UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

AVALIAÇÃO DA NITRIFICAÇÃO DE EFLUENTE DE ABATEDOURO DE TILÁPIA EM REATOR EM BATELADA SEQÜENCIAL AERADO COM BIOMASSA IMOBILIZADA

DILCEMARA CRISTINA ZENATTI

DILCEMARA CRISTINA ZENATTI

AVALIAÇÃO DA NITRIFICAÇÃO DE EFLUENTE DE ABATEDOURO DE TILÁPIA EM REATOR EM BATELADA SEQÜENCIAL AERADO COM BIOMASSA IMOBILIZADA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração em Engenharia de Recursos Hídricos e Meio Ambiente

Orientadora: Profa. Dra. Simone Damasceno Gomes

Co-Orientador: Profo Dr. Ajadir Fazolo

DILCEMARA CRISTINA ZENATTI

"Avaliação da nitrificação de efluente de abatedouro de tilápia em reator em batelada sequencial aerado com biomassa imobilizada"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação "stricto sensu" em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração Engenharia de Recursos Hídricos e Meio Ambiente, aprovada pela seguinte banca examinadora:

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Simone Damasceno Gomes

Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UNIOESTE

Prof. Dr. Luís Hamilton Pospissil Garbossa

Companhia de Saneamento do Paraná, SANEPAR

Prof. Dr. Salah Din Mahmud Hasan

Centro de Engenharias e Ciências Exatas, UNIOESTE

Prof. Dr. Wilson Rogério Boscolo

Centro de Engenharias e Ciências Exatas, UNIOESTE

Cascavel, 06 de fevereiro de 2007.

Só posso levantar as mãos pro céu
Agradecer e ser fiel ao destino que Deus me deu
Se não tenho tudo que preciso
Com o pouco que tenho, vivo
De mansinho, lá vou eu
Se a coisa não sai do jeito que quero
Também não me desespero
O negocio é deixar rolar
E aos trancos e barrancos, lá vou eu
E sou feliz e agradeço por tudo que Deus me deu
Deixe a vida me levar...
Zeca Pagodinho

Dedico esta conquista à minha vida e as pessoas que fazem parte dela.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, que nos momentos de desânimo e cansaço me deu sabedoria e forças para prosseguir.

Aos meus pais Elio e Dilceia, pelo dom da vida e pela lição de que a maior riqueza que se deixa para um filho é a educação.

Aos meus familiares que sempre me motivaram, em especial a minha avó Juvelina e a Tia Janete que sempre mandaram correntes de energia e positivismo.

Ao meu esposo Luiz pelo apoio incondicional.

Ao grande amor da minha vida, meu filho André Luiz, que apesar da sua pouca idade me deu luz com o brilho do seu sorriso e do seu olhar.

À D. Maria que sempre foi muito prestativa, dando toda a atenção e carinho ao meu pequeno enquanto eu estava envolvida com a pesquisa, meu muito obrigado.

Aos meus professores e orientadores Prof^a Dr^a Simone Damasceno Gomes e Porf^o Dr^o Ajadir Fazolo, pelo auxílio, orientação, compreensão, disponibilidade e incentivo, os quais foram de suma importância para a realização deste trabalho e para o meu crescimento profissional.

Ao professor, amigo e colaborador Ricardo Nagamine Costanzi, que muitas vezes dedicou seu tempo e compartilhou seus conhecimentos científicos e experiências profissionais, que teve paciência e nunca deixou que eu desanimasse.

Ao Prof^o Dr^o Salah Din Mahmud Hasan, pelo apoio no planejamento experimental, nas análises estatísticas e também pela amizade e incentivo.

Aos professores Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones e Soraya Moreno Palacio, por me apresentarem ao "mundo da pesquisa", pelos incentivos, apoio e carinho em todos estes anos de UNIOESTE, a quem serei eternamente grata.

Aos professores do RHESA Drº Manoel Moisés Ferreira de Queiroz, Drº Silvio César Sampaio, Drª Silvia Renata Machado Coelho e Drº Benedito Martins Gomes, pela oportunidade, pela acolhida e pelo carinho.

Aos meus queridos colegas de mestrado, em especial a André Luís Gentelini, Luciano Caetano de Oliveira e Fernanda Catellan, pelas horas de companheirismo e de trabalho resolvendo listas de exercícios de estatística, hidrologia, saneamento.

Aos alunos da Iniciação Científica Adriano Bonatto, Allan Machado e Fabiana Fabro pela amizade e colaboração no monitoramento do experimento e nas análises físico-químicas.

Aos amigos Douglas Torres e Elisabete Mendonça pelo apoio no desenvolvimento do experimento, pela amizade, e por serem as pessoas que são.

A minha querida amiga Simone Natiele de Carvalho (Shakira), em quem encontrei apoio tanto nas horas de aflição, como também nos momentos de descontração, obrigado pela companhia, pelas risadas, pelo ombro amigo, pela hospedagem e sobretudo pela amizade.

Agradecimentos a Silvia Pavan e Fabíola Botelho pelo companheirismo e amizade nesta temporada de Cascavel.

Aos amigos que conquistei neste período de mestrado; Akikazu, Larissa, Renan, Adriana, Maritane, Evandro, Michael, Tati Dal Bosco, Morgana, Marciane, Cris Fosquiani, Carol, Vladimiro, Fabinho (*sei não, só sei que foi assim*), Jhonatan, André Justi, Ricardo e Bárbara Sonsin, Katiana, Renata, e àqueles que me falham neste momento na memória, mas não no coração, meu muitíssimo obrigado.

Aos funcionários da UNIOESTE, pela atenção.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente sempre foram fatores determinantes para que eu obtivesse sucesso nesta conquista.

SUMÁRIO

LISTA D	E FIGURAS x
	E TABELAS xii
LISTA D	E ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS xiii
) xiv
	.CT
	INTRODUÇÃO01
	NCIAS
	LO 1
INFLUÊN	NCIA DA AERAÇÃO E DO TEMPO DE REAÇÃO NA
NITRIFIC	CAÇÃO DE EFLUENTE DE ABATEDOURO DE TILÁPIA EM
REATOR	E EM BATELADA SEQUËNCIAL COM BIOMASSA
IMOBILI	ZADA
)
	.CT
	INTRODUÇÃO07
1.2.	REVISÃO DE LITERATURA09
	Geração de resíduos no processamento de pescado
	Poluição Hídrica por Nutrientes
	O nitrogênio no meio ambiente
	Princípios da remoção biológica do nitrogênio: processo de
	nitrificação e desnitrificação13
	Reator em Batelada Seqüencial (RBS)
	Utilização de RBS na Remoção de Nitrogênio
	MATERIAL E MÉTODOS
1.3.1.	Coleta e Caracterização da Água Residuária
	Montagem do Reator
	Partida do Reator 22
	Amostragem e Análises. 25
1.3.4.	Planejamento Experimental 26
	Análise Estatística
	RESULTADOS E DISCUSSÃO
1.4.1. (1.4.2.)	Caracterização do Efluente
	e da Remoção do N-NH ₄ ⁺
1.4.2.1.	Análise estatística da eficiência do reator na conversão de N-NH4 ⁺
	$em\ N-NO_3^-$ 32
1.4.2.2.	Análise estatística da eficiência do reator na remoção de nitrogênio
	amoniacal
1.5.	CONCLUSÃO41

1.6.	SUGESTÕES PARA FUTURAS INVESTIGAÇÕES					
REFER	ÊNCIAS					
CAPÍTU	JLO 2					
ESTUD	O CINÉTICO DA NITRIFICAÇÃO DE EFLUENTE DE					
ABATE	DOURO DE TILÁPIA EM REATOR EM BATELADA					
SEQÜE	NCIAL AERÓBIO COM BIOMASSA IMOBILIZADA					
RESUM	[O					
ABSTR	ACT					
2.1.	INTRODUÇÃO					
2.2.	REVISÃO DE LITERATURA5					
2.2.1.	O Nitrogênio no Meio Ambiente					
2.2.2.	Princípios da Remoção Biológica do Nitrogênio: Processo de					
	Nitrificação e Desnitrificação					
2.2.3.	Sistemas de Tratamento Aeróbio					
2.2.4.	Cinética das Reações em Sistemas Aeróbios					
2.2.4.1.	Modelo cinético de primeira ordem e de ordem zero					
2.2.4.2.	Modelo cinético de primeira ordem em série 6					
2.3.	MATERIAL E MÉTODOS					
2.3.1.	Coleta e Caracterização da Água Residuária					
2.3.2.	Planejamento Experimental					
2.3.3.	Montagem do Reator					
2.3.4.	Partida do Reator					
2.3.5.	Determinação da Atividade Nitrificante					
2.3.6.	Análise estatística.					
2.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO					
2.4.1.	Caracterização do Efluente.					
2.4.2.	Estudo Cinético da Atividade Nitrificante					
2.5.	CONCLUSÃO					
2.6.	SUGESTÕES PARA FUTURAS INVESTIGAÇÕES					
REFERI	ÊNCIAS					

LISTA DE FIGURAS

	Figura 1.1 Figura 1.2	Ciclo do nitrogênio	11
	Figura 1.3 Figura 1.4 Figura 1.5 Figura 1.6	tratamento Etapas envolvidas na operação de um RBS Esquema do reator aeróbio com biomassa imobilizada Reator em operação Influência do tempo de reação (TR) e da vazão de ar sobre a	17 19 23 24
	Figura 1.7 Figura 1.8 Figura 1.9	conversão de N-NH ₄ ⁺ em N-NO ₃ ⁻ Superfície de resposta para a conversão de N-NH ₄ ⁺ em N-NO ₃ ⁻ . Curva de nível para a conversão de N-NH ₄ ⁺ em N-NO ₃ ⁻ Influência do tempo de reação (TR) e da vazão de ar sobre a	33 35 35
	Figura 1.10 Figura 1.11 Figura 2.1 Figura 2.2	remoção do nitrogênio amoniacal Superfície de resposta para a Remoção (%) Curva de nível para a Remoção (%) Ciclo do nitrogênio Transformações do nitrogênio nos processos biológicos de	38 39 40 54
	Figura 2.3	tratamento	60
	Figura 2.4	ordem zero	65
	Figura 2.5	primeira ordem	65
	Figura 2.6 Figura 2.7	primeira ordem em série Esquema do reator aeróbio com biomassa imobilizada Reator em operação Dados experimentais e curvas ajustadas para a conversão do	66 70 70
		nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato, segundo modelo de	
Figura 2.9		reações em série de primeira ordem para o tratamento T1	78
		nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato, segundo modelo de	
Figura 2.10		reações em série de primeira ordem para o tratamento T2	79
		nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato, segundo modelo de	
		reações em série de primeira ordem para o tratamento T3	79
		nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato, segundo modelo de	

reações em série de primeira ordem para o tratamento T4...... 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	la 1.1 Parâmetros de caracterização da água residuária de processo d				
Tabela 1.2 Tabela 1.3 Tabela 1.4 Tabela 1.5	filetagem de tilápia				
	eficiência de conversão de amônio a nitrato (%) e da remoção				
	de amônio (%), para os ensaios de nitrificação	28			
Tabela 1.6	Efeitos estimados para a eficiência de Conversão (%)	30			
Tabela 1.7	ANOVA do modelo linear da Conversão (%)	32			
Tabela 1.8	Efeitos estimados para a eficiência de Remoção (%)	35			
Tabela 1.9	ANOVA do modelo linear da Remoção (%)	37			
Tabela 2.1	Parâmetros de caracterização da água residuária	66			
Tabela 2.2	Fatores experimentais e níveis de investigação	67			
Tabela 2.3	Matriz do planejamento fatorial 2 ²	68			
Tabela 2.4	Caracterização de águas residuárias	72			
Tabela 2.5	Valores estimados para k ₁ e k ₂	74			

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

RBS Reator em Batelada Sequêncial

pH Potencial hidrogêniônico

DQO Demanda Química de OxigênioDBO Demanda Bioquímica de Oxigênio

OD Oxigênio Dissolvido

N Nitrogênio

N₂ Nitrogênio molecular

N₂O Óxido Nitroso NH₄⁺ Íon amônio NO₂⁻ Íon nitrito NO₃⁻ Íon nitrato NH₃ Amônia livre

CaCO₃ Carbonato de CálcioSST Sólidos Suspensos TotaisNKT Nitrogênio Kejdahl Total

UASB Up Flow Anaerobic Sludge Blanket

Q_{Ar} Vazão de ar (L.min⁻¹) TR Tempo de reação (h)

C/N Relação carbono/nitrogênio
N-NH₄⁺ Nitrogênio na forma de amônio
N-NO₃⁻ Nitrogênio na forma de nitrato
N-NO₂⁻ Nitrogênio na forma de nitrito
RBA Reator Biológico Aerado
TDH Tempo de detenção hidráulica

RARLF Reator Aeróbio Radial de Leito Fluidizado

AVALIAÇÃO DA NITRIFICAÇÃO DE EFLUENTE DE ABATEDOURO DE TILÁPIA EM REATOR EM BATELADA SEQÜENCIAL AERADO COM BIOMASSA IMOBILIZADA

RESUMO

A agroindústria possui um elevado potencial de impactos ambientais negativos relacionados à geração de resíduos, sobretudo de efluentes líquidos ricos em matéria orgânica e nutrientes. O tratamento biológico dos compostos nitrogenados tem sido uma alternativa para melhorar a qualidade dos efluentes. Um dos processos biológicos constitui-se da nitrificação seguida desnitrificação, sendo a nitrificação fator limitante para o bom desempenho do sistema. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da aeração e do tempo de reação no processo de nitrificação de efluente de abatedouro de tilápia em reator em batelada sequencial com biomassa imobilizada. O experimento foi conduzido em escala de laboratório onde foram testados dois níveis de vazão de ar $(Q_{Ar} = 3 \text{ e } 6 \text{ L.min}^{-1})$ e dois níveis de tempo de reação (TR = 6 e 12 horas), configurando um planejamento experimental fatorial com quatro tratamentos: T1 $(Q_{Ar}=3 \text{ L.min}^{-1} \text{ e TR}=6\text{h}); T2 (Q_{Ar}=6 \text{ L.min}^{-1} \text{ e TR}=6\text{h}), T3 (Q_{Ar}=3 \text{ L.min}^{-1} \text{ e TR}=6\text{h})$ 12h) e T1 (Q_{Ar}=6 L.min⁻¹ e TR= 12h), e quatro repetições para cada tratamento. Avaliou-se a eficiência de Conversão(%) do nitrogênio amoniacal a nitrato, a eficiência de Remoção(%) de nitrogênio amoniacal e o perfil cinético da nitrificação, com o cálculo das constantes cinéticas aparentes k₁ e k₂. Os resultados mostraram que o aumento no tempo de reação (TR) e o incremento na vazão de ar foram favoráveis no processo de nitrificação, sendo que o tratamento T4 foi o que apresentou melhores resultados em todos os fatores analisados com valores médios de eficiência para conversão e remoção de 57,27 ± 27,05% e 81.90 ± 3.80 , respectivamente e 0.00300 ± 0.00030 min⁻¹ e 0.00298 ± 0.00024 min⁻¹ para as constantes aparentes k₁ e k₂.

Palavras-chave: nitrificação, RBS, efluente abatedouro de tilápia, biofilme

EVALUATION OF THE NITRIFICATION OF THE TILAPIA SLUGTHERHOUSE EFFLUENT IN THE SEQUENTIAL BATCH REACTOR WITH IMMOBILIZED BIOMASS

ABSTRACT

The agribusiness possesses a high potential of negative environmental impacts related to the generation of residues, overcoat of liquid effluents rich in organic matter and nutrients. The release of those no treated effluents has been the cause of serious damages to the environment. The biological treatment of the nitrogen compositions has been an alternative to improve the quality of the effluents. One of the biological processes is constituted of the nitrification follow by desnitrification, being the nitrification the limiting factor for good performance of the system. The objective of this work was to evaluate the influence of the aeration and of the time of reaction in the process of nitrification of the tilapia effluent in sequential batch reactor with immobilized biomass. The experiment was driven in laboratory scale where two levels of flow of air were tested (OAr = 3 and 6 L.min⁻¹) and two levels of time of reaction (TR = 6 and 12 hours), configuring a factorial experimental planned with four treatments: T1 (QAr=3) L.min-1 and TR = 6:00); T2 (QAr=6 L.min-1 and TR = 6:00), T3 (QAr=3 L.min-1 and TR = 12:00) and T1 (QAr=6 L.min-1 and TR = 12:00), and four repetitions. The efficiency of Conversion was evaluated (%) of the amoniacal nitrogen to nitrate, the efficiency of Removal (%) of amoniacal nitrogen and the kinetic profile of the nitrification, with the calculation of the apparent kinetic constants k_1 and k_2 . The results showed that the increase in the reaction time (TR) and the increment in the air flow is favorable in the nitrification process. Being that the T4 treatment was what presented better resulted in all the factors analyzed with average values of efficiency for conversion and removal of 57,27± 27,05% and $81,90\pm3,80$, respectively and $0,00300\pm0,00030$ min⁻¹ and $0,00298\pm0,00024$ min⁻¹ for the apparent constants k_1 and k_2 .

Key-Words: nitrification, RBS, effluente tilápia slaughterhouse, biofilm.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo da história, o ser humano tem utilizado os recursos naturais considerando-os como bens inesgotáveis. O crescimento populacional mundial e o desenvolvimento industrial, associados à produção e ao consumo descontrolado de bens descartáveis têm ocasionado efeitos negativos sobre o ambiente, com consequente degradação do ecossistema.

A pecuária e a agroindústria associadas aos setores de beneficiamento de seus produtos, tais como laticínios e abatedouros, possuem um elevado potencial de impactos ambientais negativos, relacionados ao elevado consumo de água (como insumo, processamento, limpeza, resfriamento, segurança, geração de vapor, etc), contaminação das águas devido à geração de efluentes, geração de poluentes atmosféricos e de resíduos sólidos, além das alterações em relação do uso do solo (VILAS BOAS, 2001).

