

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

INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE AR E DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE
NITROGÊNIO NO PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO EM UM REATOR EM
BATELADA SEQUÊNCIAL COM BIOMASSA

LIDIANA DE ANDRADE

CASCAVEL – Paraná – Brasil

Junho - 2008

LIDIANA DE ANDRADE

**INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE AR E DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE
NITROGÊNIO NO PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO EM UM REATOR EM
BATELADA SEQÜENCIAL COM BIOMASSA**

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 **Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental**.

Orientador: Dr. Ajadir Fazolo
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Simone Damasceno Gomes

CASCADEL – Paraná – Brasil

Junho - 2008

LIDIANA DE ANDRADE

“Influência da vazão de ar e da concentração inicial de nitrogênio no processo de nitrificação em um reator em batelada seqüencial com biomassa”

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 Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, **aprovada** pela seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Ajadir Fazolo
Coordenação de Ambiental, UTFPR

Prof^ª. Dr^ª. Karina Querne de Carvalho
Coordenação de Ambiental, UTFPR

Prof. Dr. Salah Din Mahmud Hasan
Centro de Engenharias e Ciências Exatas, UNIOESTE

Prof. Dr. Marcio Antonio Vilas Boas
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UNIOESTE

Cascavel, 11 de junho - 2008

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que me ajudaram, ao Profs. Ajadir, Simone e Salah que me acompanharam durante esses 2 anos, desde a escolha do experimento até a análise dos resultados finais.

Em especial, ao professor Dr. Ajadir Fazolo que, mesmo longe, deu instruções que fizeram a diferença, várias vezes, e à professora Dr^a. Simone Damasceno Gomes que estava presente em todos os momentos, orientando, apoiando e sofrendo junto, quando as adversidades nos atacavam (falta de luz, de água e de reagentes).

Agradeço muito a paciência e a compreensão do Vilmar que, neste tempo todo, sempre entendeu quando eu dizia que o reator não podia passar frio ou que eu precisava ir muito tarde ou muito cedo alimentá-lo, quando passou horas da noite e do dia no laboratório me esperando e, ainda, quando precisou levar o reator para casa, para que eu pudesse cuidar mais de perto dele. Obrigada mesmo, por entender e tolerar essas maluquices.

À Ana Carolina que esteve presente nesta fase do curso de mestrado (2 anos que pareceram muito mais), companheira de estatística, de saneamento, de laboratório, de tudo. Obrigada pela companhia e por tornar as coisas mais fáceis (se não mais fáceis, mais divertidas com certeza!).

Às amigas que participaram desta fase, intensamente: Renata e Natássia, que eu levo no coração para fora da Universidade.

Enfim, agradeço a Deus que me permitiu sentir o prazer de mais uma etapa concluída, e que não seja a última...

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE ABREVIACOES.....	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
<u>1 INTRODUO.....</u>	<u>1</u>
<u>2 REVISO DE LITERATURA.....</u>	<u>4</u>
<u>2.1 Poluio Industrial.....</u>	<u>4</u>
<u>2.2 Indstria de Pescado.....</u>	<u>5</u>
<u>2.3 Remoção do Nitrognio.....</u>	<u>6</u>
<u>2.4 Nitrificação.....</u>	<u>7</u>
<u>2.5 Microrganismos.....</u>	<u>8</u>
<u>2.6 Fatores que Influenciam a Atividade Microbiana.....</u>	<u>10</u>
<u>2.6.1 Concentração da amnia.....</u>	<u>10</u>
<u>2.6.2 Oxignio dissolvido.....</u>	<u>11</u>
<u>2.6.3 Temperatura.....</u>	<u>12</u>
<u>2.6.4 Relação C/N.....</u>	<u>12</u>
<u>2.6.5 pH</u>	<u>13</u>
<u>2.6.6 Alcalinidade.....</u>	<u>14</u>
<u>2.7 Reator em Batelada Seqencial.....</u>	<u>14</u>
<u>2.8 Biomassa Imobilizada em Reatores.....</u>	<u>16</u>
<u>3 MATERIAL E MTODOS.....</u>	<u>18</u>
<u>3.1 Origem do Efluente.....</u>	<u>18</u>
<u>3.2 Instalaes Experimentais.....</u>	<u>19</u>
<u>3.3 Etapas Experimentais.....</u>	<u>20</u>
<u>3.3.1 Pr-operação do sistema.....</u>	<u>20</u>
<u>3.3.2 Delineamento experimental da nitrificação.....</u>	<u>21</u>
<u>3.3.3 Descrição dos ensaios de reaeração.....</u>	<u>23</u>
<u>3.4 Parmetros Analisados.....</u>	<u>25</u>
<u>4 RESULTADOS E DISCUSSO.....</u>	<u>26</u>

