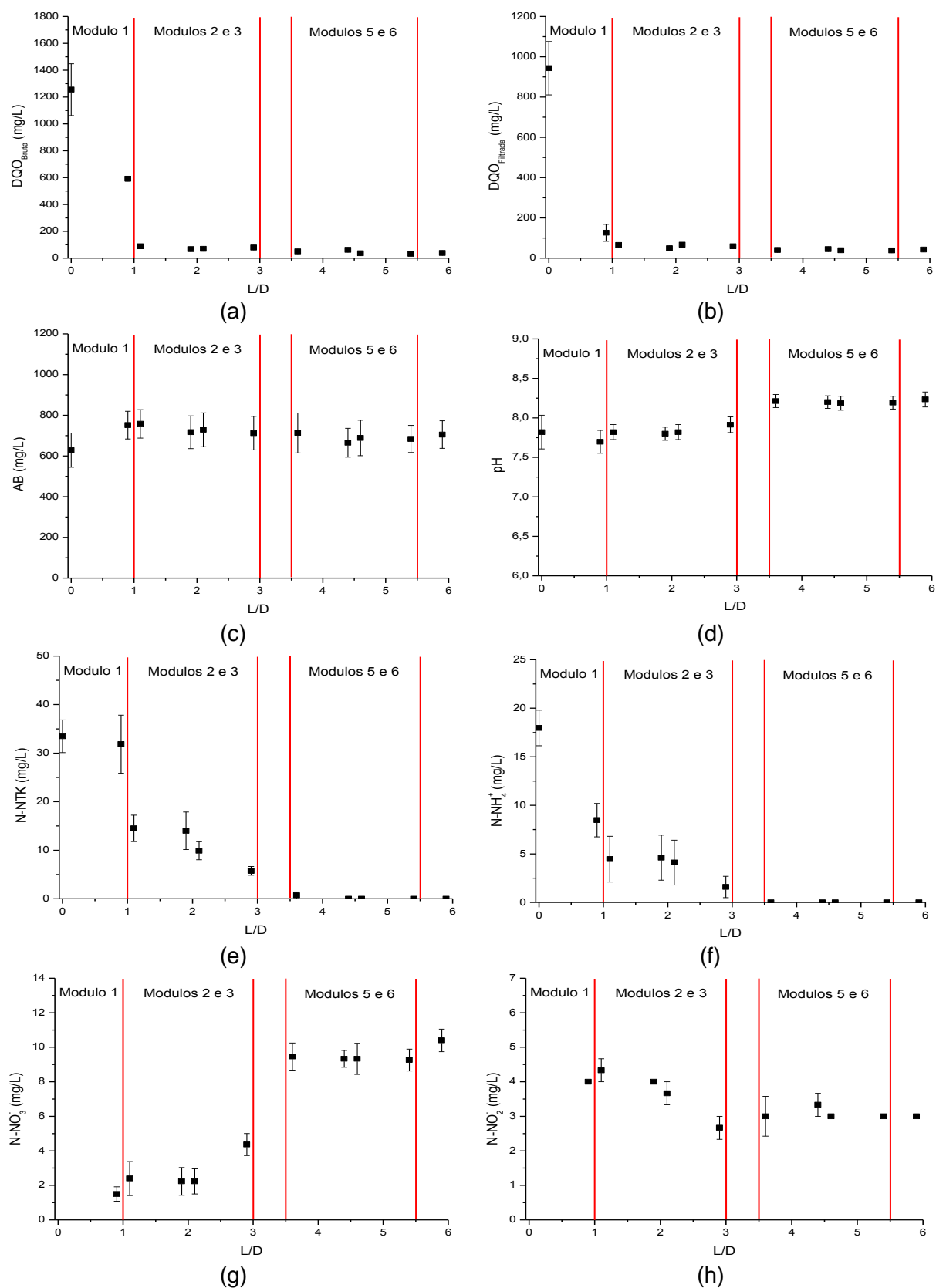


Figura 35 - Perfis espaciais dos módulos 1, 2, 3, 4 e 5 - Etapa 6: (a): DQO_{Bruta}; (b): DQO_{Filtrada}; (c): Alcalinidade a Bicarbonato (AB); (d): pH; (e): N-NTK; (f): N-NH₄⁺; (g) N-NO₃⁻; (h) N-NO₂⁻.