O lançamento de efluentes não tratados tem sido a causa de sérios danos ao meio ambiente. Uma das conseqüências dos impactos antrópicos nos ecossistemas aquáticos é a ocorrência de acelerados processos de eutrofização, causando um enriquecimento artificial desses ecossistemas pelo aumento das concentrações de nutrientes na água, principalmente, compostos nitrogenados e fosfatados, que resultam num aumento dos processos naturais da produção biológica em rios, lagos e reservatórios (YUNES et al., 2000)

A eutrofização artificial produz mudanças na qualidade da água, incluindo a redução de oxigênio dissolvido, a biodiversidade aquática, a perda das qualidades cênicas, a morte extensiva de peixes e o aumento da incidência de florações de microalgas e cianobactérias. Essas florações podem provocar o aumento no custo do tratamento da água de abastecimento e conseqüências relacionadas à saúde pública (YUNES et al., 2000).

Entretanto, com a disseminação da idéia de desenvolvimento sustentável, onde a busca por lucros e a preocupação com o controle da poluição ambiental são paralelas, passou-se a pesquisar novas tecnologias de tratamento de resíduos,

primando pela preservação do equilíbrio dos ecossistemas, bem como pela garantia de uma qualidade de vida melhor.

Os compostos nitrogenados podem ser removidos de efluentes por intermédio de tratamentos químicos, físicos ou biológicos. Os processos biológicos de remoção de nitrogênio apresentam-se muito simples, eficazes e de fácil projeto e operação, quando comparados a métodos físico-químicos. Desta forma, os processos biológicos de remoção de nitrogênio estão encontrando crescentes aplicações, mesmo sob condições adversas, e vêm substituindo os processos físico-químicos, com melhores custos operacionais (FERREIRA, 2000).

Um dos processos biológicos de remoção de nitrogênio se constitui de nitrificação, ou conversão de amônio e nitrogênio orgânico em nitrato por oxidação com organismos nitrificantes e desnitrificação ou conversão de nitrato em nitrogênio gasoso em meio anaeróbio (RANDALL & STENSEL, 1992).

O processo de nitrificação é etapa intermediária para a remoção dos compostos de nitrogênio e é um processo problemático porque a taxa de crescimento dos microrganismos, responsáveis por esse processo, é muito baixa, sendo de 8h para as bactérias do gênero Nitrosomonas e de 10h para as bactérias do gênero Nitrobacter, sendo dependente das condições do ambiente em que se encontram (FERREIRA, 2000).

Considerando o referido acima:

No Capítulo 1, avaliou-se a influência da aeração e do tempo de reação no processo de nitrificação com base na eficiência de conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato e de remoção do nitrogênio amoniacal.

No Capítulo 2, avaliou-se a influência da aeração e do tempo de reação, sob a velocidade do processo de nitrificação. Esse estudo se deu com base nos parâmetros cinéticos da nitrificação.

O estudo foi conduzido em escala laboratorial, com o objetivo de verificar a possibilidade de uso de reator em batelada seqüencial (RBS), com biomassa imobilizada no tratamento de água residuária do abate de tilápia, para remoção de nitrogênio amoniacal.

REFERÊNCIAS

FERREIRA, E. S. Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e denitrificação biológica. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

RANDALL, J.L. & STENSEL, C.W. Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal. Technomic Publishing Inc, Lancaster, 1992. 420 p.

VILAS BOAS, E. V. B.; LIMA, L. C. O.; BRESSAN, M. C.; BARCELOS, M. F. P.; PEREIRA, R. G. F.A. **Manejo de resíduos da agroindústria.** Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2001, 110p.

YUNES, J.S.; CUNHA, N.T.; CONTE, S.M.; RABELLO, I.M.; GIORDANI, A.T.; BENDATTI, .M; MAIZONAVE, C.M.; GRANADA, G.L.; HEIN, R.P. Programa AGUAAN: agilização do gerenciamento e utilização de águas com algas nocivas. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000. p.273.

INFLUÊNCIA DA AERAÇÃO E DO TEMPO DE REAÇÃO NA NITRIFICAÇÃO DE EFLUENTE DE ABATEDOURO DE TILÁPIA EM REATOR EM BATELADA SEQUENCIAL COM BIOMASSA IMOBILIZADA

RESUMO

A ocorrência de compostos nitrogenados acima dos limites legais tem causado sérios problemas de poluição em corpos d'água receptores. O processo biológico para remoção destas substâncias comumente encontradas sob a forma de nitrogênio amoniacal, é conhecido como nitrificação. As bactérias envolvidas neste processo são em geral as Nitrosomonas e Nitrobacter, responsáveis pelo processo de conversão do nitrogênio amoniacal a nitrito e a nitrato, respectivamente. O presente trabalho teve como objetivo estudar o efeito do tempo de reação (TR) e da aeração na eficiência da remoção de nitrogênio amoniacal e na conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato, de água residuária de abate de tilápia num reator em batelada seqüencial com biomassa imobilizada. O experimento foi executado usando dois TR (6 e 12 horas) e dois níveis de vazão de ar (3 e 6 L.mi⁻¹), avaliou-se quatro tratamentos a partir da combinação destas variáveis configurados num planejamento experimental do tipo factorial 2^2 , sendo : T1 ($Q_{Ar}=3$ L.min⁻¹ e TR= 6h); T2 ($Q_{Ar}=6$ L.min⁻¹ e TR= 6h), T3 ($Q_{Ar}=3$ L.min⁻¹ e TR= 12h) e T4 (Q_{Ar}=6 L.min⁻¹ e TR= 12h), e quatro repetições para cada tratamento. Os resultados mais significativos foram para o tratamento T4, onde obteve-se média de eficiência para conversão e remoção de 57,27 ± 27,05% e $81,90 \pm 3,80$, respectivamente

Palavras-chave: Nitrificação, aeração, tempo de reação, RBS.

AERATION AND TIME REACTION INFLUENTION IN THE NITRIFICATION OF THE TILAPIA SLUGTHERHOUSE EFFLUENT IN THE SEQUENTIAL BATCH REACTOR WITH IMMOBILIZED BIOMASS

ABSTRACT

The occurrence of nitrogen compositions above the legal limits has been causing serious pollution problems in bodies of water receptors. The biological process for removal of these substances commonly found under the form of amoniacal nitrogen is known as nitrification. The bacteria involved in this process are in general Nitrosomonas and Nitrobacter, responsible for the process of conversion of the amoniacal nitrogen to nitrite and to nitrate, respectively. The present work had as objective to study the effect of the reaction time (TR) and of the aeration in the removal efficiency of the amoniacal nitrogen and in the conversion of the amoniacal nitrogen to nitrate of a process of nitrification of the tilapia effluent in sequential batch reactor with immobilized biomass. The experiment was executed using two TR (6 and 12 hours) and two levels of air flow (3 and L.mi-1), it was evaluated four treatments starting from the combination of these varied configured in an experimental planning of the factorial type 2², being: T1 (QAr=3) L.min⁻¹ and TR = 6.00); T2 (QAr=6 L.min⁻¹ and TR = 6.00), T3 (QAr=3 L.min⁻¹ and TR = 12:00) and T1 (QAr=6 L.min⁻¹ and TR = 12:00), and four repetitions. The most significant results were to the treatment T4, where it was obtained efficiency average for conversion and removal of 57,27, 27,05% and 81,90 3,80%, respectively.

Key-words: Nitrification, aeration, reaction time, RBS.

CAPÍTULO 1 7

1.1. INTRODUÇÃO

As atividades humanas levam a usos múltiplos dos recursos hídricos, tais como: abastecimento público, irrigação, uso industrial, navegação, recreação e aqüicultura. Embora essas atividades variem de acordo com a população na bacia de drenagem e com a organização econômica e social da região essas atividades geram impactos e deterioração da qualidade da água.

A aquicultura é uma das atividades agropecuárias em expansão em todo o mundo. O potencial brasileiro tem se firmado devido a vários fatores como, a abundância de água, o baixo custo e a extensão territorial. Dentre as espécies de peixes de água doce cultivadas, as tilápias ocupam lugar de destaque. No Brasil, a produção anual de tilápia cultivada está próxima de 30 a 40 mil toneladas, representando 38% da produção do pescado brasileiro. (KUBITZA, 2000).

Com o aumento na produção de pescado, cresceu também o número de plantas processadoras e com isso o volume de efluente gerado. Com uma produção média de 20 m³.t¹de peixe, os efluentes líquidos do processo de produção e abate de peixes são constituídos basicamente de água com escamas, gordura e nutrientes, sobretudo matéria orgânica e nitrogenada, tendo alto potencial poluidor (OETTERER, 2002).

O excesso de nutrientes em águas superficiais é responsável pelo crescimento desordenado de algas e plantas aquáticas, causando a eutrofização que tem sido, na atualidade, um dos mais significantes problemas de qualidade de águas no mundo inteiro (JEON & PARK, 2000).

A remoção efetiva de poluentes, particularmente o carbono, os nutrientes nitrogênio e fósforo, são de vital importância no controle da poluição crescente dos mananciais.

A maneira mais usada para remoção de nitrogênio de águas residuárias é promover, dentro de reatores biológicos, a mesma rotina que acontece na natureza, onde o estabelecimento de condições favoráveis ao crescimento de microrganismos é o principal requisito para acelerar o processo (CIUDAD et al.,

2005). Porém, essa aparente simplicidade pode criar expectativas acerca de um bom desempenho do reator.

Dentre os sistemas biológicos para a remoção de nitrogênio, o processo de Nitrificação/Desnitrificação é o que vem sendo estudado e utilizado há mais tempo. Entre essas duas etapas, a nitrificação é aquela que necessita de maior atenção, pois envolve a necessidade de um suprimento de ar suficiente para manter o processo a contento. Além disso, as bactérias oxidadoras de amônio envolvidas no processo têm baixa velocidade de crescimento, o que delonga o período de partida dos reatores (GRUNDITZ e DALHAMMAR, 2001).

Considerando a necessidade de otimizar o processo de remoção de nitrogênio, este capítulo visa avaliar os efeitos da aeração e do tempo de reação no processo de nitrificação em reator em batelada seqüencial (RBS) com biofilme, tratando efluente de abatedouro de tilápia, em escala de bancada.

1.2. REVISÃO DE LITERATURA

1.2.1. Geração de Resíduos no Abate de Peixes

O Brasil possui potencial para se tornar o maior fornecedor mundial de peixes de águas interiores provenientes da piscicultura. Muitos fatores contribuem para que isso se torne realidade, como: a) é um dos únicos países que ainda possui abundância em água e a um baixo custo; b) é um grande produtor e exportador de milho e soja, que formam a base da alimentação de peixes; c) possui uma grande extensão do país com clima tropical, o que permite um crescimento dos peixes durante todo o ano; e d) possui um mercado consumidor crescente que irá demandar mais peixes assim que sua disponibilidade aumente e os preços declinem (LOVSHIN, 1998).

Entretanto, o avanço da piscicultura com a utilização de modernas técnicas de cultivo da tilápia, com destaque para as técnicas de reversão sexual, associadas à introdução no País de linhagens especialmente desenvolvidas para o ganho de carcaça, deve ser complementado com o aproveitamento racional do pescado após o abate (MADRID, 2000 apud OETTERER, 2002). Ainda, segundo o mesmo autor, a industrialização é o elo de ligação entre a produção primária e o mercado consumidor.

Segundo FILHO (2005), no processo de filetagem de tilápias do Nilo, o rendimento é de apenas 30%, o que significa que 70% do peixe que chega à indústria processadora é rejeitado. Entre estes resíduos, destacam-se: cabeças, vísceras, escamas, nadadeiras e espinhos e, ainda, o peixe fora do padrão de qualidade exigido no comércio.

Além da grande quantidade de resíduo sólido gerado, a indústria processadora de pescado gera um significativo volume de efluente líquido, que, segundo SARAIVA (2003), se caracteriza pelas altas concentrações de nitrogênio total, gordura, sólidos totais e matéria orgânica, a qual dificilmente seria assimilada pelos corpos hídricos sem qualquer tipo de tratamento. Segundo

dados de GIORDANO (1999), os efluentes líquidos da indústria do pescado apresentam pH próximo ao neutro (6,2-7,0), DQO média de 4300 mg de O₂.L⁻¹, DBO 1700 mg de O₂.L⁻¹ e óleos e graxas superiores a 800 mg.L⁻¹.

1.2.2. Poluição Hídrica por Nutrientes

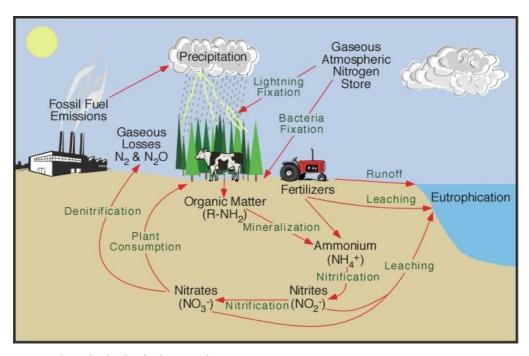
A poluição hídrica pode ser definida como qualquer alteração física, química ou biológica da qualidade de um corpo hídrico, capaz de ultrapassar os padrões estabelecidos para a classe, conforme o seu uso preponderante. Considera-se a ação dos agentes: físicos (materiais sólidos em suspensão ou formas de energia calorífica e radiações); químicos (substâncias dissolvidas ou com potencial de solubilização); biológicos (microorganismos).

Os principais fatores de poluição são: a matéria orgânica em suspensão ou dissolvida e os nutrientes, principalmente, nitrogênio e fósforo. Os problemas ambientais associados aos compostos de nitrogênio e fósforo são variados e abundantes.

Segundo SCHÄFER (1985), o acúmulo de nutrientes em águas naturais causa eutrofização, com efeitos adversos, tais como formação de toxinas das algas e resíduos, problemas de odor, morte de peixes, efeitos nocivos à saúde humana e diminuição da concentração de oxigênio dissolvido (OD), dificultando a autodepuração do corpo receptor. De acordo com CERVANTES et al. (1998), a descarga de efluentes não tratados em corpos de água receptores, resulta em problemas ambientais severos, deterioração dos meios naturais e morte da fauna de rios e lagos.

1.2.2.1. *O nitrogênio no meio ambiente*

O nitrogênio (N) é um elemento químico de suma importância na composição de uma vasta gama de moléculas orgânicas, como proteínas e ácidos nucléicos, que são essenciais aos seres vivos (HAGOPIAN & RILEY, 1998). Dessa forma, o nitrogênio atua como um dos principais fatores limitantes à vida, participando de processos primários na dinâmica dos ecossistemas. Compreendese, assim, a significativa importância do estudo do ciclo do nitrogênio na natureza. A Figura 1.1 representa de forma esquemática, as principais origens e o processo cíclico envolvido nas transformações do nitrogênio, da forma inorgânica à orgânica e vice-versa, dentro das cadeias tróficas da biosfera.



Fonte: adaptado de physicalgeography.net

Figura 1.1 – Ciclo do nitrogênio

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

O nitrogênio pode ser introduzido nos corpos hídricos através de processos naturais ou como consequência de atividades humanas. Deve-se, ainda, considerar que, quantitativamente, as fontes naturais são frequentemente aumentadas pelas atividades do homem. Como fontes naturais de formas nitrogenadas, podem-se citar as precipitações, a poeira, escoamento e drenagem rural e a fixação biológica. As fontes devidas às atividades humanas incluem: fertilização de terras agrícolas, combustão de carvão fóssil, escoamento superficial urbano e de locais para alimentação de animais de criação, drenagem sub-superficial de terras agrícolas fertilizadas e de fossas sépticas, esgotos sanitários e efluentes industriais (EPA, 1975).

A presença de nitrogênio nas águas residuais é indesejável por diversas razões. No caso da amônia livre, é tóxica para peixes e outros organismos aquáticos (SARAIVA, 2000), além de também estar envolvido no processo de eutrofização, representa um sério problema de saúde pública e animal quando é convertido a nitrato, forma associada à ocorrência da metahemoglobinemia e a formação potencial de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas (AWWA, 1990; MATO, 1996).

O objetivo principal do tratamento de efluentes é corrigir suas características indesejáveis, de tal maneira que o seu uso ou a sua disposição final possam ocorrer de acordo com a legislação ambiental. Diversos processos de tratamento podem ser aplicados para a remoção de nitrogênio de águas residuárias. Eles podem ser classificados em processos de remoção físico-química e processos de remoção biológica.

Muitos processos de remoção físico-química de nitrogênio vêm sendo fortemente descontinuados por razões econômicas, sendo substituídos por sistemas biológicos de remoção de nitrogênio (METCALF & EDDY, 1991).

1.2.2.2. Princípios da remoção biológica do nitrogênio: processo de nitrificação e desnitrificação

Durante a transformação do nitrogênio da forma orgânica até a forma molecular (N_2) , todo o processo é biológico e participam microrganismos heterotróficos e autotróficos, anaeróbios e aeróbios, ocorrendo amonificação, nitrificação, assimilação e desnitrificação de forma que a remoção de nitrogênio ocorra sob três mecanismos básicos: amonificação, nitrificação e desnitrificação.

▶ Amonificação

Nesta primeira etapa, o nitrogênio orgânico é convertido em nitrogênio amoniacal, ocorrendo por intermédio de enzimas catalisadoras. A fonte de nitrogênio orgânico é o material produzido após a hidrólise química: proteínas, ácidos nucléicos, aminas e peptídeos, como também o material proveniente da endogenia dos microrganismos (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999). Esses autores apresentam o processo de amonificação através da seguinte reação:

$$RNH_2 + H_2O + H^+ \rightarrow ROH + NH_4^+$$
 (amonificação)

▶ Nitrificação

O estudo da nitrificação é um grande atrativo, pois ela é considerada a etapa limitante na remoção de nitrogênio em sistemas biológicos, devido à baixa velocidade de crescimento e grande sensibilidade a uma grande variedade de inibidores e, ainda, por sua importância no desenvolvimento de novos processos (ABREU, 2000).

O íon amônio (NH₄⁺), forma reduzida de nitrogênio, é oxidado por bactérias autotróficas nitrificantes a nitrato, via nitrito, por um processo conhecido como nitrificação. As *Nitrosomonas sp.* são responsáveis pela oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito, e as *Nitrobacter sp.*, pela oxidação do nitrito a nitrato (STENSEL & BANARD, 1992 apud GASPAR, 2003).