<u>4.1 Procedimentos Iniciais.....</u>	<u>26</u>
<u>4.1.1 Caracterização do efluente.....</u>	<u>26</u>
<u>4.1.2 Pré-operação do sistema.....</u>	<u>27</u>
<u>4.1.3 Determinação do tempo dos ciclos.....</u>	<u>30</u>
<u>4.2 Eficiência do Processo de Nitrificação.....</u>	<u>31</u>
<u>4.2.1 Porcentagem de conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato.....</u>	<u>31</u>
<u>4.2.2 Acúmulo de nitrito no processo de nitrificação.....</u>	<u>36</u>
<u>4.2.3 Crescimento microbiano.....</u>	<u>37</u>
<u>4.3 Monitoramento dos Fatores Influentes.....</u>	<u>39</u>
<u>4.3.1 Efeito do nitrogênio amoniacal.....</u>	<u>39</u>
<u>4.3.2 Efeito do nitrito.....</u>	<u>40</u>
<u>4.3.3 Efeito do oxigênio dissolvido.....</u>	<u>40</u>
<u>4.3.4 pH 41</u>	
<u>4.3.5 Relação C/N.....</u>	<u>42</u>
<u>4.3.6 Alcalinidade.....</u>	<u>43</u>
<u>4.4 Dinâmica das Formas Nitrogenadas no Processo de Nitrificação.....</u>	<u>44</u>
<u>4.5 Ensaio de Reaeração.....</u>	<u>45</u>
<u>5 CONCLUSÕES.....</u>	<u>51</u>
<u>6 SUGESTÕES.....</u>	<u>53</u>
<u>REFERÊNCIAS.....</u>	<u>54</u>

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Delineamento experimental e valores reais.....	22
Tabela 2 - Delineamento composto central rotacional.....	22
Tabela 3 - Parâmetros analisados durante os ensaios.....	25
Tabela 4 - Caracterização da água residuária utilizada para pré-operação do sistema.....	26
Tabela 5 - Dados dos testes no reator no mês de abril.....	27
Tabela 6 - Dados dos testes no reator no mês de maio.....	28
Tabela 7 - Dados dos testes no reator no mês de julho.....	29
Tabela 8 - Monitoramento da nitrificação em função do tempo*.....	30
Tabela 9 - Delineamento e resultados de conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato.....	31
Tabela 10 - Tabela de efeitos para a variável resposta porcentagem de conversão a nitrato.....	32
Tabela 11 - ANOVA - Porcentagem de conversão a nitrato.....	33
Tabela 12 - Delineamento e resultados de acúmulo de nitrito.....	36
Tabela 13 - Tabela de efeitos para a variável resposta acúmulo de nitrito.....	37
Tabela 14 - ANOVA - Acúmulo de nitrito.....	37
Tabela 15 - Delineamento e resultados de capacidade de imobilização dos microrganismos.....	38
Tabela 16 - Tabela de efeitos para a variável resposta capacidade de imobilização dos microrganismos.....	38
Tabela 17 - Tabela de concentrações de alcalinidade.....	43
Tabela 18 - Parâmetros de ajuste à curva experimental teórica equação (3).....	48
Tabela 19 - Valores estimados da taxa de transferência de oxigênio e eficiência de aeração para os ensaios de re-oxigenação em água do sistema público de abastecimento e efluente de abatedouro de peixes com vazão de ar de 1 L.min-1.....	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do sistema de tratamento.....	18
Figura 2 - Detalhe das instalações experimentais.....	19
Figura 3 - Gráfico de Pareto - Porcentagem de conversão a nitrato.....	34
Figura 4 - Gráfico de resíduos (A) e Gráfico de normalidade (B) - Porcentagem de conversão a nitrato.....	34
Figura 5 - Gráfico de curvas de nível - Porcentagem de conversão a nitrato....	35
Figura 6 - Valores de pH obtidos nas amostras coletadas na entrada e saída do reator.....	42
Figura 7 - Dinâmica da nitrificação com tempo de 24 h.....	44
Figura 8 - Distribuição em 1 difusor.....	46
Figura 9 - Distribuição em 2 difusores.....	46
Figura 10 - Distribuição em 3 difusores.....	46
Figura 11 - Distribuição em 4 difusores.....	47
Figura 12 - Distribuição em 1 difusor.....	47
Figura 13 - Distribuição em 2 difusores.....	47
Figura 14 - Distribuição em 3 difusores.....	48
Figura 15 - Distribuição em 4 difusores.....	48