*Módulo 1 = Módulo A; Módulo 2 = Módulo B; Módulo 3 = Módulo C; Módulo 5 = Módulo D; Módulo 6 = Módulo E.

Com relação à AB e ao pH, não foram observadas diferenças significativas entre as Etapas 5 e 6.

Novamente, os valores de N-NO_2^- mostraram-se constantes ao longo do biorreator, portanto não se conclui muita coisa sobre ele, fica apenas a constatação que por ser um elemento intermediário tanto presente no processo de nitratação quanto no processo de desnitrificação, pode-se dizer que ele está sendo tanto consumido quanto produzido ao longo dos perfis espaciais.

Durante a Etapa 5, avaliando-se a concentração de N-NO_3^- (Tabela 29 e Figura 34) e os valores de OD e ORP da Figura 29. Nota-se que durante a Etapa 5 ocorre mudança no potencial de oxirredução do meio em comparação com a Etapa 4, no qual o ambiente acaba sendo convertido de anaeróbico para anóxico, propiciando a utilização de N-NO_2^- e N-NO_3^- como aceptores finais de elétrons, desta forma estimulando o processo de desnitrificação. A partir dos valores do perfil espacial de N-NO_3^- , nota-se que houve redução na concentração de saída (S) quando comparada à concentração de saída (S) da Etapa 4. Também nota-se que enquanto o ponto O9 possui $10,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de N-NO_3^- , os valores de concentração nos pontos A1, A2, A3 e A4 aproximaram-se de zero, dessa forma, acredita-se que com a recirculação de N-NO_3^- , o mesmo foi consumido nos Módulos 1, 2 e 3. Considerando-se o efeito de diluição, por se tratar de razão de recirculação 1:1, sabe-se que uma concentração de $5,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de N-NO_3^- é totalmente removida ao longo dos módulos anóxicos, ficando assim comprovada eficiência máxima na desnitrificação.

Avaliando-se a Etapa 6 e observando-se os perfis espaciais de OD e ORP na Figura 29, nota-se que os valores de ORP são muito semelhantes entre todos os módulos do biorreator, caracterizando o meio como predominantemente aeróbio, desta forma, o processo de desnitrificação é reduzido, pois tanto o N-NO_2^- quanto o N-NO_3^- sofrerão a concorrência do O_2 como aceptores finais de elétrons. Sendo assim, acredita-se que é mais provável que o O_2 seja utilizado por ser energeticamente mais favorável.

Comparando-se os valores da concentração de N-NO_3^- no ponto O9 ($9,3 \text{ mg.L}^{-1}$) da Etapa 6 com o ponto O9 ($10,2 \text{ mg.L}^{-1}$) da Etapa 5, concluímos que estes valores são muito próximos. Ou seja, a eficiência de remoção é a mesma, no entanto, percebe-se que as concentrações de N-NO_3^- nos pontos A1, A2, A3 e A4, diferentemente da Etapa 5, não se aproximam de zero.

Pode-se concluir que o aumento da razão de recirculação aumentou a concentração de $5,1 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ da Etapa 5 para $6,2 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ na Etapa 6, considerando-se concentração zero na entrada (E) e $9,3 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ no ponto O9, ponto este recirculado à razão 2:1. Como os valores de N-NO_3^- nos pontos A1, A2, A3 e A4 não se aproximaram de zero, ocorreu inibição no processo de desnitrificação causado tanto por aumentou a concentração de O_2 no meio, quanto por redução na matéria orgânica provocada pelo efeito da diluição.

De acordo com os valores obtidos por Pontes (2009), referindo-se a processos com grande razão de recirculação como escoamento com grande dispersão longitudinal, é normal a obtenção de valores próximos entre si ao longo dos perfis espaciais.

Comparando os resultados obtidos entre a Etapa 5 com a Etapa 4 (razão 0,5:1) da Fase 2 de Pontes (2009) encontramos algumas semelhanças. Ambos possuíram leve ganho de pH e produção de AB. Para Pontes (2009) a remoção de DQO foi de 88%, foi removido 59% de N-NTK e 38% de N- N_t , o que resultou em N- NO_2^- afluyente igual a $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e N- NO_3^- afluyente igual a $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Comparando os resultados obtidos entre a Etapa 6 com a Etapa 5 (razão 1,5:1) da Fase 2 de Pontes (2009) encontramos outras semelhanças. Ambos possuíram leve ganho de pH e produção de AB. Para Pontes (2009) a remoção de DQO foi de 92%, foi removido 44% de N-NTK e 41% de N- N_t , o que resultou em N- NO_2^- afluyente igual a $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e N- NO_3^- afluyente igual a $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho comprovou que o biorreator combinado anóxico-aeróbio de leito fixo com recirculação da fase líquida apresenta uma forma de tratamento eficiente e estável para águas residuárias provenientes de laticínio com elevada relação DQO:N-NTK, desde que ocorra controle de $COV_{aplicada}$.