Este processo ocorre em duas etapas, a primeira chamada de **nitritação**, onde o íon amônio é oxidado a nitrito e a segunda chamada de **nitratação**, que é a oxidação do nitrito a nitrato, representadas pelas reações:

$$NH_4^+ + 1\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2H^+ + H_2O + NO_2^- + Energia$$
 (nitritação)

$$NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_3^- + Energia$$
 (nitratação)

A estequiometria do processo de nitrificação é fundamental para se estimar determinados parâmetros como, consumo de oxigênio, consumo de alcalinidade e rendimento celular. Neste contexto, vale mencionar:

- •Consumo de oxigênio baseado no catabolismo bacteriano: segundo MET-CLAF & EDDY (1991), na oxidação de 1 mol de nitrogênio em forma de íon amônio (14g), há um consumo de 2 moles de oxigênio (64g), portanto uma relação igual a 4,57 (64/14) mg de O₂/mg de N. Dessa forma, para oxidar 1 mg de N-NH₄⁺ há o consumo de 4,57 mg de O₂.
- •Consumo de oxigênio baseado na síntese celular: na síntese celular para oxidar 71,43 moles de nitrogênio na forma de íon amônio, há o consumo de 132,56 moles de oxigênio molecular. Portanto, para oxidar 1 mg de N-NH₄⁺ há um consumo de 4,24 mg de O₂ (HORAN, 1990 apud SOUSA, 1996);
- •Alcalinidade: conforme VAN HAANDEL & MARAIS (1999) à medida que as bactérias nitrificantes metabolizam o íon amônio, há a produção de acidez. Tem-se que para cada mol de NH₄⁺ oxidado, há a produção de 2 moles de prótons de hidrogênio (H⁺), significando um consumo de 100 mg de alcalinidade na forma de CaCO₃ por mol de N (14 mg) nitrificado. Dessa forma, no processo de nitrificação, tem-se uma diminuição da alca-

linidade de 7,14 (100/14) mg de alcalinidade na forma de CaCO₃ por mg de N-NH₄⁺;

- •Coeficientes de rendimento celular das bactérias *Nitrosomonas e Nitro-bacter*: assumindo que a composição da massa bacteriana é representada pela fórmula empírica C₅H₇O₂N (113 g mol⁻¹) e, que para 71,43 moles de nitrogênio oxidados formam-se 1,3 moles de *Nitrosomonas* e 0,175 moles de *Nitrobacter*. Portanto, o rendimento total será: (113 × 1,3) + (113 × 0,175)/ 18 × 71,43 = 0,13 g de células/ g de NH₄⁺ oxidadas. Como 1 g de NH₄⁺ contém 0,77 (14/18) g de N, o coeficiente de rendimento será: 0,17 g de células produzidas / g de N-NH₄⁺ (HORAN, 1990 apud SOUSA, 1996).
- METCLAF & EDDY (1991) comentam que, para que um sistema biológico de nitrificação funcione bem, os seguintes fatores são de importância:
- •Relação C/N (carbono/nitrogênio): A fração de organismos nitrificantes decresce à medida que a relação C/N aumenta. Em processos combinados de remoção de carbono e nitrogênio, essa relação é maior que 5 e, em processos de nitrificação em estágios separados, é menor que 3;
- •<u>Temperatura</u>: A temperatura ótima para o crescimento de bactérias nitrificantes está na faixa de 28 a 36°C;
- •pH e concentração de amônia: Os valores de pH para as *Nitrosomonas sp. e Nitrobacter sp.* encontram-se na faixa de 7 a 9. HENZE et al. (1997) alertam para o cuidado na determinação do pH em sistemas de filme fixo. Os autores afirmam que, para esses sistemas, os valores de pH observados na fase líquida podem ser diferentes dos valores reais no biofilmes. O valor do pH influencia na concentração do íon amônio, afetando a nitrificação. O íon amônio e ácido nitroso não dissociados são tóxicos para as bactérias nitrificantes, a partir de certos valores. ANTHONISEN et al. (1976) apud ABREU (1994) observaram que concentrações de amônia

não dissociada de 10 a 150 mg.L⁻¹ são inibitórias para as *Nitrosomonas*, enquanto que valores de 0,1 a 1,0 mg.L⁻¹ inibem as *Nitrobacter*.

•Oxigênio dissolvido (OD): O oxigênio é utilizado pelas bactérias nitrificantes nas reações de oxidação, entretanto há muita controvérsia em relação à importância do OD na taxa de nitrificação. Segundo EPA (1975), em reatores de nitrificação com aeração por ar difuso, um limite mínimo popular de oxigênio dissolvido para garantir que haja nitrificação é de 2,0 mg.L⁻¹ na superfície do líquido. De acordo com HANKI et al. (1990) apud ABREU (1994), as *Nitrobacter* parecem apresentar maior sensibilidade que as *Nitrosomonas* em baixas concentrações de OD (0,5 mg.L⁻¹)

▶ Desnitrificação

A desnitrificação é o processo de remoção de nitrogênio pela conversão biológica de nitrato a nitrogênio gasoso, biologicamente, em condições anóxicas (sem oxigênio). O principal caminho bioquímico da desnitrificação não é anaeróbio, mas uma modificação do caminho aeróbio, por isso o uso do termo anóxico no lugar de anaeróbio. A conversão é feita por muitas bactérias anaeróbias ou facultativas, como *Achromobacter, Bacillus, Brevibacterium, Flavobacterium, Lactobacillus, Micrococcus, Proteus, Pseudomonas* e *Spirillum*. Estas bactérias são heterotróficas capazes de reduzir nitrato em quatro etapas. A primeira é a conversão de nitrato a nitrito, a segunda é a produção de óxido nítrico, seguida da etapa da redução a óxido nitroso e posterior redução a gás nitrogênio (GASPAR, 2003).

$$4e^{-} + 2NO_{3}^{-} + 4H^{+} \rightarrow 2NO_{2}^{-} + 2H_{2}O$$

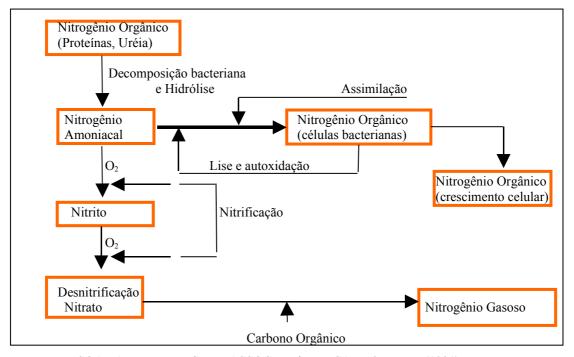
$$2e^{-} + 2NO_{2}^{-} + 4H^{+} \rightarrow 2NO + 2H_{2}O$$

$$2e^{-} + 2NO + 2H^{+} \rightarrow N_{2}O + H_{2}O$$

$$2e^{-} + N_2O + 2H^{+} \rightarrow N_2 + H_2O$$

Os três últimos compostos são gasosos e podem ser retirados para a atmosfera. Os microrganismos oxidam um substrato orgânico (fonte de energia) e os equivalentes de redução produzidos são transferidos para o nitrato, que atua como receptor final de elétrons na cadeia respiratória. Em consequência, para que se promova desnitrificação, é necessário um substrato oxidável e uma concentração adequada de nitrato.

Na Figura 1.2 estão representadas as transformações do nitrogênio nos processos biológicos de tratamento.



Fonte: THE SOAP AND DETERGENT ASSOC apud METCALF & EDDY (1991)

Figura 1.2 – Transformações do nitrogênio nos processos biológicos de tratamento

O processo biológico de nitrificação e desnitrificação pode ser realizado em reator em batelada seqüencial (RBS), cujos ciclos de aeração e não aeração permite que ocorra o processo. Estes reatores podem ser com crescimento da biomassa em suspensão ou fixa (EPA, 1993 e METCALF & EDDY, 1991).

1.2.3. Reator em Batelada Seqüencial (RBS)

O RBS é um reator operado nas etapas seqüenciais de enchimento, reação, sedimentação dos sólidos, retirada do sobrenadante e reator ocioso (ou em repouso), todas ocorrendo no mesmo tanque (METCALF & EDDY, 1991; EPA, 1999).

Segundo VON SPERLING (1997), como se utiliza um tanque único, esses processos e operações passam a ser simplesmente seqüências no tempo e não unidades separadas como ocorrem nos processos contínuos.

Os reatores em bateladas seqüenciais (RBS) são operados em regime de ciclos. Cada ciclo é composto por quatro fases distintas:

- •Enchimento: É a etapa que envolve a adição do afluente ao reator. Geralmente, o volume a ser colocado é igual ao volume a ser descartado na última etapa. Dependendo do tipo de tratamento, o enchimento pode ser acompanhado de mistura e aeração;
- •Reação: A etapa de reação tem por objetivo completar as reações iniciadas durante o enchimento. O tempo de duração dessa etapa varia de acordo com a composição e concentração do afluente, qualidade do efluente, concentração da biomassa e temperatura da mistura reacional;
- •<u>Sedimentação</u>: Nesta fase, a mistura e aeração são interrompidas para permitir a clarificação do líquido;
- •<u>Descarte</u>: Após haver a separação da fase sólida e da fase líquida, ocorre a etapa de descarte.

A Figura 1.3 ilustra as fases de operação em RSB.

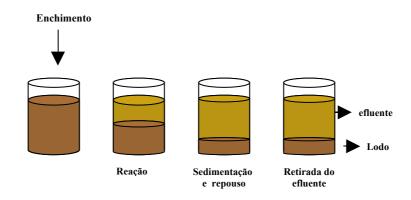


Figura 1.3 - Etapas envolvidas na operação de um RBS

ARORA et al. (1985) sugeriram estratégias diferentes de operação com a finalidade de atingir diferentes objetivos no que se refere à qualidade desejada do efluente. Segundo os mesmos autores, a nitrificação pode ser atingida por meio do aumento do tempo de duração de reação, ou pelo aumento da duração da fase de enchimento, enquanto a desnitrificação pode ser otimizada pelo aumento da fase de sedimentação e descarte, desde que a concentração de OD seja zero.

A imobilização da biomassa adiciona às vantagens do Reator em Batelada Seqüencial (RBS), as vantagens do crescimento aderido, resultando em melhor desempenho no tratamento de compostos orgânicos presentes em baixa concentração, na manutenção de organismos de crescimento lento e na eliminação da necessidade do período de sedimentação (HIRL & IRVINE, 1996 apud DANIEL, 2005).

A imobilização celular pode ser definida como qualquer técnica que limite o livre movimento das células. Pode também, ser considerada como técnica que impede que células ativas do reator sejam carreadas com a fase móvel, que transporta o substrato e o produto. A mobilidade celular pode ser restringida por

agregação própria, confinamento ou aderência a meio suporte inerte (WANG & YANG, 1990).

Segundo ZAIAT (1996), o uso de espuma de poliuretano, como suporte de imobilização de biomassa, deve-se à flexibilidade de suas propriedades físicas (densidade e tamanho de partícula), alta porosidade interna, estabilidade à hidrólise, difícil degradação biológica e potencial capacidade de confinamento de microrganismos.

1.2.4. Utilização de RBS na Remoção de Nitrogênio

SOUSA & FORESTI (1996) avaliaram um sistema combinado de tratamento de substrato sintético, simulando esgoto doméstico, empregando um reator UASB seguido de um reator aeróbio em batelada seqüencial. Nesse sistema, o reator anaeróbio removeu considerável fração de matéria orgânica afluente (DQO_{afluente}= 422 ± 68 mg.L⁻¹ e DQO_{efluente}= 58 ± 15 mg.L⁻¹), enquanto o reator aeróbio oxidou parte da matéria orgânica remanescente (DQO_{efluente} = 20 ± 6 mg.L⁻¹) e nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺_{efluente RBS} = 3 ± 2 mg.L⁻¹). Os resultados do sistema mostraram eficiência de remoção de 95% de DQO, 96% de SST e 85% de NKT. O baixo consumo de energia para aeração e a baixa produção de lodo em excesso, além do eficiente desempenho são fatores importantes para considerar esse sistema como uma boa alternativa no tratamento de águas residuárias em regiões tropicais.

CALLADO & FORESTI (2000) avaliaram o desempenho de um sistema composto de três reatores em batelada seqüenciais (RBS), na remoção biológica de carbono e nutrientes de esgoto doméstico sintético. O trabalho foi realizado em escala de laboratório, configurando um sistema anaeróbio/aeróbio/anaeróbio, que foi operado em ciclos de 12 horas, com 8,0 L por batelada. O primeiro reator (R1) tinha, por finalidade, remover a maior fração de matéria carbonácea e promover a amonificação; o segundo (RA), a de promover a nitrificação e a

remoção biológica de fosfato, e o terceiro (R2) a desnitrificação. O sistema experimental foi operado em quatro etapas, diferenciadas pela concentração de DQO do substrato sintético e pela fonte de carbono adicionada no RA para remoção biológica de fosfato, onde foi testada a utilização acetato de sódio. A remoção média de matéria orgânica (DQO), nitrogênio e fósforo foi de 88, 84 e 51%, respectivamente.

SARAIVA & KOETZ (2002) avaliaram a remoção de nutrientes em efluentes de parboilização de arroz em um sistema de tratamento composto por um reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) e um reator em batelada (RBS). Os reatores foram operados a uma temperatura média de 24°C e o reator (RBS) em programa de quatro ciclos de seis horas. O sistema se mostrou eficiente na remoção de DQO e também para NKT, apresentando uma eficiência de remoção de 87 e 76%, respectivamente. Para o fósforo não se obteve a mesma eficiência neste sistema, o qual apresentou uma remoção média de 14,2%.

1.3. MATERIAL E MÉTODOS

1.3.1. Coleta e Caracterização da Água Residuária

A água residuária proveniente da indústria de filetagem de tilápia foi coletada na saída da lagoa anaeróbia, acondicionada em galões de polietileno de 5L e armazenada em freezer para preservação. A coleta foi realizada no dia 27 de junho de 2006.

A caracterização do efluente foi feita a partir de análises físico-químicas realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental da UNIOESTE – Campus de Cascavel. A Tabela 1.1 apresenta os parâmetros analisados, bem como a unidade em que se expressa e o método aplicado, todos descritos no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1995).

Tabela 1.1 - Parâmetros de caracterização da água residuária de processo de filetagem de tilápia

Parâmetro	Unidade	Método
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	colorimétrico
Oxigênio dissolvido	${ m Mg~O_2.L^{-1}}$	potenciométrico
рН	-	potenciométrico
ST	mg.L ⁻¹	gravimétrico
N-total	mg N.L ⁻¹	volumétrico
N – amoniacal	mg N.L ⁻¹	colorimétrico
Nitrito	mg N.L ⁻¹	colorimétrico
Nitrato	mg N.L ⁻¹	colorimétrico
Fósforo total	mg PO ₄ L ⁻¹	colorimétrico
Alcalinidade	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	volumétrico

1.3.2. Montagem do Reator

O reator foi construído em escala de bancada, utilizando tubo de PVC de 150 mm de diâmetro e 20 cm de altura, com um volume útil de 2,5 L. O reator

foi revestido internamente com espuma de poliuretana de 1cm de espessura, que serviu de meio suporte para o crescimento da biomassa bacteriana. Para aeração do reator, utilizou-se um conjunto de dois aeradores de aquário da marca Big-Air, modelo A-420, que foram acoplados a um fluxômetro para controle da vazão de entrada de ar.

O reator operou em sistema de batelada, com ciclos de 8 e 14 horas, sendo as etapas operativas: a) alimentação instantânea; b) 6 e 12 horas, períodos de reação sob aeração; c) 2 horas de período anóxico e d) dreno do efluente instantâneo.

O volume retirado e de realimentação era de 2,25 L. A retirada foi feita por meio de sifonação e a realimentação foi manual.

Nas Figuras 1.4 e 1.5 são apresentados o esquema do reator e a imagem do mesmo em operação.

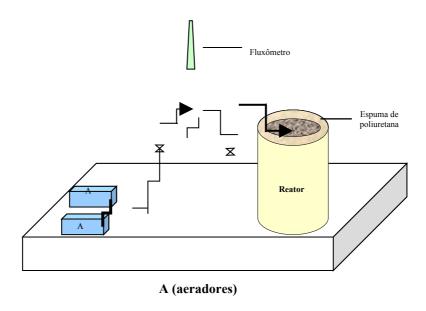


Figura 1.4 – Esquema do reator aeróbio com biomassa imobilizada

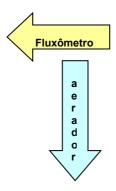




Figura 1.5 – Reator em operação

1.3.3. Partida do Reator

O reator recebeu primeiramente o efluente proveniente da lagoa anaeróbia da indústria de abate de tilápia e operou com aeração prolongada por 20 dias. Devido às baixas temperaturas e para garantir condições ideais para o crescimento bacteriano, o reator foi mantido em banho termostatizado com temperatura controlada, regulada para 35°C. Nesse período, foram retiradas amostras para a verificação das concentrações de nitrogênio amoniacal e nitrato na entrada e na saída do reator, a fim de se determinar o início do processo de nitrificação, que foi constatado com o aumento da concentração do nitrato no meio.

Após este período, iniciaram-se as bateladas. O experimento foi executado usando dois tempos de reação (TR = 6 e 12 horas) e dois níveis de vazão de ar ($Q_{Ar} = 3$ e 6 L.mi⁻¹). Avaliaram-se quatro tratamentos a partir da combinação destas variáveis configurados num planejamento experimental do tipo factorial 2° , sendo : T1 (Q_{Ar} =3 L.min⁻¹ e TR= 6h); T2 (Q_{Ar} =6 L.min⁻¹ e TR= 6h), T3 (Q_{Ar} =3

L.min⁻¹ e TR= 12h) e T4 (Q_{Ar}=6 L.min⁻¹ e TR= 12h). Para cada tratamento, tevese um total de cinco bateladas, onde a primeira batelada era desconsiderada, sendo apenas para ambientar o reator às condições de trabalho.