LISTA DE ABREVIações

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
C	Carbono
CaCO₃	Carbonato de cálcio
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
H	Hidrogênio
H₂O	Água
N	Nitrogênio
N₂	Nitrogênio molecular
N₂O	Óxido nitroso
NH₃	Amônia livre
NH₄⁺	Íon amônio
NO₂⁻	Íon nitrito
NO₃⁻	Íon nitrato
NTK	Nitrogênio total Kejdahl
OD	Oxigênio dissolvido
O₂	Oxigênio gasoso
pH	Potencial hidrogeniônico
P.V.C.	Poli cloreto de vinila
Q ar	Vazão de ar
[]	Concentração

RESUMO

Os efluentes de abatedouro de peixes são ricos em nutrientes e, entre eles, está o nitrogênio que causa a eutrofização dos corpos de água. A remoção do nitrogênio pode ser feita em duas etapas: nitrificação e desnitrificação. A nitrificação é influenciada por fatores como temperatura, pH, alcalinidade, relação C/N entre outros. Este experimento teve como objetivo testar a influência da vazão de ar e da concentração de nitrogênio amoniacal no processo de nitrificação em reator em batelada seqüencial com biomassa imobilizada. O reator com volume de 2,5L foi operado conforme delineamento composto central rotacional, em que foram avaliados os fatores: vazão de ar (de 1 e 3 L.min⁻¹); e concentração inicial de nitrogênio amoniacal (de 40 e 100 mgN.L⁻¹). As variáveis-resposta analisadas foram: porcentagem de conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato, porcentagem de acúmulo de nitrito e capacidade de imobilização dos microrganismos. Os resultados mostraram, com intervalo de confiança de 95%, que a diminuição das concentrações dos fatores avaliados aumentou significativamente a porcentagem de conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato. A porcentagem de acúmulo de nitrito foi influenciada de forma significativa somente com o aumento da concentração de nitrogênio amoniacal. E a capacidade de imobilização da biomassa não sofreu influencia significativa de nenhum dos fatores analisados.

Palavras-chave: abatedouro de peixe, efluente anaeróbico, remoção de nitrogênio.

ABSTRACT

INFLUENCE OF AIR FLOW AND INITIAL NITROGEN CONCENTRATION IN NITRIFICATION PROCESS USING BATCH SEQUENCING REACTOR WITH IMMOBILIZED BIOMASS