Sob esta condição, o biorreator apresentou desempenho satisfatório na remoção de matéria orgânica e nitrogênio. Entre as condições experimentais estudadas, a que proporcionou melhor desempenho foi a configuração de biorreator anóxico-aeróbio com razão de recirculação da fase líquida igual a 1,0. Durante esta etapa, as eficiências médias de remoção de matéria orgânica (DQO), nitrogênio total *Kjeldahl* (N-NTK) e nitrogênio total (N-N_t) foram 96,0%, 94,2% e 30,9%, respectivamente, para $COV_{aplicada}$ de 0,7 Kg DQO.m⁻³.dia⁻¹ e carga de nitrogênio total *Kjeldahl* de 14,8 g N-NTK.m⁻³.dia⁻¹.

Quanto aos resultados específicos do trabalho, temos as seguintes conclusões:

- a) As Etapas 1 e 2 não apresentaram diferença significativas ao nível de 5% entre si pelo teste de Tukey quanto à remoção de matéria orgânica nos módulos anaeróbios. Desta forma, não justificava a escolha por uma maior TDH aplicada ao sistema de tratamento;
- b) Comparando-se os desempenhos das Etapas 3 e 4, constatou-se que para $COV_{aplicadas}$ superiores 2 Kg DQO.m⁻³.dia⁻¹, o processo de nitrificação é inibido, uma vez que os módulos aeróbios subsequentes eram submetidos a uma maior concentração de matéria orgânica, o que comprometeu a ação das bactérias aeróbias autotróficas nitrificantes devido à competição desfavorável frente às bactérias aeróbias heterotróficas. A diluição do efluente foi fundamental para possibilitar o processo de nitrificação, uma vez que para essa condição foi observada uma alta eficiência na conversão de nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺) em nitrito (N-NO₂⁻) e nitrato (N-NO₃⁻). Acredita-se que com diminuição da matéria orgânica afluyente e diminuição da concentração de amônia livre ao longo do reator, a atividade das bactérias nitrificantes foi favorecida. Tal procedimento de diluição é justificado, uma vez que no

laticínio escola da USP ocorre o descarte do soro de leite no efluente, procedimento este incomum em laticínios convencionais.

- c) Com relação às Etapas 5 e 6, a inserção da recirculação do efluente possibilitou o aumento da eficiência de remoção de matéria orgânica, N-NTK e N-N_t, especialmente na condição com razão de recirculação de 1:1. No entanto, não houve um aumento do desempenho do reator quando a razão de recirculação foi aumentada (2:1). Acredita-se que nesta condição há o desfavorecimento do processo de desnitrificação devido aos elevados valores de potencial de oxirredução (ORP) observados nos Módulos 1, 2 e 3. Também não foram verificadas diferenças significativas na remoção de matéria orgânica e nitrogênio ao se elevar a taxa de reciclo para 2:1.
- d) Com relação à resolução nº 357 do conselho nacional do meio ambiente, deve-se avaliar em que corpo hídrico está se despejando o efluente tratado, e a partir daí, deve-se aplicar a equação da continuidade considerando a vazão de diluição e real impacto do despejo no corpo receptor. A resolução nº 430 permite que apenas as Etapas 4, 5 e 6 possam ser aplicadas em estações de tratamento de efluentes com o objetivo de atender os padrões de lançamento de efluentes. O fator mais restritivo encontrado durante as etapas avaliadas foi a obtenção de nitrogênio amoniacal total em valores inferior a 20 mg.L⁻¹.

Pode-se concluir deste presente projeto que a configuração de biorreator anóxico-aeróbio proposta é viável para o tratamento de efluentes provenientes de laticínios, entretanto alguns parâmetros devem trabalhados com cautela.