1.3.4. Amostragem e Análises

As amostras foram coletadas com o auxílio de uma seringa de 20 mL, na qual foi acoplada uma mangueira de 12 cm de comprimento para padronizar a altura de coleta das amostras.

O monitoramento analítico envolveu análises físico-químicas para verificação das condições de entrada (meio de alimentação) e saída do reator, sendo analisados os parâmetros nitrogênio amoniacal e nitrato, com a finalidade de se avaliar a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal e a conversão desta forma nitrogenada a nitrato.

Para avaliar a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal, utilizou-se o seguinte cálculo:

Re
$$moçãoN - NH_3(\%) = \left[\frac{\left[\left[N - NH_3 \right]_i - \left[N - NH_3 \right]_f \right]}{\left[N - NH_3 \right]_i} \right] * (100)$$

Onde:

 $[N-NH_3]_i$ = concentração inicial de nitrogênio amoniacal $[N-NH_3]_f$ = concentração final de nitrogênio amoniacal

Para avaliar a eficiência de conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato, utilizou-se o seguinte cálculo:

$$Conversão(\%) = \left[(1) - \left(\frac{\left[\left[N - NH_3 \right]_i - \left[N - NO_3^- \right]_f \right)}{\left[N - NH_3 \right]_i} \right) \right] * (100)$$

1.3.5. Planejamento Experimental

Entre os métodos de planejamento experimental disponíveis na literatura, o mais recomendado é o planejamento fatorial, pois possibilita executar um conjunto de experimentos de modo a considerar todas as possíveis variações dos fatores em estudo utilizando um número mínimo de experimentos e/ou repetições e melhorando a qualidade das informações obtidas através dos resultados. Isso acarreta uma sensível diminuição do trabalho e, conseqüentemente, do tempo e do custo final das investigações, sem trazer prejuízos no aspecto estatístico do procedimento (BARROS NETO et al., 1996)

O planejamento experimental empregado consistiu num planejamento fatorial 2^2 . As variáveis estudadas foram a vazão de ar de entrada no reator (Q_{Ar}) e o tempo de reação (TR), correspondentes às variáveis escalonadas X1 e X2, respectivamente, considerando para ambas as variáveis um nível baixo (-1) e um nível alto (+1), representados na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Fatores experimentais e níveis de investigação

	Fatores Experimentais	Nível Baixo(-1)	Nível Alto(+1)
Fator 1	Q_{Ar} (L.min ⁻¹)	3	6
Fator 2	TR (h)	6	12

Foram realizados um total de 16 ensaios, sendo 4 tratamentos, definidos pela combinação do planejamento fatorial 2² com 4 repetições para cada tratamento, os quais estão representados na Tabela 1.3.

2

Tabela 1.3 - Matriz do planejamento fatorial 2²

Valores Experimentais

	Re	al	Escalo	onado
ENSAIO	Q _{Ar} (L.min ⁻¹)	TR (horas)	X1	X2
1	3	6	-1	-1
2	3	6	-1	-1
3	3	6	-1	-1
4	3	6	-1	-1
5	6	6	+1	-1
6	6	6	+1	-1
7	6	6	+1	-1
8	6	6	+1	-1
9	3	12	-1	+1
10	3	12	-1	+1
11	3	12	-1	+1
12	3	12	-1	+1
13	6	12	+1	+1
14	6	12	+1	+1
15	6	12	+1	+1
16	6	12	+1	+1

A análise da influência das variáveis buscou identificar, nas faixas investigadas, as melhores condições para a oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrato, dando como resposta eficiência de conversão e a remoção do nitrogênio amoniacal do efluente.

1.3.6. Análise Estatística

Para análise estatística dos dados obtidos experimentalmente, conforme planejamento fatorial 2^2 , que considerou as variáveis Q_{Ar} e TR, utilizou-se o programa STATISTICA *for Windows* versão 5.1.

1.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.4.1. Caracterização do Efluente

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2002), o volume e as características do efluente gerado por produto acabado podem variar substancialmente entre diferentes plantas de processamento.

A Tabela 1.4 apresenta valores médios citados em literatura referente às características de água residuária, bem como os dados da composição média da água residuária da saída da lagoa anaeróbia da estação de tratamento de efluentes (ETE) do abatedouro de tilápia, a qual foi utilizada na alimentação do reator.

Tabela 1.4 – Caracterização de águas residuárias

			Água R	esiduária	
Parâmetro	Unidade	Efluente	Abatedouro	Esgoto	Processadora
		Pesquisado ¹	Bovino ²	Sanitário ³	de Pescado ⁴
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	454,40	-	500	1151
Oxigênio dissolvido	mg.L ⁻¹	1,06	-	-	-
pН	mg.L ⁻¹	6,97	-	-	6,44
ST	mg.L ⁻¹	673,3	-	700	2983
SST	mg.L ⁻¹	28,5	1153	200	315
N-total	mg.L ⁻¹	89,63	306	40	-
N – amoniacal	mg N-NH ₃ .L ⁻¹	84,79	-	25	15,2
Nitrito	mg.L ⁻¹	ND*	-	0	0,051
Nitrato	mg.L ⁻¹	ND*	-	0	< 0,077
Fósforo total	mg.L ⁻¹	61,54	35	10	-
Alcalinidade	mg.L ⁻¹	435	-	100	138,5

^{*}Não detectado

FONTE: ¹ EFLUENTE DO ABATEDOURO DE TILÁPIA UTILIZADO NO TRABALHO; ² EPA (2002) ; ³ METCALF & EDDY (1972) apud BENEFIELD & RANDALL(1985); ⁴ WASTEWATER CHARACTERIZATION OF FISH PROCESSING PLANT EFFLUENTS (1994)

Comparando o efluente do abatedouro de tilápia com os demais efluentes apresentados na Tabela 1.4, pode-se perceber que o mesmo apresenta características mais próximas do esgoto sanitário, o que pode ser devido à diferença entre a plantas processadoras e até mesmo pelo fato do efluente já ter

passado pelos tratamentos preliminares, primário e secundário. A esse procedimento, se atribuem os valores encontrados para DQO, nitrogênio total e amoniacal, pois na saída da lagoa anaeróbia boa parte do material orgânico já passou por processo de decomposição.

Diversos fatores influenciam a eficiência da nitrificação em sistemas de tratamento biológico. Para tanto, o efluente deve atender alguns parâmetros a fim de se alcançar um bom desempenho no reator, tais como relação adequada C/N, pH e alcalinidade.

A água residuária utilizada no sistema apresentou uma relação alcalinidade/N-NH₄⁺ de 5,13 mg de alcalinidade na forma de CaCO₃ por mg de N-NH₄⁺, sendo abaixo do ideal, que segundo HORAN (1990) apud SOUSA (1996) deve ser de 7,14 mg de alcalinidade na forma de CaCO₃ por mg de N-NH₄⁺ a ser oxidado.

A fração de organismos nitrificantes decresce à medida que a relação C/N cresce. O efluente a ser tratado apresentou uma relação DQO/NKT de 5,1. Autores,como ABREU (1994) e METCALF & EDDY (1991), sugerem que para um bom desempenho de processos de nitrificação, esta relação esteja entre 5 (em processos combinados de carbono e nitrogênio) e 3 (em processos de nitrificação em estágios separados).

O pH também afeta a taxa de nitrificação. O pH ótimo para as nitrificadoras é o ligeiramente alcalino, na faixa compreendida entre 6,5 e 9 (ABREU, 1994). A água residuária, apesar de proporcionar uma alcalinidade baixa, apresentou um pH médio dentro da faixa ótima, porém o consumo de alcalinidade pode deslocar com facilidade este valor, podendo afetar o crescimento das nitrificantes e, portanto, o desempenho do reator.

1.4.2. Análise da Eficiência do Reator na Conversão de N-N H_4^+ em N-N O_3^- e da Remoção do N-N H_4^+

A análise da influência das variáveis buscou identificar, nas faixas investigadas, as melhores condições para a oxidação do nitrogênio amoniacal a

nitrato, dando como resposta a eficiência de conversão e a remoção do nitrogênio amoniacal do efluente.

Na Tabela 1.5, são apresentados os resultados médios da conversão de N-NH₄⁺ em N-NO₃⁻ (%) e da Remoção do N-NH₄⁺ (%), para os ensaios realizados.

Tabela 1.5 - Matriz do planejamento fatorial 2² e dados experimentais da eficiência de conversão de amônio a nitrato (%) e da remoção de amônio (%), para os ensaios de nitrificação

	1	COND	IÇÃO	CONVERSÃO	(%)	REMOÇÃO ((%)
TRATAMENT	ENSAI	Q _{Ar}	TR	EXPERIMENTA	MÉDI	EXPERIMENTA	MÉDIA
O	0			L	A	L	
	1	3	6	0		27,18	
T1	2	3	6	0	1,87	30,72	24,12
	3	3	6	0	(3,74)	20,87	(5,9)
	4	3	6	7,48		17,71	
	5	6	6	0		26,87	
T2	6	6	6	3,68	0,92	24,97	23,52
	7	6	6	0	(1,84)	20,11	(2,88)
	8	6	6	0		22,14	
	9	3	12	46,72		59,30	
T3	10	3	12	19,04	33,36	53,10	66,80
	11	3	12	18,61	(16,81)	77,18	(12,50)
	12	3	12	49,07		77,61	
	13	6	12	97,66		82,12	
T4	14	6	12	40,51	57,27	83,68	81,90
	15	6	12	46,69	(27,05)	85,26	(3,80)
	16	6	12	44,22		76,53	

Valores entre parênteses representam o desvio padrão das médias

Experimentalmente, a maior conversão (97,66 %) foi observada quando se utilizou uma vazão de ar de 6L.min⁻¹, no tempo de reação de 12 horas (T1), porém, este valor é bem discrepante em relação aos demais valores com esse mesmo tratamento. Porém, mesmo levando em consideração os valores médios para os tratamentos, o tratamento T1 ainda é o que apresentou melhor eficiência, com uma remoção de 57,27 ± 27,05 %.

PEREIRA-RAMIREZ et al. (2003) avaliaram o desempenho de um reator biológico aerado (RBA), também conhecido por reator de lodo ativado, no pós-tratamento de águas residuárias de suinocultura provenientes de um sistema composto por reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (Up Flow

APÍTULO 1 3

Anaerobic Sludge Blanket) e filtro anaeróbio em série com um tempo de detenção hidráulica (TDH) de vinte horas. Os resultados se mostraram para o processo de transformação N-NH₄⁺ uma eficiência máxima de conversão a nitrato de 90%, valor inferior ao máximo encontrado no presente trabalho.

Em experimento realizado por CALLADO & FORESTI (2000), com RBS tratando esgoto doméstico sintético operando em ciclo de 12 h com período de reação aerado de 7 h, a eficiência na Conversão (%) de nitrogênio amoniacal a nitrato apresentou uma média de 29%. Os autores associaram a baixa eficiência no processo de nitrificação à adição de acetato de sódio, a qual foi feita visando à remoção biológica do fósforo.

O reator aeróbio com biomassa imobilizada apresentou uma eficiência máxima de Remoção (%) de nitrogênio amoniacal de 85,26%, no tratamento T4, o qual operou com Q_{Ar} de 6L.min⁻¹ e TR de 12 horas. A melhor média de eficiência de Remoção (%) também foi obtida no tratamento T4, sendo 81,90± 3,80 %.

FURTADO et al. (1998), avaliando a influência do TDH no processo de nitrificação em reator aerado com biomassa imobilizada em partículas carvão ativado para o tratamento de água residuária de refinaria de petróleo, obtiveram eficiência na Remoção (%) de nitrogênio amoniacal igual a 69,4; 79,8 e 81,7 %, para os TDH de 6, 8 e 10 h, respectivamente. Comparando os resultados obtidos no presente trabalho para o TR de 6 h (eficiência de Remoção ≈ 24%) em relação à eficiência de remoção obtida pelos autores com TDH de 6 h (69,4%), percebese que os mesmos obtiveram resultados mais satisfatórios. Porém, quando o TR e o TDH são aumentados para 12 e 10 horas, os resultados médios são semelhantes para os dois reatores, 81,7 e 81,9%, respectivamente.

1.4.2.1. Análise estatística da eficiência do reator na conversão de N-NH₄⁺ em N-NO₃⁻

A partir dos dados, gerou-se um modelo matemático. Os cálculos necessários para a construção e a avaliação do modelo foram feitos usando a resolução de mínimos quadrados. Na Tabela 1.6, estão representados os valores estatísticos dos efeitos estimados para a Conversão (%).

APÍTULO 1 3

Parâmetro	Efeito	Erro padrão	t (12)	p-valor	Coeficientes
Q _{Ar}	11,48	8,03	1,43	0,1783	5,74
TR	43,92	8,03	5,47	0,0001	21,96
$O_{+} \times TR$	12.43	8.03	1.55	0.1476	6.21

5,82

<0,0001

23,36

Tabela 1.6 – Efeitos estimados para a eficiência de Conversão (%)

4,01

23,36

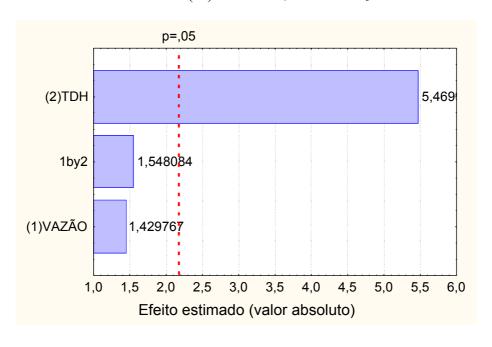
Intercepto

A Equação 1 representa o modelo empírico da regressão linear dos dados experimentais ajustados para a eficiência de Conversão (%).

Conversão (%) =
$$23,36 + 21,96 \text{ TR} + 5,74 \text{ Q}_{Ar} + 6,21 \text{ Q}_{Ar} \times \text{TR}$$
 (equação 1)

O modelo de regressão linear para os dados da eficiência do processo de nitrificação (conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato) apresentou R² = 0,7411, o que representa que 74,11% da variação na eficiência de Conversão(%) é explicada pelo modelo apresentado.

A Figura 1.6 ilustra a influência do tempo de reação (TR) e da vazão de ar sobre a eficiência da Conversão (%) de N-NH₄⁺ em N-NO₃⁻



PÍTULO 1

Figura 1.6 – Influência do tempo de reação (TR) e da vazão de ar sobre a conversão de N-NH₄⁺ em N-NO₃⁻

Analisando a Tabela 1.6 dos efeitos estimados e a Figura 1.6 que representa o gráfico de pareto para a conversão de N-amoniacal a N-nitrato, pode-se perceber que somente o TR influenciou significativamente na eficiência de conversão do reator num intervalo de confiança de 95%. A vazão de ar e a interação dos dois fatores não apresentaram efeito significativo sobre a Conversão (%), para um nível de significância de 5%.

No presente trabalho, foi desconsiderada a velocidade de transferência de massa através das fases gás-líquido. Segundo KARGI & MOO-YOUNG (1985) apud FAZOLO et al. (2001), em muitos sistemas aeróbios, a disponibilidade de oxigênio para os microrganismos depende da transferência de massa. Por causa da sua baixa solubilidade na água, a velocidade de transferência de oxigênio desde a bolha até as células pode ser o fator limitante, o qual determina a velocidade de conversão biológica. Esse fator pode explicar o fato da variação no aumento da vazão de ar não ter afetado, significativamente, no processo de nitrificação.

Para melhor avaliação do modelo, faz-se necessária a realização de análise de variância. Na Tabela 1.7, é apresentada a ANOVA para o modelo linear da conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato.

Tabela 1.7 – ANOVA do modelo linear da Conversão (%)

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma	dos	Quadrado Médio	F calculado
		Quadrados			
Regressão (modelo)	3	8861,04		2953,68	11,45
Resíduos	12	3094,53		257,88	
Total	15	11955,57			

A partir desses resultados, verifica-se que a regressão é significativa na descrição dos resultados experimentais e que o modelo linear aparentemente é adequado, pois para um nível de confiança de 95%, o valor tabelado do teste $F_{tab}(3; 12; 0,05)$ é 3,49, ou seja: $F_{calculado} > F_{tab}$.

Segundo BOX et al. (1978), superfícies de resposta são gráficos tridimensionais que mostram a variação da resposta experimental em função de alterações nos níveis de duas variáveis selecionadas,como por exemplo, Q_{Ar} e TR.

A Figura 1.7 representa a superfície de resposta para a conversão de N-NH₄⁺ em N-NO₃⁻, enquanto a Figura 1.8 exprime as "curvas de nível" que é, na verdade, uma projeção bi-dimensional da mesma superfície de resposta.

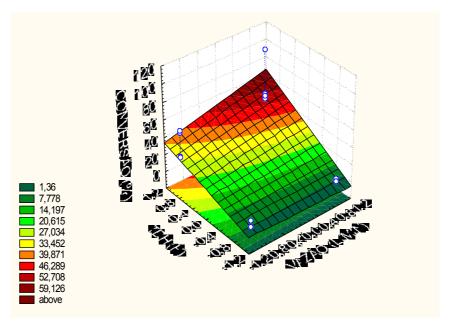


Figura 1.7 – Superfície de resposta para a conversão de N-NH₄⁺ em N-NO₃⁻

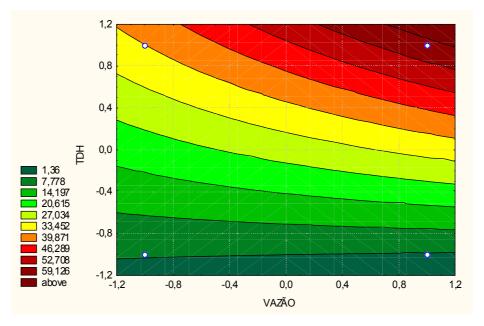


Figura 1.8 – Curva de nível para a conversão de $N-NH_4^+$ em $N-NO_3^-$

Observando as Figuras 1.7 e 1.8, pode-se concluir que os melhores valores de conversão de N-NH₄⁺ em N-NO₃⁻ foram obtidos para o tempo de reação de 12h e para vazão de ar de 6L.min⁻¹. No entanto, a conversão só é afetada pelo tempo de reação no intervalo de 95% de confiança.