Effluents from fish slaughterhouse are rich in nutrients, among other there is nitrogen that causes eutrophication in rivers. Nitrogen removal can be done in two parts: Nitrification and Denitrification. Nitrification is influenced by factors such as temperature, pH, alkalinity, C/N relation and other. This experiment aimed to test the influence of air flow and ammonia concentration in nitrification process in a sequential batch reactor with immobilized biomass. The reactor had volume of 2.5L, it was operated as rotational central composed design (DCCR), which were tested the factors: air flow (1 to $3\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), initial concentration of ammonia nitrogen (40 to $100\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$). The results evaluated were conversion rate of ammonia to nitrate, nitrite percentage of accumulation, and capacity of microorganisms' detention. The results showed with confidence interval of 95%, that the concentrations' decrease of evaluated factors significantly increased the conversion percentage of ammonia to nitrate. The nitrite percentage of accumulation was influenced significantly by the increasing concentration of ammonia. And the biomass capacity of detention has not suffered significant influence from any factors considered.

Key words: fish slaughterhouse, anaerobic effluent, nitrogen removal.

1 INTRODUÇÃO

Efluentes de agroindústrias, em geral, são ricos em nutrientes, destacando-se o nitrogênio que, apesar de essencial para o equilíbrio ecológico de um corpo hídrico, em concentrações elevadas pode se tornar um grave problema.

As concentrações de nitrogênio estão presentes em amplas faixas de valores, de acordo com o processo industrial empregado, do sistema e do grau de tratamento a que os despejos são eventualmente submetidos (ESTEVES, 1998).

De acordo com SOUZA, VAZZOLLER & FORESTI (1997), os processos industriais de efluentes com maiores concentrações de nitrogênio são os utilizados em: usinas de açúcar e álcool, matadouros e frigoríficos, cervejarias, indústrias de alimentos e de produção de fertilizantes, refinarias e indústrias de derivados de petróleo, indústrias têxteis e siderúrgicas.

O nitrogênio, em ambiente aquático, pode ser encontrado sob quatro formas principais: nitrogênio orgânico, amoniacal, nitrito e nitrato, além do nitrogênio molecular. As formas reduzidas (nitrogênio orgânico e amoniacal) consomem, em condições apropriadas, o oxigênio dissolvido dos corpos de água. A presença de concentrações elevadas de nitrogênio na forma de nitrato favorece o crescimento excessivo de algas e pode causar eutrofização de lagos e represas. A forma ionizada do nitrogênio também é capaz de atravessar tecidos biológicos e entrar na corrente sanguínea de animais, causando intoxicação e morte.

As indústrias devem tratar seus efluentes de acordo com normas estabelecidas pela legislação ambiental, tanto dos Estados quanto do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, particularmente a Resolução nº 357/2005. Quando necessário, os sistemas de tratamento de efluentes podem incluir a remoção de nitrogênio, o que pode ser realizado por processos físico-químicos ou biológicos.

O processo biológico para remoção de nitrogênio pode ser realizado em reator em batelada seqüencial, no qual, durante o ciclo de operação, são criadas as condições para promover a nitrificação e desnitrificação. Neste processo, a remoção de nitrogênio da água residuária se dá pela formação de nitrogênio na forma molecular gasosa (N_2), considerada ambientalmente inofensiva. Vários estudos têm sido desenvolvidos para aperfeiçoar este processo, de forma a separar a nitrificação da desnitrificação (IAMAMOTO, 2006).

Em relação à nitrificação, diversos são os fatores que exercem influência sobre a atividade dos microrganismos nitrificantes. Dentre eles, pode-se citar: temperatura, concentração de oxigênio dissolvido, relação C/N, pH, alcalinidade e presença de inibidores (Orhon & Artan, 1994 citados por FERRETTI, 2005).

Segundo SARAIVA (2000), a taxa de crescimento das bactérias nitrificantes é altamente dependente da concentração de nitrogênio na forma de NH_4^+ e do oxigênio dissolvido (OD), assim como do pH no sistema. Este autor afirma também que os mesmos fatores podem se tornar fortes inibidores do processo de nitrificação, dependendo das suas concentrações.

A combinação desses fatores pode favorecer o desenvolvimento e a atividade biológica dos microrganismos nitrificantes e a oxidação dos compostos de nitrogênio. De forma sucinta, quanto maior o sucesso evolutivo e, conseqüentemente, maior a adaptabilidade dos microrganismos, maior será a transformação do nitrogênio amoniacal a nitrato.