A carga orgânica volumétrica aplicada deve ser tal que permita o desenvolvimento das bactérias aeróbias autotróficas de forma que o nitrogênio amoniacal seja oxidado a nitrito e nitrato (nitrificação), por meio de uma razão C:N propícia nos módulos aeróbios. Além disso, meios eficientes de controle de pH devem ser adotados para se evitar altas concentrações de amônia livre ao longo do biorreator. Conclusivamente, a taxa de reciclo deve ser estudada de forma que se atinjam valores de potencial de oxirredução adequados, resultando em condição anóxica nos módulos onde se deseja a desnitrificação.

7 SUGESTÕES

Com o objetivo de aperfeiçoar o sistema de tratamento proposto e considerando-se as propriedades do efluente em questão, as seguintes sugestões são aplicáveis:

- a) Aumentar a relação (volume útil anaeróbio:volume útil aeróbio) devido à elevada relação DQO:N-NTK com o objetivo de favorecer a etapa de nitrificação;
- b) Aplicação de ensaios hidrodinâmicos para obtenção de melhores informações sobre as características espaciais do biorreator;
- c) Aumentar a frequência de avaliações de ORP e OD com o objetivo de minimizar a etapa de nitratação e favorecer a desnitrificação;
- d) Aplicação de técnica de avaliação microbiológica através de PCR e DGGE durante todas as etapas do processo, principalmente para determinação se está ocorrendo ANAMMOX.

REFERÊNCIAS

AESROY, A. et al. Denitrification in a packed bed biofilm reactor (BIOFOR) – Experiments with different carbon source. **Water Research**. v. 32, p. 1463-1470, 1998.

AMINI, M. et al. Determination of optimum conditions for dairy wastewater treatment in UAASB reactor for removal of nutrients. **Bioresource Technology**, v. 145, p. 71-79, out. 2013.

ANTHONISEN, A. C.; LOEHR, R. C.; PRAKASAM, T. B. S. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous-acid. **Jornal Water Pollution Control Federation**. v. 48, p. 835-852, 1976.

APHA/AWWA/WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1998.

ARAÚJO JR., M. M. de. **Reator combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de água residuária de indústria produtora de lisina**. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

BARANA, A. C. et al. Nitrogen and organic matter removal in an intermittently aerated fixed-bed reactor for post-treatment of anaerobic effluent from a slaughterhouse wastewater treatment plant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1 p. 453-459, 2013.

BARNES, D.; BLISS, P. J. **Biological control of nitrogen in wastewater treatment**. Cambridge, Reino Unido, 1983.

BOVENDEUR, J. et al. Fixed-biofilm reactors in aquacultural water recycle systems: effect of organic matter elimination on nitrification kinetics. **Water Res.** 24 (2), 207–213, 1990.

BRAGA, Benedito et al. **Introdução à Engenharia Ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 318 p.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, 1993.

BRASIL. **Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento**. Brasília, jun. 2011.

BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G. Effluent generation by the dairy industry: preventive attitudes and opportunities. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 4, dez. 2007.

BURTON, S. P. **Emerging Technologies in Wastewater Treatment: Water Resource Planning, Development and Management**. New York, Nova Science Publishers, 2012.

CARVALHO, F.; PRAZERES, A. R.; RIVAS, J. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. **Science of the Total Environment**. v. 445-446, p. 385-396, 2013.

MAGANHA, M. F. B. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Produtos Lácteos**. (Série P+L). São Paulo: CETESB, 2008.

CHENG, S. S.; CHEN, W.C. Organic carbon supplement influencing performance of biological nitrification in a fluidized bed reactor. **Water Sci. Tech**, v. 30, n. 11, p. 131–142, 1994.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Reatores Anaeróbios**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

COMBINED NITRIFICATION AND DENITRATION SYSTEMS. In: Biological nutrient removal (BNR) operation in wastewater treatment plants: WEF manual of practice, n. 29. New York: McGraw-Hill, 2005. p. 77.

CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU nº 053. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. p. 58-63.

CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**.

DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T.T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 2583–2595, 2005.

DILLALO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **Journal WPCF**, v. 33, p. 356-365, 1961.

EMBRAPA. **Gado de leite**: Principais indicadores - leite e derivados. Revista Embrapa, v. 3, n. 26, 13 ago. 2010.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Nutrient Control Design Manual**, Cincinnati, Ohio, jan. 2009. p. 24.

FIGUEIRÊDO, M. C. B. et al. Avaliação da vulnerabilidade ambiental de reservatórios à eutrofização. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 4, 2007.