FURTADO et al. (1998) avaliaram a influência do TDH no processo de nitrificação em reator aerado com biomassa imobilizada em partículas carvão ativado para o tratamento de água residuária de refinaria de petróleo; o reator foi operado em regime contínuo. Os autores testaram TDH de 6, 8 e 10 h, encontrando valores médios de conversão (%) de 11, 11,3 e 17,29%, respectivamente. Com o aumento no TDH de 6 para 8 h, não se obteve resultados satisfatórios no processo de nitrificação, porém, quando esse tempo foi estendido para 10 h, obteve-se um aumento de aproximadamente 60% na conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato.

De acordo com FERREIRA (2000), a taxa de crescimento das bactérias nitrificantes é afetada principalmente pelo tempo de residência, como esta taxa está relacionada ao consumo de substrato e portanto a atividade dos microrganismos, fica evidente que o aumento no tempo de reação proporcionará uma melhor eficiência no sistema.

Segundo MADIGAN et al. (2000) apud MENDONÇA (2002), sob condições ideais, o tempo de geração das bactérias do gênero *Nitrosomonas* é de 8h, enquanto que o das bactérias do gênero *Nitrobacter* é de 10h.

A nitrificação também é inibida por altas taxas de matéria orgânica, que proporcionam o crescimento de microrganismos heterotróficos, os quais competem com os autotróficos nitrificantes pelo oxigênio e nutrientes, além de terem uma taxa de crescimento cinco vezes maior (FIGUEROA & SILVERSTEIN, 1992), ou seja, quanto maior a relação DQO/NKT, maior será o tempo no processo de nitrificação, pois as bactérias nitrificantes só iniciarão seu processo de consumo de substrato quando a matéria orgânica estiver estabilizada. Sendo assim, um maior tempo de permanência no reator propiciará uma melhor eficiência na Conversão (%).

1.4.2.2. Análise estatística da eficiência do reator na remoção de nitrogênio amoniacal

A partir dos dados, gerou-se um modelo matemático. Os cálculos necessários para a construção e a avaliação do modelo foram feitos usando a resolução de mínimos quadrados. Na Tabela 1.8, estão dispostos os valores estatísticos dos efeitos estimados para a Remoção (%).

Tabela 1.8 – Efeitos estimados para a eficiência de Remoção (%)

Parâmetro	Efeito	Erro padrão	t (12)	p-valor	Coeficientes
Q_{Ar}	7,22	3,66	1,97	0,072	3,61
TR	50,56	3,66	13,83	<0,0001	25,28
$Q_{Ar} \times TR$	7,88	3,66	2,16	0,052	3,94
Intercepto	49,07	1,83	26,84	<0,0001	49,07

A Equação 2 representa o modelo empírico da regressão linear dos dados experimentais ajustados para a eficiência de Remoção (%).

Remoção (%) =
$$49.07 + 25.28 \text{ TR} + 3.61 \text{ Q}_{Ar} + 3.94 \text{ Q}_{Ar} \times \text{TR}$$
 (equação 2)

O modelo de regressão linear para os dados da eficiência da remoção de nitrogênio amoniacal do efluente apresentou $R^2 = 0.9434$, o que representa que 94,34% da variação eficiência da Remoção (%), é explicada pelo modelo apresentado.

Na Figura 1.9, apresenta-se o gráfico de pareto para o modelo da Remoção (%) do nitrogênio amoniacal, na qual se pode visualizar a influência do tempo de reação (TR) e da vazão de ar sobre esta resposta.

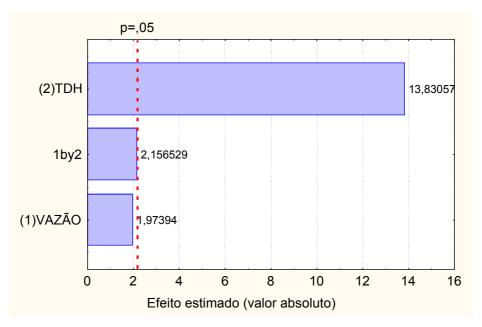


Figura 1.9 – Influência do tempo de reação (TR) e da vazão de ar sobre a remoção do nitrogênio amoniacal

Analisando a Tabela 1.8, dos efeitos estimados e a Figura 1.9, que para a eficiência de remoção de N-amoniacal pode-se perceber que, apesar do tempo de reação representar a variável de maior impacto, a vazão de ar e a interação dos dois parâmetros também apresentam influência significativa para um intervalo de confiança de 95%.

PEREIRA-RAMIREZ et al. (2002) avaliaram o desempenho na nitrificação de um reator biológico aerado (RBA), no pós-tratamento de águas residuárias de suinocultura provenientes de um sistema composto por reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) e filtro anaeróbio em série N-NH4⁺ a eficiência de remoção de 99% para um tempo de detenção hidráulica (TDH) de vinte horas.

A avaliação do modelo foi feita pela análise de variância. Os dados da ANOVA para o modelo linear da Remoção (%) são apresentados na Tabela 1.9.

Tabela 1.9 - ANOVA	do modelo	linear da I	Remoção ((%)
---------------------------	-----------	-------------	-----------	-----

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma dos	Quadrado Médio	F calculado
		Quadrados		
Regressão (modelo)	3	10682,67	3560,89	66,61
Resíduos	12	641,50	53,46	
Total	15	11324,17		

Com base na análise dos resultados da ANOVA, para o modelo, pode-se concluir que a regressão é significativa na descrição dos resultados experimentais e que o modelo linear aparentemente é adequado, pois para um nível de confiança de 95%, o valor tabelado do teste $F_{tab}(3; 12; 0,05)$ é 3,49, ou seja; $F_{calculado} > F_{tab}$, o que sugere um bom ajuste dos dados.

A Figura 1.10 representa a superfície de resposta para a eficiência da remoção de nitrogênio amoniacal

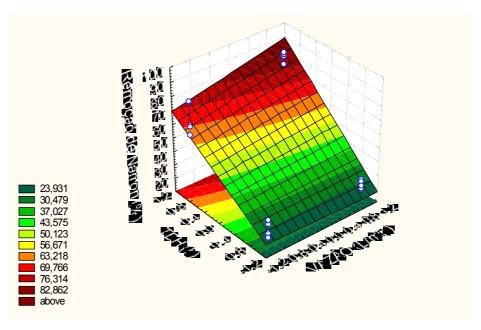


Figura 1.10 – Superfície de resposta para a Remoção (%)

Na Figura 1.11, tem-se a ilustração das "curvas de nível" para o modelo

linear da Remoção (%)

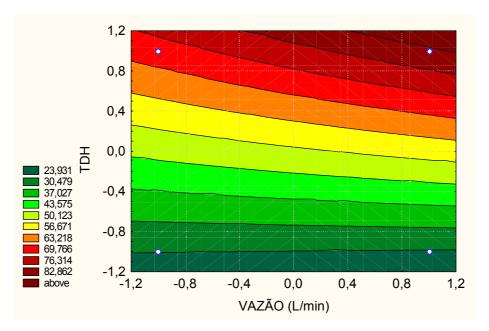


Figura 1.11 – Curva de nível para a Remoção (%)

Observando as Figuras 1.10 e 1.11, pode-se concluir que os melhores valores para eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal foram obtidos para o tempo de reação de 12h e para a vazão de ar de 6L.min⁻¹.

Em experimento realizado por CALLADO & FORESTI (2000), com RBS tratando esgoto doméstico sintético, operando em ciclo de 12 h com período de reação aerado de 7h, a eficiência na Conversão (%) de nitrogênio amoniacal a nitrato apresentou uma média de 29%. Os autores associaram a baixa eficiência no processo de nitrificação à adição de acetato de sódio, a qual foi feita visando à remoção biológica do fósforo.

1.5. CONCLUSÃO

Analisando os resultados da pesquisa, pode-se concluir que:

- •O controle do pH, da alcalinidade, relação C/N é importante no processo de nitrificação;
- •O uso de reator do tipo RBS é uma possibilidade de tratamento para efluente de abatedouro de tilápia;
- •O tempo de reação é a variável que mais teve influência na eficiência do processo de nitrificação, pois forneceu os melhores resultados de conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato e também de remoção a nitrito;
- •O uso de planejamento experimental é válido na avaliação de processos biológicos de tratamento de efluentes;

1.6. SUGESTÕES PARA FUTURAS INVESTIGAÇÕES

Considerando os dados obtidos nesta pesquisa, pode-se sugerir:

- •Testar outros níveis de tempo de reação e vazão de ar, com o intuito de otimizar o processo de nitrificação;
- •Avaliar a remoção de nitrogênio total;
- •Avaliar o consumo de oxigênio dissolvido;
- •Controlar as variáveis de maior influência no processo, fazendo ajustes de alcalinidade, mantendo a temperatura ideal e controle da alimentação;
- •Testar outros meios de suporte para imobilização da biomassa.

REFERÊNCIAS

ABREU, A. F.; CATUNDA, Y. S. C.; GUIMARÃES, P.; VAN HAANDEL, A.."Uso da respirometria para a determinação experimental da cinética de nitrificação". **In:** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES). I- 011. 2000.

ABREU, L.M. Aspectos microbiológicos de los processos de nitrificacióndenitrificación. **In:** 3º Taller y Seminario Latino-americano de tratamiento anaeróbio de águas residuales. Montevideo, Uruguay. p. 55-63, 1994.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1990. ANDREADAKIS, A. D. Anaerobic digestion of piggery Wastes.

ARORA, M. L.; BARTH, E. F.; UMPHRES, M.B.. Technology evaluation of sequencing batch reactors. **Journal water pollution control federal**. Alexandria, v. 57, n.8, p. 867-875, 1985.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ª ed. Ed. UNICAMP. 299p. Campinas. 1996.

BENEFIELD, L. D. & RANDALL, C.W. biological process design for wastewater treatment. Teleprint Publishing. 526 p. Estados Unidos da América. 1985.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, I. S. In: Statistics for Experimenters: an Introduction to Design, Data Analysis and Model Building;

CALLADO, N. H.; FORESTI, E. Tratamento de esgoto doméstico com remoção de nitrogênio e fósforo em reatores sequenciais em batelada. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000. p.1-8.

CERVANTES, F.; MONROY, O.; GOMEZ, J. Eliminación potenciada de altas concentraciones de nitrógeno por dos vias respiratórias distintas. In: TALLER Y SEMINARIO LATINOAMERICANO DE TRATAMIENTO ANAERÓBICO DE AGUAS RESIDUALES, 5., 1998, Viña del Mar, **Anales.**.. Viña del Mar: UCVP/IAWQ/UTFSM, 1998.

CIUDAD, G.; RUBILAR, O.; UM^NOZ, P.; RUIZ, G.; CHAMY, R.; VERGARA, C.; JEISON, D. (2005). Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1715-1719.

DANIEL, L. M. C. Remoção de nitrogênio via nitrito em reator operado em bateladas seqüenciais contendo biomassa imobilizada e aeração intermitente. São Carlos, 2005. 102 p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Process design manual** for nitrogen control. 1975.

ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving water to freshwater and marine organisms. Cincinnati, OH.:U.S.,3^a ed., 1993.

ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. Development Document for the Proposed Effluent Limitations Guidelines and Standards for the

Meat and Poultry Products Industry Point Source Category (40 CFR 432). Office of Water Mail Code 4303 T. Washington, DC, Jan., 2002.

FAZOLO, A.; FORESTI, E.; VIEIRA, L. T.; ZAIAR, M. Estimativa dos Parâmetros Cinéticos e de Transferência de Massa em um Reator Aeróbio de Leito Fixo Utilizado no Pós-tratamento de Efluente Anaeróbio. In: Cerlos Augusto Lemos Chernicharo. (Org.). Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios. 1 ed. Belo Horizonte: Segrac Editora e Gráfica Limitada, 2001, v. 2

FIGUEROA, L. A., SILVERSTEIN, J. The effect of particulate organic matter on biofilm nitrification. **Water Environment Research**, n.5, v.64, p. 728-733, 1992.

FILHO, J. C. Tilápia do Brasil: um frigorífico com a marca do país. **Panorama** da **Aqüicultura**. v. 91, p. 51 – 53, set./out. 2005.

FURTADO, A. A. L.; ALBUQUERQUE, R. T.; LEITE, S. G. F.; PEÇANHA, R. P. Effect of hydraulic retention time on nitrification in an airlift biological reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 15, n.3. 1998.

GASPAR, P. **Pós-tratamento de efluente de reator UASB**. São Paulo , 2003. 286p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola politécnica, Universidade de São Paulo.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais.** Niterói: Universidade Federal Fluminense, 1999. 81p. Relatório Técnico.

GRUNDITZ, C.; DALHAMMAR, G.. "Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of *nitrosomonas* and *nitrobacter*". **Water Research**, v. 3 (2), p. 433-440. 2001.

HAGOPIAN, D. S. & RILEY, J. G.. A closer look at the bacteriology of nitrification. **Aquacultural engineering**, v. 18, p. 223-244. 1998.

HENZE, M.; HARREMOÏS, P.; ARVIN, E.; JANSEN, J.C.. **Wastewater treatment:** biological and chemical process, 2^a ed., Springer, 383 p., Nova York, Estados Unidos. 1997.

JEON, C.O.; PARK, J.M. Enhanced biological phophorus removal in a sequencing batch reactor supplied with glucose as a sole carbon source. **Water Research**, v.34, n.7, p. 2160–2170, 2000

KUBITZA, F. **Tilápia:** tecnologia e planejamento na produção comercial. Jundiaí: F. Kubitza. 2000.

LOVSHIN, L. L. Status of commercial fresh water fish culture in Brazil. **In**: SIMPÓSIO SOBRE MANEJO E NUTRIÇÃO DE PEIXES, 2., 1998, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: CBNA, 1998. p.1-20.

MATO, A. P. Determinação de nitratos, nitritos e prováveis fontes de contaminação em águas de poços e sua influência na metemoglobinemia infantil. São Paulo, 1996. 122p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Universidade Mackenzie.

MENDONÇA, L. C. Microbiologia e cinética de sistema de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido. São Carlos, 2002. 219p. Tese (Doutorado) — Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

METCALF & EDDY. "Wastewwater Engineering: Treatment, disposal and reuse". McGraw Hill, 2° Ed., N. Y.. 1991.

OETTERER, M. **Industrialização do pescado cultivado**. Guaíba: Agropecuária, 2002. 200p.

PEREIRA-RAMIREZ, O.; ANTUNES, R. M.; QUADRO, M. S.; KOETZ, P. R. Remoção da DQO e nitrificação em reator biológico aerado no pós-tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Revista brasileira de Agrociência**. v. 9, n. 3, p.279-286, jul/set 2003.

SARAIVA, L. B. Remoção de nutrientes em efluente de indústria de parboilização de arroz. Rio Grande, 2000. 81p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Departamento de Química, Fundação Universidade Federal de Rio Grande.

SARAIVA, L.B. & KOETZ, P.R. Avaliação da remoção de nutrientes em efluente de parboilização de arroz. **Revista brasileira de Agrociência**, v. 8, n. 3, p. 259 - 264, set./dez. 2002.

SARAIVA, E. **Perspectiva da utilização da cianobactéria aphanothece microscópica nagelli no tratamento de efluente da industria de pescado**. Rio Grande, 2003, 120p. Dissertação (mestrado em engenharia de alimentos) - Fundação Universidade Federal do Rio Grande.

SCHÄFER, A. Fundamentos de ecologia e biogeografia das águas continentais. Porto Alegre. Ed UFRGS. 1985. 533p.

SOUSA, J. T. & FORESTI, E.. Domestic sewage treatment in in the up-flow anaerobic sludge blanket - sequencing batch reactor system. **Water Science and Technology**, vol. 33, n. 3, 1996.

SOUSA, J. T. Pós tratamento de efluente de reator anaeróbio de fluxo ascendente em reator aeróbio seqüencial em batelada e coluna de lodo anaeróbio para desnitrificação. São Carlos, 1996. 258p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

WANG, M. L.; YANG, P. Y.. Entrapment of microbial cells for wastewater treatment. **In:** TYAGI, R. D.; VEMBU, K. . Wastewater treatment by immobilized cells. Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, Cap. 3, p. 45-79. 1990

_____WASTEWATER CHARACTERIZATION OF'FISH PROCESSING PLANT EFFLUENTS; Fraser River Estuary Management, New Westminster, B.C. Technical report series; FREMP WQWM 93-10, 146p. 1994.

VAN HAANDEL, A. & MARAIS, G. O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado-Teoria e Aplicação para Projeto e Operação - (ed) ABES. Campina Grande-Universidade Federal da Paraíba, 1999, 448p.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. v.2. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. 211 p.

ZAIAT, M. Desenvolvimento de Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) para Tratamento de Águas Residuárias. São Carlos, 1996. 157p. Tese (Doutorado) — Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

4

ESTUDO CINÉTICO DA NITRIFICAÇÃO DE EFLUENTE DE ABATEDOURO DE TILÁPIA EM REATOR EM BATELADA SEQÜENCIAL AERÓBIO COM BIOMASSA IMOBILIZADA

RESUMO

Nos processos de remoção biológica de nitrogênio, a etapa de nitrificação, que consiste na oxidação do amônio a nitrato, é considerada, muitas vezes, como a etapa limitante na eliminação deste nutriente. Sendo, desta forma, o estudo acerca da capacidade das bactérias nitrificantes em promover a nitrificação, uma tarefa de vital importância para o projeto e controle de biorreatores. Um modo de se realizar a medida desta atividade é pela determinação do modelo cinético da degradação da matéria nitrogenada. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo verificar a influência do tempo de reação (TR) e da aeração nas velocidades de nitrificação de efluente de abatedouro de tilápia num reator em batelada sequencial com biomassa imobilizada. O experimento foi realizado usando dois TR (6 e 12 horas) e dois níveis de vazão de ar (3 e L.min⁻¹), avaliouse quatro tratamentos a partir da combinação destas variáveis, sendo : T1 (Q_{Ar}=3 L.min⁻¹ e TR= 6h); T2 (Q_{Ar} =6 L.min⁻¹ e TR= 6h), T3 (Q_{Ar} =3 L.min⁻¹ e TR= 12h) e T1 (Q_{Ar}=6 L.min⁻¹ e TR= 12h), e quatro repetições. O ensaio cinético foi efetuado coletando-se amostras a cada duas horas e avaliando o perfil temporal das formas nitrogenadas envolvidas no processo (N-amoniacal, N-nitrito e N-nitrato). modelo foi ajustado seguindo reação cinética de primeira ordem em série. O valor máximo de atividade da biomassa no processo de nitrificação foi atingido no tratamento T4, com k_1 e k_2 iguais a 0,00300 \pm 0,00030 e 0,00298 \pm 0,00024, respectivamente.