Os reatores seqüenciais em bateladas possuem como características: não depender de mão-de-obra especializada para operar de forma eficiente, e possuir alto potencial para automação do funcionamento e controle dos processos biológicos.

A otimização do funcionamento dos reatores para remoção de nutrientes vêm sendo estudada por diversos pesquisadores, ao longo dos últimos anos, com o objetivo de aumentar sua eficiência e diminuir os custos de operação.

Assim, é viável estudar as características do processo de nitrificação – conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato - e os fatores que influenciam este processo, de forma a minimizar seus efeitos indesejáveis.

Neste trabalho, foi avaliado o processo de nitrificação em um reator em batelada seqüencial, contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano e alimentado com água residuária de abatedouro de peixes. Os ensaios foram realizados com os seguintes objetivos: avaliar a eficiência da nitrificação no reator em batelada seqüencial; testar o efeito de diferentes vazões de ar, entre $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, na conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato; avaliar o efeito de diferentes concentrações iniciais de nitrogênio amoniacal, entre $40 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$ e $100 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$, na conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato; e avaliar a transferência de oxigênio em diferentes configurações do sistema de aeração.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Poluição Industrial

A contaminação dos corpos de água tem influência direta na saúde das pessoas e dos animais, na qualidade de vida e no funcionamento dos ecossistemas. Alguns tipos de poluição têm causas naturais, mas a maioria é causada por atividades humanas, e, à medida que a tecnologia tem se sofisticado, o risco deste tipo de contaminação torna-se maior (COMO CUIDAR DA NOSSA ÁGUA, 2003).

De acordo com MORELLI (2005), a contaminação dos corpos hídricos aumentou cinco vezes nos últimos dez anos no Brasil. Este problema pode ser constatado em 20 mil áreas diferentes do país, segundo o relatório “O Estado Real das Águas do Brasil”, lançado em Brasília pela Defensoria da Água, Cáritas e UFRJ. Na Região Sul, a contaminação cresce acelerada, no mesmo ritmo do crescimento industrial.

A poluição provocada por este crescimento industrial é constituída por compostos carbonados, nitrogenados e fosfatados, que também são indispensáveis à vida. Isso torna muito importante a recuperação das formas originais destes compostos, visando ao equilíbrio do seu ciclo na natureza e à manutenção das espécies animais e vegetais. Neste sentido, torna-se lógico recuperar esses despejos industriais, uma vez que eles possuem compostos importantes, porém, em concentrações muito elevadas.

A resolução 357/2005 – CONAMA classifica os corpos de água, apresenta padrões de qualidade de água para os corpos hídricos e padrões de lançamento dos efluentes (MME, 2005). De acordo com essa resolução, as águas residuárias não devem extrapolar o limite de lançamento determinado em 20,0 mgN.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal total, a faixa de 5 a 9 para o pH e a concentração de sólidos sedimentáveis deve ser inferior a 1,0mL.L⁻¹.

De acordo com ISOLDI & KOETZ (2004), têm-se buscado melhores tecnologias de tratamento de efluentes, que reduzam o investimento inicial, os custos de operação e visem devolver para a natureza os insumos utilizados, em qualidade pelo menos equivalente, sem transferir nenhuma parte do problema para outro local. Em relação aos compostos nitrogenados, os problemas ambientais são variados e abundantes, pois existem várias fontes produtoras dessas substâncias, desde a precipitação atmosférica, passando pela agricultura, até os efluentes industriais.

O acúmulo de nitrogênio em águas naturais pode causar efeitos, como eutrofização, que corresponde ao excessivo crescimento de algas e plantas aquáticas e, em casos extremos, pode chegar a colorir a água, além de emitir substâncias bastante tóxicas. Este fenômeno pode provocar odor e sabor desagradável em águas para consumo, toxidez para os peixes e diminuição da concentração de oxigênio dissolvido (ISOLDI & KOETZ, 2004) e pode representar riscos à saúde de crianças, como por exemplo, a redução da oxigenação do corpo causando danos neurológicos.