FORD, F. L.; CHURCHWELL, J. Comprehensive analysis of nitrification of chemical processing wastewater. **Journal Water Control Federation**. v. 52, p. 2726-2746, 1980.

FUZATTO, M. C. et al. Comparação entre Dois Sistemas Anaeróbios para Tratamento de Efluentes de Laticínio. Anais do SINAFERM - XVI Simpósio Nacional de Bioprocessos, Curitiba, 2007.

GAARDER, Jostein. **O Mundo de Sofia**: romance da história da filosofia. São Paulo: Companhia das Letras, 1995. 547 p. Tradução de: João Azenha Jr.

GAVALA, H. N. et al. Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 73, p. 59-63, 1999.

GEE, C. S.; KIM, J. S. Nitrite accumulation followed by denitrification using sequencing batch reactor. **Water Science and Technology**, v. 49, p. 47-55, 2004.

GRADY, C. P.; LIM, H. C. **Biological wastewater treatment**: Theory and application. v. 12, 1.ed. Dekker Incorporated, 1980.

HAMODA, M. F.; ZEIDAN, M. O.; AL-HADDAD, A. A. Biological nitrification kinetics in a fixed-film reactor. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 41-48, jul. 1996.

HAO, X.; DODDEMA, H. J.; VAN GROENESTIJN, J. W. Conditions and mechanisms affecting simultaneous nitrification and denitrification in a Pasveer oxidation ditch. **Bioresource Technology**. v. 59, p. 207-215, 1997.

HAO, O. J.; HUANG, J. Alternating aerobic-anoxic process for nitrogen removal: process evaluation. **Water Environment Research**. v. 68, p. 83-93, 1996.

HASEBORG, E. T.; ZAMORA, T. M.; FRÖHLICH, J.; FRIMMEL, F. H. Nitrifying microorganisms in fixed-bed biofilm reactors fed with different nitrite and ammonia concentrations. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 1701-1706, 2010.

HELLINGA, C. et al. The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. **Water Science and Technology**, v. 37, n. 9, p. 135-142, 1998.

HENZE, M. et al. **Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design**. IWA Publishing, Londres, 2008.

HOLMAN, J. B.; WAREHAM, D. G. COD, ammonia and dissolved oxygen time profiles in the simultaneous nitrification/denitrification process. **Biochemical Engineering Journal**. v. 22, n. 2, p. 125-133, jan. 2005.

IBGE. **Instituto brasileiro de geografia e estatística**. Estatística da produção agropecuária, Brasília, DF, dez. 2012.

IAMAMOTO, C. Y. **Remoção de nitrogênio de águas residuárias com elevada concentração de nitrogênio amoniacal em reator contendo biomassa em suspensão operado em bateladas seqüenciais e sob aeração intermitente**. 2006. 157. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

JETTEN, M.S.M. et al. Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) process. **Biotechnol.** v.12, p. 283–288, 2001.

KATIPOGLU-YAZAN, T.; COKGOR, E. U.; INSEL, G.; ORHON, D. Is ammonification the rate limiting step for nitrification kinetics?. **Bioresource technology**. v. 114, p. 117-125, 2012.

KATSOGIANNIS, A. N.; KORAROS, M.; LYBERATOS, G. Enhanced nitrogen removal in SBRS bypassing nitrate generation accomplished by multiple aerobic/anoxic phase pairs. **Water Science Technology**. v. 47, p. 53-59, 2003.

KOTLAR, E. et al. The nature of interaction between immobilized nitrification and denitrification bacteria. **Journal of Biothechnology**. v. 51, p. 251-258, 1996.

LETTINGA, G.; HULSHOF POL, L. W.; ZEEMAN, G. **Biological wastewater treatment: anaerobic wastewater treatment**. Wageningen Agricultural University, 1996.

LETTINGA, G. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. **Antonie van Leeuwenhoek**. v. 67, p. 3-28, 1995.

MADIGAN, M. T. et al. **Brock: Biology of microorganisms**. 13. ed. Glenview, IL, Person Education Inc., 2012.

MAÑAS, A.; BISCANS, B.; SPÉRANDIO, M. Biologically induced phosphorus precipitation in aerobic granular sludge process. **Water Research**, v. 45, p. 3776-3786, jun. 2011.

METCALF E EDDY INC. **Wastewater Engineering: treatment and reuse**. 4. ed. New York: McGraw Hill International Edition, 2003.