Palavras-chave: nitrificação, atividade nitrificante, reação cinética de primeira ordem em série

KINETIC STUDY OF THE NITRIFICATION OF THE TILAPIA SLUGHTERHOUSE EFFLUENT IN SEQUENTIAL BATCH REACTOR WITH IMMOBILIZED BIOMASS

ABSTRACT

In the processes of biological removal of nitrogen, the nitrification stage, that consists of the oxidation of the ammonium to nitrate, it is considered, many times, as the limiting stage in the elimination of this nutritious one. Being, this way, the study concerning the capacity of the nitrificates bacteria in promoting the nitrification a task of vital importance for the project and biorreators control. A way of accomplishing the measure of this activity is for the determination of the degradation kinetic model of the nitrogen matter. In this sense, this work had as objective to verify the influence the time of reaction (TR) and of the aeration in the speeds of nitrification of efluente of tilápia slaughterhouse in a reactor in sequential batch with immobilized biomass. The experiment was accomplished using two TR (6 and 12 hours) and two levels of flow of air (3 and L.mi-1), it was evaluated fourth treatments starting from the combination of these varied, being: T1 (QAr=3 L.min-1 and TR = 6:00); T2 (QAr=6 L.min-1 and TR = 6:00), T3 (QAr=3 L.min-1 and TR = 12:00) and T1 (QAr=6 L.min-1 and TR = 12:00), and four repetitions. The kinetic rehearsal was made being collected samples every two hours and evaluating the temporary profile of the nitrogen forms involved in the process (N-amoniacal, N-nitrite and N-nitrate). The model was adjusted following kinetic reaction of first order in series. The maximum value of activity of the biomass in the nitrification process was reached in the treatment T4, with k1 and k2 same to 0,00300 0,00030 and 0,00298 0,00024, respectively.

Key words: nitrification, kinetic reaction of first order in series

2.1. INTRODUÇÃO

Um método biológico aplicado à eliminação do nitrogênio amoniacal consiste em uma etapa aeróbia, onde ocorre a oxidação do amônio a nitrato e é chamado de nitrificação. A nitrificação é um processo feito por dois grupos de bactérias autotróficas, que utilizam carbono inorgânico como fonte de carbono. O primeiro grupo responsável pela oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito e o segundo, pela oxidação do nitrito a nitrato. As *Nitrosomonas* são responsáveis pela primeira etapa do processo e as *Nitrobacter* são as bactérias responsáveis pela produção de nitrato(METCALF & EDDY, 1991; ABREU, 1994).

No nível bioquímico, o processo de nitrificação envolve muito mais do que a oxidação seqüencial da amônia para nitrito, pelas *Nitrossomonas* e nitrito para nitrato, pelas *Nitrobacter*. Várias reações intermediárias e enzimas estão envolvidas no processo. Além disso, deve ser considerada a resposta dos organismos nitrificadores às condições do ambiente em que se encontram. Essa informação tem importância no projeto de processo dos sistemas de nitrificação, que assegure que as nitrificadoras sejam capazes de ter atividades metabólicas eficientes (FERREIRA, 2000). Para tanto, torna-se imprescindível o estudo cinético do reator no processo de nitrificação.

A cinética bioquímica estuda a velocidade com que compostos orgânicos e inorgânicos são degradados. O conhecimento dos parâmetros cinéticos, envolvidos nas biorreações de conversão durante o processo de tratamento, pode ser empregado na melhoria do controle do processo e otimização de futuros projetos, servindo como ferramenta para a solução de problemas operacionais e avaliação de desempenho do processo de tratamento (ABREU, 2000)

A cinética dos diversos reatores biológicos pode ser abordada partindo-se de modelos consagrados e desenvolvida conforme cada tipo de reator, dependendo das condições existentes tanto dos efluentes brutos como das metas estabelecidas para lançamento de efluentes líquidos.

53

Como forma de compatibilizar uma ação ambiental redutiva de emissões de efluentes ao meio ambiente com uma alternativa de remoção de matéria orgânica e nutrientes, em especial o nitrogênio, em todas as suas formas, este capítulo está dirigido à determinação do modelo cinético de degradação de matéria nitrogenada de um reator em batelada seqüencial aeróbio com biomassa imobilizada, tratando efluente de abatedouro de tilápia, em escala de bancada.

2.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.2.1. O Nitrogênio no Meio Ambiente

O nitrogênio (N) é um elemento químico de suma importância na composição de uma vasta gama de moléculas orgânicas, como proteínas e ácidos nucléicos, que são essenciais aos seres vivos (HAGOPIAN & RILEY, 1998). Desta forma, o nitrogênio atua como um dos principais fatores limitantes à vida, participando de processos primários na dinâmica dos ecossistemas. Compreendese, assim, a significativa importância do estudo do ciclo do nitrogênio na natureza. A Figura 2.1. representa de forma esquemática, as principais origens e o processo cíclico envolvido nas transformações do nitrogênio, da forma inorgânica à orgânica, e vice-versa, dentro das cadeias tróficas da biosfera.

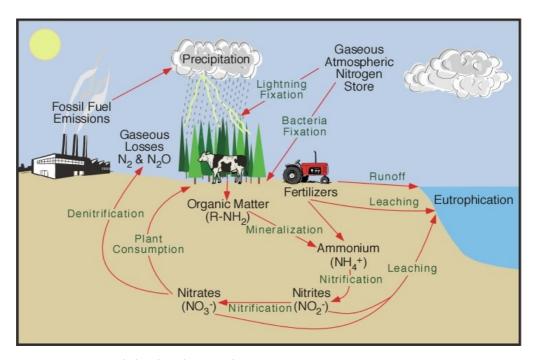


Figura 2.1 – Ciclo do nitrogênio

Fonte: physicalgeofraphy.net

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

O nitrogênio pode ser introduzido nos corpos hídricos através de processos naturais ou como consequência de atividades humanas. Deve-se ainda considerar que, quantitativamente, as fontes naturais são frequentemente aumentadas pelas atividades do homem. Como fontes naturais de formas nitrogenadas podem-se citar as precipitações, a poeira, escoamento e drenagem rural e a fixação biológica. As fontes devidas às atividades humanas incluem: fertilização de terras agrícolas, combustão de carvão fóssil, escoamento superficial urbano e de locais para alimentação de animais de criação, drenagem sub-superficial de terras agrícolas fertilizadas e de fossas sépticas, esgotos sanitários e efluentes industriais (EPA, 1975).

A presença de nitrogênio nas águas residuais é indesejável por diversas razões. No caso da amônia livre, é tóxica para peixes e outros organismos aquáticos (SARAIVA, 2000), além de também estar envolvido no processo de eutrofização. Representa um sério problema de saúde pública e animal, quando é convertido a nitrato, forma associada à ocorrência da metahemoglobinemia e a formação potencial de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas (AWWA, 1990; MATO, 1996).

O objetivo principal de um tratamento dos efluentes é corrigir suas características indesejáveis, de tal maneira que o seu uso ou a sua disposição final possam ocorrer de acordo com a legislação ambiental. Diversos processos de tratamento podem ser aplicados para a remoção de nitrogênio de águas residuárias. Eles podem ser classificados em processos de remoção físico-química e processos de remoção biológica.

Muitos processos de remoção físico-química de nitrogênio vêm sendo fortemente descontinuados por razões econômicas, sendo substituídos por sistemas biológicos de remoção de nitrogênio (METCALF & EDDY, 1991).

2.2.2. Princípios da Remoção Biológica do Nitrogênio: Processo de Nitrificação e Desnitrificação

Durante a transformação do nitrogênio da forma orgânica até a forma molecular (N_2) , todo o processo é biológico e participam microrganismos heterotróficos e autotróficos, anaeróbios e aeróbios, ocorrendo amonificação, nitrificação, assimilação e desnitrificação de forma que a remoção de nitrogênio ocorra sob três mecanismos básicos: amonificação, nitrificação e desnitrificação.

▶ Amonificação

Nesta primeira etapa, o nitrogênio orgânico é convertido em nitrogênio amoniacal, que ocorre por intermédio de enzimas catalisadoras. A fonte de nitrogênio orgânico é o material produzido após a hidrólise química: proteínas, ácidos nucléicos, aminas e peptídeos, como também o material proveniente da endogenia dos microrganismos (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999). Esses autores apresentam o processo de amonificação através da seguinte reação:

$$RNH_2 + H_2O + H^+ \rightarrow ROH + NH_4^+$$
 (amonificação)

Nitrificação

O estudo da nitrificação é um grande atrativo, pois esta é considerada a etapa limitante na remoção de nitrogênio em sistemas biológicos, devido à baixa velocidade de crescimento e grande sensibilidade a uma grande variedade de inibidores e, ainda, por sua importância no desenvolvimento de novos processos (ABREU, 2000).

O íon amônio (NH₄⁺), a forma reduzida de nitrogênio, é oxidado por bactérias autotróficas nitrificantes a nitrato, via nitrito, por um processo conhecido como nitrificação. As *Nitrosomonas sp.* são responsáveis pela oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito, e as *Nitrobacter sp.*, pela oxidação do nitrito a nitrato (STENSEL & BANARD, 1992 apud GASPAR, 2003).

CAPÍTULO 2 57

Este processo ocorre em duas etapas, a primeira chamada de **nitritação**, onde o íon amônio é oxidado a nitrito e a segunda chamada de **nitratação**, que é a oxidação do nitrito a nitrato, representadas pelas reações:

$$NH_4^+ + 1 \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2 H^+ + H_2O + NO_2^- + Energia$$
 (nitritação)

$$NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_3^- + Energia$$
 (nitratação)

A estequiometria do processo de nitrificação é fundamental para se estimar determinados parâmetros como: consumo de oxigênio, consumo de alcalinidade e rendimento celular. Neste contexto vale mencionar:

- •Consumo de oxigênio baseado no catabolismo bacteriano: segundo METCLAF & EDDY (1991) na oxidação de 1 mol de nitrogênio em forma de íon amônio (14g), há um consumo de 2 moles de oxigênio (64g), portanto uma relação igual a 4,57 (64/14) mg de O₂/mg de N. Dessa forma, para oxidar 1 mg de N-NH₄⁺ há o consumo de 4,57 mg de O₂.
- •Consumo de oxigênio baseado na síntese celular: na síntese celular para oxidar 71,43 moles de nitrogênio na forma de íon amônio, há o consumo de 132,56 moles de oxigênio molecular. Portanto, para oxidar 1 mg de N-NH₄⁺ há um consumo de 4,24 mg de O₂ (HORAN, 1990 apud SOUSA, 1996);
- •Alcalinidade: conforme VAN HAANDEL & MARAIS (1999) à medida que as bactérias nitrificantes metabolizam o íon amônio, há a produção de acidez. Tem-se que para cada mol de NH₄⁺ oxidado, há a produção de 2 moles de prótons de hidrogênio (H⁺), significa que há um consumo de 100 mg de alcalinidade na forma de CaCO₃ por mol de N (14 mg) nitrificado. Dessa forma, no processo de nitrificação tem-se uma diminuição da alcalinidade de 7,14 (100/14) mg de alcalinidade na forma de CaCO₃ por mg de N-NH₄⁺;

•Coeficientes de rendimento celular das bactérias *Nitrosomonas e Nitrobacter*: assumindo que a composição da massa bacteriana é representada pela fórmula empírica C₅H₇O₂N (113 g mol⁻¹) e, que para 71,43 moles de nitrogênio oxidados formam-se 1,3 moles de *Nitrosomonas* e 0,175 moles de *Nitrobacter*. Portanto, o rendimento total será: (113 × 1,3) + (113 × 0,175)/ 18 × 71,43 = 0,13 g de células/ g de NH₄⁺ oxidadas. Como 1 g de NH₄⁺ contém 0,77 (14/18) g de N, o coeficiente de rendimento será: 0,17 g de células produzidas / g de N-NH₄⁺ (HORAN, 1990 apud SOUSA, 1996).

Entre outros fatores, para que um sistema biológico de nitrificação funcione bem METCLAF & EDDY (1991) citam e comentam os seguintes:

- •Relação C/N (carbono/nitrogênio): A fração de organismos nitrificantes decresce à medida que a relação C/N cresce. Em processos combinados de remoção de carbono e nitrogênio, essa relação é maior que 5 e, em processos de nitrificação em estágios separados, essa relação é menor que 3;
- •<u>Temperatura</u>: A temperatura ótima para o crescimento de bactérias nitrificantes está na faixa de 28 a 36°C;
- •pH e concentração de amônia: Os valores de pH para as *Nitrosomonas sp. e Nitrobacter sp.* se encontram na faixa de 7 a 9. O valor do pH influencia na concentração do íon amônio, afetando a nitrificação. O íon amônio e ácido nitroso não dissociados são tóxicos para as bactérias nitrificantes, a partir de certos valores;
- •Oxigênio dissolvido (OD): O oxigênio é utilizado pelas bactérias nitrificantes nas reações de oxidação.

▶ Desnitrificação

A desnitrificação é o processo de remoção de nitrogênio pela conversão de nitrato a nitrogênio gasoso, biologicamente, em condições anóxicas (sem oxigênio). O principal caminho bioquímico da desnitrificação não é anaeróbio, mas uma modificação do caminho aeróbio, por isso o uso do termo anóxico no lugar de anaeróbio. A conversão é feita por muitas bactérias anaeróbias ou facultativas, como *Achromobacter, Bacillus, Brevibacterium, Flavobacterium, Lactobacillus, Micrococcus, Proteus, Pseudomonas* e *Spirillum*. Estas bactérias são heterotróficas capazes de reduzir nitrato em quatro etapas. A primeira é a conversão de nitrato a nitrito, a segunda é a produção de óxido nítrico, seguida da etapa da redução a óxido nitroso e posterior redução de gás nitrogênio (GASPAR, 2003).

$$4e^{-} + 2NO_{3}^{-} + 4H^{+} \rightarrow 2NO_{2}^{-} + H_{2}O$$

$$2e^{-} + 2NO_{2}^{--} + 4H^{+} \rightarrow 2NO + 2H_{2}O$$

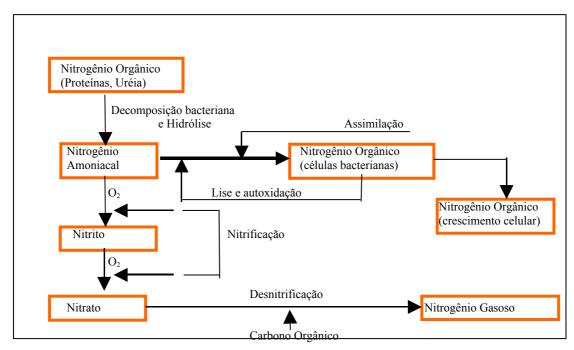
$$2e^{-} + 2NO + 2H^{+} \rightarrow N_{2}O + H_{2}O$$

$$2e^{-} + N_{2}O + 2H^{+} \rightarrow N_{2} + H_{2}O$$

Os três últimos compostos são gasosos e podem ser retirados para a atmosfera. Os microrganismos oxidam um substrato orgânico (fonte de energia) e os equivalentes de redução produzidos são transferidos para o nitrato, que atua como receptor final de elétrons na cadeia respiratória. Em consequência, para que se produza desnitrificação, é necessário um substrato oxidável e uma concentração adequada de nitrato.

Na Figura 2.2, estão representadas as transformações do nitrogênio nos processos biológicos de tratamento.

CAPÍTULO 2



Fonte: THE SOAP AND DETERGENT ASSOC apud METCALF & EDDY (1991)

Figura 2.2 – Transformações do nitrogênio nos processos biológicos de tratamento

O processo biológico de nitrificação e desnitrificação pode ser realizado em reator em batelada seqüencial (RBS), cujos ciclos de aeração e não aeração permitem que ocorra o processo. Estes reatores podem ser com crescimento da biomassa em suspensão ou fixa (EPA, 1993 e METCALF e EDDY, 1991).

Segundo METCALF & EDDY (1991), a oxidação biológica é a conversão, pela ação bacteriana, de componentes orgânicos a formas inorgânicas. Na oxidação aeróbia, as bactérias utilizam o oxigênio molecular como aceptor final de elétrons. Porém, sob ambiente anóxico, as bactérias desnitrificantes usam o nitrato, havendo formação de nitrogênio gasoso (N₂), CO₂ e água.

Alguns pesquisadores consideram que um ambiente é anóxico quando ocorre respiração via nitrato. Nesses ambientes pode não haver oxigênio na forma molecular.

De modo a propiciar condições adequadas a microbiota envolvida no tratamento da água residuária, faz-se necessário observar fatores que influenciam no seu desenvolvimento. Dos fatores ambientais pode-se citar o pH, a temperatura, requerimentos nutricionais e concentração de substrato. Dentre os parâmetros de projeto deve-se levar em consideração o tempo de retenção celular, sobretudo em processos de nitrificação, onde as bactérias são de crescimento lento e o tempo de detenção hidráulica, dentre outros.

2.2.3. Sistemas de Tratamento Aeróbio

O processo aeróbio de tratamento de águas residuárias consiste na degradação biológica de substâncias orgânicas complexas na presença de oxigênio livre. Nos processos de degradação de águas residuárias, parte da matéria orgânica é oxidada a produtos finais para produzir energia para os processos vitais, tais como, locomoção e síntese de novas células; outra parte é convertida em novas células, que na ausência de matéria orgânica passam a metabolizar suas reservas celulares (respiração endógena) para obter energia, transformando-se nos produtos finais CO₂, H₂O entre outros (GASPAR, 2003).

O processo aeróbio pode ser com crescimento suspenso, nos quais os microrganismos são mantidos em suspensão dentro do líquido (sem nenhuma estrutura de sustentação), como é o caso das lagoas aeradas, reator seqüencial em batelada (RSB), digestor aeróbio e lodos ativados convencionais. Ou então apresentar crescimento aderido, onde os microrganismos estão aderidos a um meio suporte que pode ser material sólido natural (pedras, areia, solo) ou material artificial (plástico, cerâmica); nesta classificação estão os filtros biológicos, o bio-disco e o filtro biológico aerado submerso(VON SPERLING, 1996)

2.2.4. Cinética das Reações em Sistemas Aeróbios

O estudo da cinética de um determinado processo permite a obtenção de uma relação entre a velocidade de reação frente às diferentes condições particulares do meio em que esta ocorre. A determinação dos coeficientes cinéticos envolvidos nas reações de um sistema biológico é de fundamental importância no projeto e no desempenho desse sistema. DENBIGH & TURNER (1984) ressaltam a importância do desenvolvimento de modelos matemáticos que relacionem os parâmetros hidráulicos e cinéticos envolvidos no processo para avaliação do desempenho do reator.

O estudo cinético do reator pode ser feito a partir da velocidade de consumo de substrato, da velocidade de crescimento dos microrganismos ou da formação de produtos, ou ainda relacionando todos esses fatores, que estão intrinsecamente ligados.

Devido à complexidade dos sistemas biológicos, é impraticável que se caracterizem todos os fenômenos envolvidos, contudo, podem-se efetuar estudos cinéticos considerando-se apenas as reações de maior importância, tentando definir as condições que proporcionem uma boa eficiência do sistema em questão (FURIGO & PARK, 2005).

Em se tratando de processos biológicos, é de grande interesse que se possa obter uma relação entre a atividade microbiana e a concentração do substrato limitante. Para garantir que os microrganismos cresçam, deve-se permitir que os mesmos permaneçam no sistema tempo suficiente para que se reproduzam. O tempo requerido depende de sua velocidade de crescimento, a qual é relacionada diretamente com a velocidade de metabolismo ou utilização do substrato. Desta maneira, supondo que as condições ambientais sejam adequadamente controladas, pode-se assegurar a estabilização efetiva da água residuária (degradação do substrato) ao se controlar a velocidade de crescimento dos microrganismos (CRITES & TCHOBANOGLOU, 2000).

ATKINSON & MAVITUNA (1987) apontam diversos fatores que influenciam no crescimento de microrganismos, como a concentração de

oxigênio, tipo de substrato, temperatura e presença de substâncias inibidoras. Consequentemente, esses fatores também influenciam na velocidade de consumo do substrato e na formação dos produtos das reações bioquímicas envolvidas no processo.

A resistência à transferência de massa também pode afetar a cinética, mas, segundo ZAIAT et al. (1997), devido às diferentes metodologias, configurações de reatores e condições experimentais, os valores das constantes cinéticas diferem na literatura e não consideram a resistência à transferência de massa. Assim, na maioria dos trabalhos realizados, as constantes cinéticas são aparentes.

SILVEIRA (1996) apresenta alguns dos métodos utilizados na determinação da velocidade de reação:

- <u>Método integral</u>: está baseado na integração da expressão da velocidade de reação;
- <u>Método diferencial</u>: está baseado na diferenciação dos dados experimentais da concentração em função do tempo;
- Método das velocidades iniciais: constitui uma variante do método diferencial, em que são avaliadas as velocidades iniciais.

2.2.4.1. Modelo cinético de primeira ordem e de ordem zero

A ordem de uma reação é definida como sendo a soma dos expoentes dos termos de concentração que aparecem na equação cinética. Assim, uma reação pode ser de primeira ordem, de segunda ordem, etc., ou ainda de ordem fracionária ou zero (SILVEIRA, 1996).

Uma reação é de ordem zero, quando a velocidade de reação é independente da concentração do substrato, podendo ser expressa pela Equação 1.

$$r = \frac{dC}{dt} = k \tag{1}$$

Integrando a Equação 1., com a concentração do substrato variando de C_0 a C, e o tempo variando de t_0 a t, com t_0 = 0, obtém-se a Equação 2.

$$C = C_0 - k \cdot t \tag{2}$$

onde:

 C_0 = concentração inicial do substrato

De acordo com a Equação 2, a concentração do substrato varia linearmente com o tempo e depende da concentração inicial do substrato, durante a reação cinética de ordem zero.

E diz-se que uma reação é de primeira ordem, quando a velocidade de reação é proporcional à concentração do substrato, podendo ser representada pela Equação 3.

$$r = \frac{dC}{dt} = kC \tag{3}$$

Integrando a equação 3, com a concentração do substrato variando de C_0 a C, e o tempo variando de t_0 a t, com t_0 = 0, obtém-se a Equação 4.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt$$
(4)

ou então a Equação 5.

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \tag{5}$$

Pela Equação 5, observa-se que a concentração do substrato varia exponencialmente com o tempo.

65

Nas Figuras 2.3 e 2.4, estão representados os comportamentos gráficos do decaimento da concentração de substrato de ordem zero e de primeira ordem, respectivamente.

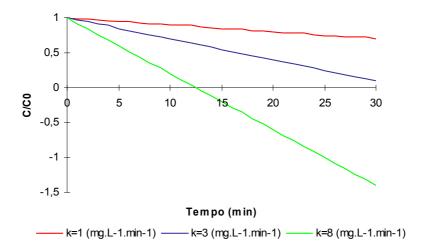


Figura 2.3 – Representação gráfica de cinética de consumo de substrato de ordem zero

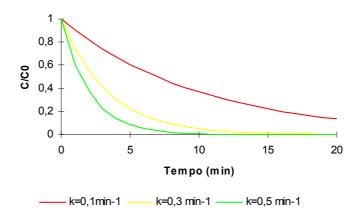


Figura 2.4 – Representação gráfica de cinética de consumo de substrato de primeira ordem

2.2.4.2. Modelo cinético de primeira ordem em série

CAPÍTULO 2

A conversão do nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato é determinada por uma reação cinética de primeira ordem em série, com um único intermediário, esse modelo é descrito por LEVENSPIEL (2000), como:

$$[CA]$$
 $\xrightarrow{k_1}$ $\rightarrow [CR]$ $\xrightarrow{k_2}$ $\rightarrow [CS]$

Sendo que, o modelo cinético integrado dessa equação resulta em:

$$[CA] = [CA]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

$$[CR] = [CA]_0 k_1 \left(\frac{e^{-k_1 \cdot t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 \cdot t}}{k_1 - k_2} \right)$$

$$[CS] = [CA]_0 k_1 \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 \cdot t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \cdot t} \right)$$

A Figura 2.5 mostra as características gerais das curvas de concentraçãotempo para os três componentes; A diminui exponencialmente, R aumenta até um máximo e então cai e S aumenta continuamente. De acordo com LEVENSPIEL (2000), a maior taxa de aumento de S ocorre onde R é máximo.

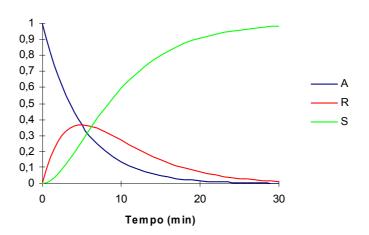


Figura 2.5 – Representação gráfica de cinética de consumo de substrato de primeira ordem em série

2.3. MATERIAL E MÉTODOS

2.3.1. Coleta e Caracterização da Água Residuária

A água residuária proveniente da indústria de filetagem de tilápia foi coletada na saída da lagoa anaeróbia em galões polietileno de 5L e armazenada em freezer para melhor conservação dos nutrientes. A coleta foi realizada no dia 27 de junho de 2006.

A caracterização do efluente foi feita a partir de análises físico-químicas realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental da UNIOESTE – Campus de Cascavel. A Tabela 2.1 apresenta os parâmetros analisados, bem como a unidade em que se expressa e o método aplicado, todos descritos no Standard Methods for Examination for Water and Wastewater (1995).

Tabela 2.1 - Parâmetros de caracterização da água residuária

Parâmetro	Expresso	Unidade	Método	
DQO	O_2	mg.L ⁻¹	colorimétrico	
Oxigênio dissolvido	O_2	$mg.L^{-1}$	potenciométrico	
рН	-	-	potenciométrico	
ST	Sólidos	$mg.L^{-1}$	gravimétrico	
N-total	N	mg.L ⁻¹	volumétrico	
N – amoniacal	N	$mg.L^{-1}$	colorimétrico	
Nitrito	N	mg.L ⁻¹	colorimétrico	
Nitrato	N	mg.L ⁻¹	colorimétrico	
Fósforo total	$P(PO_4)$	mg.L ⁻¹	colorimétrico	
Alcalinidade	CaCO ₃	mg.L ⁻¹	volumétrico	

2.3.2. Planejamento Experimental

Entre os métodos de planejamento experimental disponíveis na literatura, o mais recomendado é o planejamento fatorial, pois possibilita executar um conjunto de experimentos de modo a considerar todas as possíveis variações dos fatores em estudo, utilizando um número mínimo de experimentos e/ou repetições e melhorando a qualidade das informações obtidas através dos resultados. Isto acarreta uma sensível diminuição do trabalho e, conseqüentemente, do tempo e do custo final das investigações sem trazer prejuízos no aspecto estatístico do procedimento (BARROS NETO et al., 1996)

O planejamento experimental empregado consistiu num planejamento fatorial 2^2 . As variáveis estudadas foram a vazão de ar que entrava no reator (Q_{Ar}) e o tempo de reação (TR), correspondentes às variáveis escalonadas X1 e X2, respectivamente, considerando para ambas as variáveis um nível baixo (-1) e um nível alto (+1), representados na Tabela 1.2.

Tabela 2.2 - Fatores experimentais e níveis de investigação

	Fatores Experimentais	Nível Baixo(-1)	Nível Alto(+1)
Fator 1	$Q_{Ar}(L.min^{-1})$	3	6
Fator 2	TR (h)	6	12

Foram realizados 16 ensaios, sendo 4 tratamentos, definidos pela combinação do planejamento fatorial 2² com 4 repetições para cada tratamento, os quais estão representados na Tabela 1.3.

Tabela 2.3 - Matriz do planejamento fatorial 2²

		Real		Escal	onado
TRATAMENTO	ENSAIO	Q _{Ar} (L.min ⁻¹)	TR (horas)	X1	X2
	1	3	6	-1	-1
T1	2	3	6	-1	-1
	3	3	6	-1	-1
	4	3	6	-1	-1
	5	6	6	+1	-1
T2	6	6	6	+1	-1
	7	6	6	+1	-1
	8	6	6	+1	-1
	9	3	12	-1	+1
Т3	10	3	12	-1	+1
	11	3	12	-1	+1
	12	3	12	-1	+1
	13	6	12	+1	+1
T4	14	6	12	+1	+1
	15	6	12	+1	+1
	16	6	12	+1	+1

2.3.3. Montagem do Reator

O reator for construído em escala laboratorial utilizando tudo de PVC de 150 mm de diâmetro e 20 cm de altura com um volume útil de 2,5L. O reator foi revestido internamente com espuma de poliuretana de 1cm de espessura, que serviu de meio de suporte para o crescimento da biomassa bacteriana. Para aeração do reator, utilizou-se um conjunto de dois aeradores de aquário da marca Big-Air, modelo A-420, estes foram acoplados a um fluxômetro para controle da vazão de entrada de ar.

Nas Figuras 2.6 e 2.7, são apresentados o esquema do reator e a imagem do mesmo em operação.

CAPÍTULO 2 70

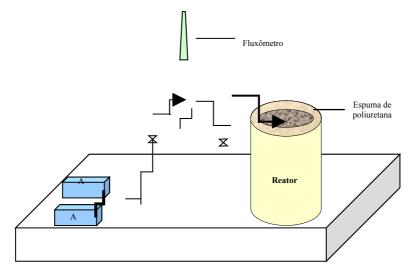


Figura 2.6 – Esquema do reator aeróbio com biomassa imobilizada

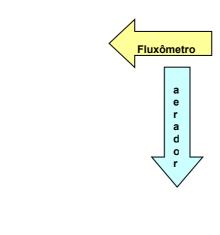




Figura 2.7 – Reator em operação

O reator operou em sistema de batelada, com ciclos de 8 e 14 horas, sendo as etapas operativas: a) alimentação instantânea; b) 6 e 12 horas, períodos de reação sob aeração; c) 2 horas de período anóxico e d) dreno instantâneo do efluente.

O volume retirado e de realimentação era de 2,25L. A retirada foi feita por meio de sifonação e a realimentação foi manual.

2.3.4. Partida do Reator

O reator recebeu primeiramente o efluente proveniente da lagoa anaeróbia da indústria de abate de tilápia e operou com aeração prolongada por 20 dias, período no qual foram retiradas amostras para a verificação das concentrações e nitrogênio amoniacal e nitrato na entrada e na saída do reator, a fim de se determinar o início do processo de nitrificação. Após esse período, iniciou-se as bateladas, onde a primeira batelada era desconsiderada, sendo apenas para ambientar o reator as condições de trabalho.

2.3.5. Determinação da Atividade Nitrificante

As amostras foram coletadas com o auxílio de uma seringa de 20mL, na qual foi acoplada uma mangueira de 12cm de comprimento para padronizar a altura de coleta das amostras.

O monitoramento analítico envolveu análises físico-químicas de N-NH₄⁺, N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻, as amostras foram coletadas a cada 2 h, durante o período de aeração dos ciclos.

Para verificar a atividade nitrificante foi realizado um ensaio cinético, onde se relacionou o consumo de substrato com a formação de produtos. Ou seja, foi verificado o consumo de N-NH₄⁺ em função da produção das formas oxidadas N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻.

Com os dados obtidos, gerou-se modelos cinéticos e encontrou-se valores de k_1 e k_2 , que representam constantes cinéticas para o processo de nitrificação, que segundo LEVENSPIEL (2000), é explicado por uma reação cinética de primeira ordem com um único intermediário de reação.

2.3.6. Análise estatística

Os valores de k_1 e k_2 de cada tratamento foram comparados para a verificação da diferença significativa em relação aos tratamentos. Para tanto, aplicou-se o teste de Tukey, utilizando-se o programa estatístico SISVAR.

CAPÍTULO 2 73

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1. Caracterização do Efluente

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2002), o volume e as características do efluente gerado por produto acabado pode variar substancialmente entre diferentes plantas de processamento.

A Tabela 2.4 apresenta valores médios citados em literatura referente às características de água residuária, bem como os dados da composição média da água residuária da saída da lagoa anaeróbia da estação de tratamento de efluentes (ETE) do abatedouro de tilápia, a qual foi utilizada na alimentação do reator.

Tabela 2.4 – Caracterização de águas residuárias

		Água Residuária				
Parâmetro	Unidade	Efluente	Abatedouro	Esgoto	Processadora	
		Pesquisado ¹	Bovino ²	Sanitário ³	de Pescado ⁴	
DQO	$mg O_2.L^{-1}$	454,40	-	500	1151	
Oxigênio dissolvido	mg.L ⁻¹	1,06	-	-	-	
pН	mg.L ⁻¹	6,97	-	-	6,44	
ST	mg.L ⁻¹	673,3	-	700	2983	
SST	mg.L ⁻¹	28,5	1153	200	315	
N-total	mg.L ⁻¹	89,63	306	40	-	
N – amoniacal	mg N-NH ₃ .L ⁻¹	84,79	-	25	15,2	
Nitrito	mg.L ⁻¹	ND*	-	0	0,051	
Nitrato	mg.L ⁻¹	ND*	-	0	< 0,077	
Fósforo total	mg.L ⁻¹	61,54	35	10	-	
Alcalinidade	mg.L ⁻¹	435		100	138,5	

^{*}Não detectado

FONTE: ¹ EFLUENTE DO ABATEDOURO DE TILÁPIA UTILIZADO NO TRABALHO; ² EPA (2002) ; ³ METCALF & EDDY (1972) apud BENEFIELD & RANDALL(1985); ⁴ WASTEWATER CHARACTERIZATION OF FISH PROCESSING PLANT EFFLUENTS (2004)

Comparando o efluente do abatedouro de tilápia com os demais efluentes apresentados na Tabela 2.4, pode-se perceber que o mesmo apresenta características mais próximas do esgoto sanitário, isto pode ser devido a diferença entre a plantas processadoras e até mesmo pelo fato do efluente já ter

passado pelos tratamentos preliminar, primário e secundário. A este procedimento se atribui os valores encontrados para DQO, nitrogênio total e amoniacal, pois na saída da lagoa anaeróbia boa parte do material orgânico já passou por processo de decomposição.

Diversos fatores influenciam a eficiência da nitrificação em sistemas de tratamento biológico, para tanto, o efluente deve atender alguns parâmetros a fim de se alcançar um bom desempenho no reator, tais como relação adequada C/N, pH e alcalinidade.

A água residuária utilizada no sistema apresentou uma relação alcalinidade/N-NH₄⁺ de 5,13 mg de alcalinidade na forma de CaCO₃ por mg de N-NH₄⁺, sendo abaixo do ideal, que segundo HORAN (1990) apud SOUSA (1996) deve ser de 7,14 mg de alcalinidade na forma de CaCO₃ por mg de N-NH₄⁺ a ser oxidado.

A fração de organismos nitrificantes decresce à medida que a relação C/N cresce. O efluente a ser tratado apresentou uma relação DQO/NKT de 5,1. Autores como ABREU (1994) e METCALF & EDDY (1991) sugerem que para um bom desempenho de processos de nitrificação esta relação esteja entre 5 (em processos combinados de carbono e nitrogênio) e 3 (em processos de nitrificação em estágios separados).

O pH também afeta a taxa de nitrificação. O pH ótimo para as nitrificadoras é o ligeiramente alcalino, na faixa compreendida entre 6,5 e 9 (ABREU, 1994). A água residuária, apesar de apresentar uma alcalinidade baixa apresentou um pH médio dentro da faixa ótima, porém o consumo de alcalinidade pode deslocar com facilidade este valor, podendo afetar o crescimento das nitrificantes e, portanto, o desempenho do reator.