MOYA, J. et al. Modeling of simultaneous denitrification – Anaerobic digestion – Organic matter aerobic oxidation and nitrification in an anoxic-anaerobic-aerobic compact filter reactor. **Journal of Biotechnology**, v. 160, p. 176-188, 2012.

OLIVEIRA NETTO, A. P. **Reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo, com recirculação da fase líquida, aplicado ao tratamento de esgoto sanitário**. 2007. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

OHASHI, A., VIRAJ DE SILVA, D.G., MOBARRY, B., MANEM, J.A., STAHL, D.A., RITTMANN, B.E.. Influence of substrate C/N ratio on the structure of multi-species biofilms consisting of nitrifiers and heterotrophs. **Water Sci. Tech.** 32 (8), 75–84, 1995.

OMIL F. et al. Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale. **Water Research**, v. 37, n. 17, 2003.

PETRUY, R.; LETTINGA, G. Digestion of a milk-fat emulsion. **Bioresource Technology**, v. 61, n. 2, 1997.

POLANCO, F.; VILLAVERDE, S.; GARCIA, P. A. Nitrite accumulation in submerged biofilters – combined effects. **Water Science and Technology**. v. 34, p. 371-378, 1996.

PONTES, A. F. V. **Avaliação de desempenho de reator anaeróbio-aeróbio com recirculação da fase líquida no tratamento de água residuária proveniente de abatedouro de aves**. 2009. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

PEHLIVANOGLU-MANTAS, E.; SEDLAK, D. L. Wastewater-Derived Dissolved Organic Nitrogen: Analytical Methods, Characterization, and Effects – A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 36, p. 261-285, 2006.

RAHIMI, Y. et al. Simultaneous nitrification-denitrification and phosphorus removal in a fixed bed sequencing batch reactor (FBSBR). **Journal of Hazardous Materials**, v. 185 p. 852-857, 2011.

RAJESHWARI, K. V. et al. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 4, p. 135-156, jun. 2000.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Jornal Water Pollution Control Federation**. v. 58, p. 406-411, 1986.

RODRÍGUEZ, J. A. **Filtro biológico aeróbio-anóxico para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores UASB**. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SATOH, H., OKABE, S., NORIMATSU, N., WATANABE, Y., Significance of substrate C/N ratio on structure and activity of nitrifying biofilm determined by in situ hybridization and the use of microelectrodes. **Water Sci. Tech.** 41 (4–5), 317–321, 2000.

SCHMIDT, I. et al. New concepts of microbial treatment process for nitrogen removal in wastewater. **FEMS Microbiology Reviews**. v. 27, p. 481-492, abr. 2003.

SCHMIDT, I. et al. Aerobic and anaerobic ammonia oxidizing bacteria – competitors or natural partners? **FEMS Microbiology Reviews**. v. 39, p. 175-181, 2002.

SPEECE, R. E. **Anaerobic Technology: for industrial wastewater**. Vanderbilt University, 1996.

SPEECE, R. E. A survey of municipal anaerobic sludge digesters and diagnostic activity assays. **Water Research**, v. 22, n. 3, p. 365-372, mar. 1988.

SURAMPALLI, R. Y. et al. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. **Bioresource Technology**, v. 61, p. 151-157, 1997.

SURMACZ-GÓRSKA, J.; CICHON, A.; MIKSCH, K. Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification. **Water Science and Technology**. v. 36, n. 10, p. 73-78, 1997.

TURK, O.; MAVINIC, D. Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia. **Water Resource**, v. 23, p. 1383-1388, 1989.

VAN HULLE, S. W. H. et al. Influence of temperature and pH on the kinetics of SHARON nitritation process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 82, p. 417-480, 2007.

VERSTRAETE, W.; PHILIPS, S. Nitrification–denitrification processes and technologies in new contexts. **Environ. Pollut**, v. 102, p. 717–726, 1998.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológicos de Águas Residuárias: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. v. 1, 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológicos de Águas Residuárias: Lodos Ativavos**. v. 4, 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2002.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Industrial Wastewater Management, Treatment, and Disposal**. 3. ed. Alexandria: 2008.

ZHANG, Z. et al. Simultaneous nitrogen and carbon removal from swine digester liquor by the Canon process and denitrification. **Bioresource Technology**, v.114, p. 84-89, 2012.

ZHU, S.; CHEN, S. Effect of carbon on nitrification rate in fixed film biofilters. **Aquacultural Engineering**, v. 25 p. 1-11, 2001.