2.4.2. Estudo Cinético da Atividade Nitrificante

A atividade nitrificante foi estimada pela determinação dos parâmetros cinéticos aparentes, com base nos ajustes aos modelos cinéticos representados pelas equações de consumo de N-NH₄⁺, Nitritação e Nitratação.

$$\left[N - NH_4^+\right] = \left[N - NH_4^+\right]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$
 (consumo de N-NH₄+)

$$[N - NO_{2}^{-}] = [N - NH_{4}^{+}]_{0} k_{1} \left(\frac{e^{-k_{1} \cdot t}}{k_{2} - k_{1}} + \frac{e^{-k_{2} \cdot t}}{k_{1} - k_{2}} \right)$$
(Nitritação)

$$[N - NO_3^-] = [N - NH_4^+]_0 k_1 \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 \cdot t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \cdot t} \right)$$
 (Nitratação)

Os valores médios estimados para as constantes aparentes k1 e k2 estão dispostos na Tabela 2.5

Tabela 2.5 – Valores estimados para k_1 e k_2

Tratamento	Unidade	\mathbf{k}_1	\mathbf{k}_2		k_2/k_1
T1	min ⁻¹	$0,00083 \pm 0,00012$ a	$0,00231 \pm 0,00034$	b	2,783
T2	min ⁻¹	$0,00083 \pm 0,00007$ a	$0,00213 \pm 0,00034$	a	2,566
T3	min ⁻¹	0.00150 ± 0.00010 b	$0,00280 \pm 0,00026$	c	1,987
T4	min ⁻¹	$0,00300 \pm 0,00030$ c	$0,00298 \pm 0,00024$	d	1,007

Médias na mesma coluna seguidas de letras minúsculas distintas diferem a 5% de significância entre os tratamentos, pelo teste de Tukey.

Os valores de k1 não apresentaram diferença significativa para os tratamentos T1 e T2, os quais apresentam o mesmo TR de 6 horas e diferentes Q_{Ar}, 3 e 6 L.min⁻¹, respectivamente, indicando que o incremento no fornecimento de ar não resultou em vantagens no processo de nitritação. Observa-se, no entanto, que para os tratamentos T3 e T4, onde o TR foi de 12 horas, que o valor médio de k1 apresentou um aumento em relação aos valores encontrados para os tratamentos T1 e T2, o que sugere que o aumento no tempo de reação favoreceu o processo de nitritação. Entre os tratamentos T3 e T4, pode-se perceber que o

incremento na Q_{Ar} de 3 para 6 L.min⁻¹ propiciou um acréscimo no k1 que passou de $0,00150 \pm 0,0001$ min⁻¹ para $0,00300 \pm 0,00030$ min⁻¹.

Para os valores médios de k2, obteve-se diferença significativa entre todos os tratamentos para um intervalo de confiança de 95%. Considerando T1 e T2, pode-se perceber que com aumento na vazão de ar obteve-se uma redução na constante aparente de 0,00231 ± 0,00034 para 0,00213 ± 0,00034. Comparando os valores de k2 para os tratamentos T3 e T4, com os apresentados por T1 e T2, observa-se que o aumento no TR elevou o valor da constante, ou seja, o aumento no tempo de reação acelerou o processo de nitratação. Entre os tratamentos T3 e T4 nota-se que o incremento na Q_{Ar} também incrementou o valor de k2.

FAZOLO et al. (2001), avaliando um reator aeróbio de leito fixo no póstratamento de efluente anaeróbio de esgoto sanitário com valor médio inicial de nitrogênio amoniacal de 48 ± 6 mg.L⁻¹, operando com vazões de ar variando entre 2 e 15 L.min⁻¹ e TDH de 4,0, 6,0 e 8,0 horas, em escala piloto, estimou os parâmetros cinéticos aparentes da nitrificação, obtendo para as constantes k₁ e k₂, os seguintes valores médios: 0,00419±0,00095 min⁻¹ e 0,1104±0,01105 min⁻¹, respectivamente.

VIEIRA (2000) apud GARBOSSA (2003) estimou os parâmetros cinéticos aparentes da nitrificação em reator do tipo RAHLF em escala piloto, tratando esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio, quando operado com TDH de 4h, temperatura média de 25±1°C e concentração de OD igual a 4,19± 0,27 mg.L⁻¹. Os parâmetros cinéticos aparentes encontrados apresentaram valores iguais a 0,02217 min⁻¹ e 1,066 min⁻¹ para k₁ e k₂, respectivamente.

Os valores encontrados por VIEIRA (2000) apud GARBOSSA (2003) e por FAZOLO et al.(2001), foram superiores aos encontrados no presente trabalho para ambas as etapas da reação de nitrificação (nitritação e nitratação).

O fato do valor das constantes aparentes do presente trabalho ter se apresentado tão inferior, quando comparado com outros autores, pode ser devido à configuração do reator como por exemplo a forma como foi distribuída a aeração, imobilização da biomassa e, principalmente, a composição do substrato.

Como foi mencionado, anteriormente, o processo de nitrificação é um processo que depende também das condições do efluente.

Nesse aspecto, pode-se referir a baixa relação alcalinidade/N-NH₄⁺ apresentada pelo efluente, que foi em média 5,13 mg CaCO₃/mg de N-NH₄⁺ a ser oxidadado, enquanto autores como ABREU (1994); HORAN (1990) apud SOUSA (1996); HAGOPIAN & RILEY, (1998) citam que a necessidade nutricional dos microrganismos nitrificantes em relação ao consumo de alcalinidade é de 7,14 mg de CaCO₃/mg de N-NH₄⁺ a ser oxidado, o que conseqüentemente pode interferir no pH, pois com o consumo da alcalinidade o pH tende a baixar. Como o efluente apresentou pH de 6,97, muito próximo do limite mínimo do exigido pelas bactérias nitrificantes que é de 6,5, o processo a velocidade do processo pode ser influenciada por este fator.

Segundo ROS (1993), a faixa de pH em que a nitrificação ocorre situa-se entre 5 e 9, apresentando faixa ótima entre 6,5 e 8,6. Alguns autores afirmam ainda que o pH ótimo para este processo gira em torno de 7,2 a 8,5 (BARNES & BLISS, 1983). De acordo com EPA (1975), valores de pH abaixo de 7,0 e acima de 9,8 reduzem a velocidade de nitrificação em cerca de 50%.

Em se tratando da razão entre as constantes aparentes (k₂/k₁), observa-se que em todos os tratamentos a reação é limitada pela etapa de nitritação, tendo em vista que segundo LEVENSPIEL (2000), quanto mais esse valor se distancia positivamente da unidade menor será a velocidade de reação para a formação do intermediário, que neste caso está representado pelo N-NO₂⁻. Portanto, o passo controlador da velocidade da reação está determinado pela primeira etapa, sendo mais relevante para o TR de 6 horas.

Para as reações de conversão do nitrogênio do tratamento T1, os valores iniciais de nitrogênio amoniacal variaram de 84 a 104 mg de N. L⁻¹, com valor médio de 92± 8 mg de N. L⁻¹. A Figura 2.7 apresenta o ajuste do modelo cinético das reações em série de primeira ordem para o processo.

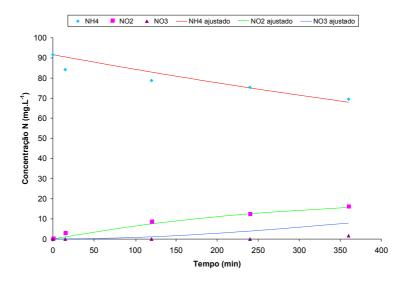


Figura 2.8 – Dados experimentais e curvas ajustadas para a conversão do nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato, segundo modelo de reações em série de primeira ordem para o tratamento T1

Os modelos ajustados apresentaram para reação de conversão de nitrogênio amoniacal, nitritação e nitratação R² igual a 0,9163, 0,7930 e 0,9754, o que indica um bom ajuste para o modelo. A etapa de nitratação foi a que melhor se ajustou.

Para o tratamento T2, os valores iniciais de nitrogênio amoniacal variaram de 105 a 78 mg de N. L⁻¹, apresentando valor médio de 89±10 mg de N. L⁻¹. Na Figura 2.8, estão apresentadas as curvas do modelo cinético de primeira ordem em série para o processo de conversão do nitrogênio.

Para o ajuste do modelo do tratamento T2, obtiveram-se valores de R² iguais a 0,9680, 0,9400 e 0,9747, para conversão de nitrogênio amoniacal, nitritação e nitratação, respectivamente.

CAPÍTULO 2 79

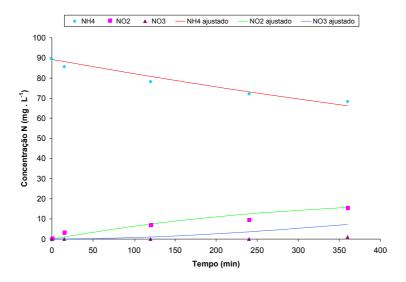


Figura 2.9 – Dados experimentais e curvas ajustadas para a conversão do nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato, segundo modelo de reações em série de primeira ordem para o tratamento T2

No processo de conversão de nitrogênio para o tratamento T3, registraram-se valores iniciais de nitrogênio amoniacal variando de 78 a 85 mg de N. L⁻¹ com valor médio de 82±3 mg de N. L⁻¹. O ajuste do modelo é apresentado na Figura 2.9.

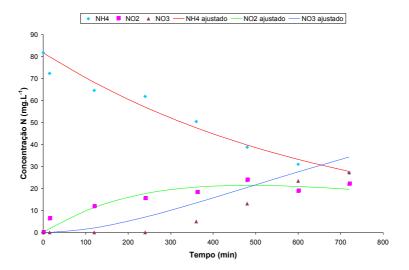


Figura 2.10 – Dados experimentais e curvas ajustadas para a conversão do nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato, segundo modelo de reações em série de primeira ordem para o tratamento T3

O ajuste do modelo cinético de reações em série de primeira ordem para o tratamento T3 apresentou valores de R² iguais a 0,9671, 0,9610 e 0,8986, para o nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato, respectivamente, sendo que a curva do nitrogênio amoniacal foi a que apresentou melhor ajuste, de acordo com o R².

A conversão do nitrogênio no tratamento T4 apresentou valores iniciais de nitrogênio amoniacal variando de 72 a 81 mg de N. L⁻¹, com valor médio de 76±4 mg de N. L⁻¹. A Figura 2.10 apresenta as curvas do modelo ajustado para a conversão de nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato para o tratamento T2, o qual apresenta valores de R² iguais a 0,9617, 0,8642 e 0,9206.

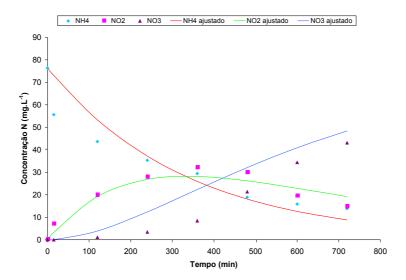


Figura 2.11 – Dados experimentais e curvas ajustadas para a conversão do nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato, segundo modelo de reações em série de primeira ordem para o tratamento T4

Fazendo-se um comparativo entre todos os tratamento, o que se pode perceber é que o TR de 6 horas não foi suficiente para o processo de nitrificação, apresentando valores muito baixos das constantes de velocidade e também de concentração de nitrato, isso pode ser justificado em função da baixa taxa de crescimento das bactérias nitificantes.

Neste contexto, segundo FERREIRA (2000), a taxa de crescimento das bactérias nitrificantes é afetada, principalmente, pelo tempo de residência, como esta taxa está relacionada ao consumo de substrato e portanto a atividade dos microrganismos.

MADIGAN et al. (2000) apud MENDONÇA (2002) relatam que, sob condições ideais, o tempo de geração das bactérias do gênero *Nitrosomonas* é de 8h, enquanto que o das bactérias do gênero *Nitrobacter* é de 10h.

2.5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- •O estudo cinético de reatores é imprescindível para a otimização de processos de remoção de nutrientes em efluentes industriais;
- •O tempo de reação de 6 horas não foi suficiente para o processo de nitrificação;
- •O aumento do tempo de reação é um fator importante no processo de nitrificação, tendo em vista que a velocidade de reação é uma função do tempo e que as bactérias nitrificantes são microrganismos de crescimento lento.
- •O valor máximo de atividade da biomassa no processo de nitrificação foi atingido no tratamento T4, com k1 e k2 iguais a $0,00300 \pm 0,00030$ e $0,00298 \pm 0,00024$, respectivamente.

83

2.6. SUGESTÕES PARA FUTURAS INVESTIGAÇÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se sugerir para futuros trabalhos:

- •Avaliar o oxigênio consumido para a produção de biomassa;
- •Fazer um estudo cinético da remoção da matéria carbonácea;
- •Avaliar o processo de transferência de massa gás-líquido e líquido sólido;
- •Determinação das velocidades específicas pelo modelo de Monod;

ABREU, A. F.; CATUNDA, Y. S. C.; GUIMARÃES, P.; VAN HAANDEL, A.."Uso da respirometria para a determinação experimental da cinética de nitrificação". **In:** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES). I- 011. 2000.

ABREU, L.M. Aspectos microbiológicos de los processos de nitrificacióndenitrificación. **In:** 3º Taller y Seminario Latino-americano de tratamiento anaeróbio de águas residuales. Montevideo, Uruguay. p. 55-63, 1994.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1990. ANDREADAKIS, A. D. Anaerobic digestion of piggery Wastes.

ATKINSON, B. & MAVITUNA, F. **Biochemical engineering and biotechnology handbook**. McMilhan Publishers Ltda – Stockton Press. 1119 p.. Nova York, Estados Unidos. 1987.

BARNES, D. & BLISS, P. J.. "Biological control of nitrogen in wastewater treatment", Cambridge: University Press, 1983.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ª ed. Ed. UNICAMP. 299p. Campinas. 1996.

BENEFIELD, L. D. & RANDALL, C.W. biological process design for wastewater treatment. Teleprint Publishing. 526 p. Estados Unidos da América. 1985.

CRITES, R & TCHOBANOGLOUS, G. Tratamiento de aguas residuales en pequeñas poblaciones. McGraw-Hill, 776 p.. Bogotá, Colômbia. 2000.

DENBIGH, K. G. & TURNER, J.C.R. Chemical reactor theory. 3^a ed. Cambridge University Press, 253 p.. Inglaterra. 1984.

ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. Process design manual for nitrogen control. 1975.

ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving water to freshwater and marine organisms. Cincinnati, OH.:U.S.,3^a ed., 1993.

ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. Development Document for the Proposed Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Meat and Poultry Products Industry Point Source Category (40 CFR 432). Office of Water Mail Code 4303 T. Washington, DC, Jan., 2002.

FAZOLO, A.; FORESTI, E.; VIEIRA, L. T.; ZAIAR, M. Estimativa dos Parâmetros Cinéticos e de Transferência de Massa em um Reator Aeróbio de Leito Fixo Utilizado no Pós-tratamento de Efluente Anaeróbio. In: Cerlos Augusto Lemos Chernicharo. (Org.). Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios. 1 ed. Belo Horizonte: Segrac Editora e Gráfica Limitada, 2001, v. 2

FERREIRA, E. S. Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e denitrificação biológica. **In:** CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000. p.1-25.

FURIGO, A. & PARK, S. W.. Modelagem e Simulação de Processos. **In:** V Curso de Tratamento Biológico de Resíduos. Florianópolis, SC. 2005.

GARBOSSA, L. H. P. Avaliação de sistema misto - reator aeróbio radial de leito fixo e reator anaeróbio horizonal de leito fixo para remoção biológica de nitrogênio de esgoto sanitário. São Paulo , 2003. 286p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola politécnica, Universidade de São Paulo.

GASPAR, P. **Pós-tratamento de efluente de reator UASB**. São Paulo , 2003. 286p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola politécnica, Universidade de São Paulo.

HAGOPIAN, D. S. & RILEY, J. G.. A closer look at the bacteriology of nitrification. **Aquacultural engineering**, v. 18, p. 223-244. 1998.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas.** Ed. Edgard Blücher Ltda, 563p. São Paulo. 2000.

MATO, A. P. Determinação de nitratos, nitritos e prováveis fontes de contaminação em águas de poços e sua influência na metemoglobinemia infantil. São Paulo, 1996. 122p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Universidade Mackenzie.

METCALF & EDDY. "Wastewwater Engineering: Treatment, disposal and reuse". McGraw Hill, 2° Ed., N. Y..1991.

ROS, M.. "Respirometry of activated sludge". Technomic Publishing Company, Lancaster, Pennsylvania. 1993.

SARAIVA, L. B. Remoção de nutrientes em efluente de indústria de parboilização de arroz. Rio Grande, 2000. 81p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Departamento de Química, Fundação Universidade Federal de Rio Grande.

SILVEIRA, B. I. Cinética química das reações homogêneas. Ed. Edgard Blücher Ltda, 172p. São Paulo. 1996.

SOUSA, J. T. & FORESTI, E.. Domestic sewage treatment in in the up-flow anaerobic sludge blanket - sequencing batch reactor system. **Water Science and Technology**, vol. 33, n. 3, 1996.

SOUSA, J. T. Pós tratamento de efluente de reator anaeróbio de fluxo ascendente em reator aeróbio seqüencial em batelada e coluna de lodo anaeróbio para desnitrificação. São Carlos, 1996. 258p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

WANG, M. L. & YANG, P. Y. Entrapment of microbial cells for wastewater treatment. **In:** TYAGI, R. D. & VEMBU, K. Wastewater treatment by immobilized cells. Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, Cap. 3. 1990.

_____WASTEWATER CHARACTERIZATION OF'FISH PROCESSING PLANT EFFLUENTS; Fraser River Estuary Management, New Westminster, B.C. Technical report series; FREMP WQWM 93-10, 146p. 1994.

VAN HAANDEL, A. & MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado** -teoria e aplicação para projeto e operação - (ed) ABES. Campina Grande-Universidade Federal da Paraíba, 1999, 448p.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. v.2. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. 211 p.

ZAIAT, M.; VIEIRA, L. G. T.; FORESTI, E. Intrinsic kinetic parameters of substrate utilization by imobilized anaerobic sludge. **Biotechnology and Bioengineering**. n.53, p. 220-225. 1997.