2.2 Indústria de Pescado

Desde 1990, o cenário econômico brasileiro conta com o peso da aquicultura comercial que, nesse período, produzia, aproximadamente, 25.000 t.ano⁻¹ (BRASIL, 2007). De acordo com PINHEIRO (2006), a produção nacional de filés de tilápia, em 2006, era de 70.000 t.ano⁻¹ e, nos últimos cinco anos (de 2001 a 2006), esse cultivo cresceu 150%, principalmente na região sul, responsável por 70% da produção nacional.

As indústrias de pescado possuem produção relacionada a certas datas comemorativas anuais. Os abatedouros possuem maior processamento do pescado nos períodos entre setembro e abril, devido à proximidade com o período da quaresma católica, que é a época de maior consumo de peixes.

Dados da EMATER (2007) apontaram que o Paraná possuía mais de 22 mil produtores dedicados ao ramo da piscicultura, produzindo cerca de

18.000 t.ano⁻¹. Esses números indicam que o estado do Paraná estava entre os três maiores produtores nacionais.

CARVALHO FILHO (2005) relatou que, no processamento de tilápia do Nilo, no qual o principal produto é o filé, o rendimento nas indústrias de abate gira em torno de 30%, os 70% restantes constituem os resíduos sólidos, que podem ser aproveitados como subprodutos ou como matéria prima para a produção de ração animal.

Neste processo, também há grande produção de resíduos líquidos. Além da grande quantidade de água utilizada pelas indústrias, na depuração dos peixes antes do abate, para facilitar o processamento, ela é utilizada na limpeza dos equipamentos e no transporte de pequenos pedaços de miúdos e sangue para linhas específicas até as caixas coletoras. Muitas indústrias possuem *sprays* de água que funcionam de forma ininterrupta para manter a limpeza dos equipamentos e da área de processamento, segundo o relatório WASTEWATER CHARACTERIZATION OF FISH PROCESSING PLANT EFFLUENTS (1994).

Devido a esta combinação da água com sangue e pedaços de carne, a água residuária do processamento de peixes (filés) agrega características de elevada concentração de matéria orgânica (determinada pela DBO) e diversos nutrientes, dentre os quais se destaca o nitrogênio por seu efeito sobre o meio ambiente.

O tratamento utilizado em indústrias de pescado, em geral, é composto por uma etapa para a separação de sólidos grosseiros e gordura seguida de remoção da matéria orgânica e de nutrientes específicos.

2.3 Remoção do Nitrogênio

Nas águas residuárias, o nitrogênio pode se apresentar, principalmente sob as formas de nitrogênio molecular (N₂) – forma ambientalmente inofensiva, nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal (NH₃ e NH₄⁺), nitrito (NO₂⁻) e

nitrito (NO_2^-). Para a sua remoção, podem ser empregados vários tipos de tratamento, classificados em físico-químicos e biológicos.

Os tratamentos biológicos, tanto por processos aeróbios quanto por anaeróbios, comparados com os físico-químicos, são muito mais simples (no sentido de possuírem menor complexidade de reações) e são mais baratos (LEMA, MENDEZ & BLAZQUEZ, 1988).

Segundo KAWANO & HANDA (2002), nos tratamentos biológicos de águas residuárias procura-se repetir, em ambiente restrito, em curto espaço de tempo, os mesmos processos que se verificam ao longo do curso de um rio, ou na área de um lago, em relação à autodepuração.

O tratamento biológico de remoção de nitrogênio convencionalmente empregado é realizado por nitrificação e desnitrificação, em que, primeiramente, há a oxidação da amônia a nitrito, via processo aeróbio, com posterior redução a nitrogênio gasoso, em meio anóxico (EPA, 1975).

Para VAZOLLER (1988), o processo ou sistema de tratamento biológico a ser empregado em um determinado efluente deve estar relacionado ao composto ou nutriente que se espera remover e, conseqüentemente, ao tipo de microrganismo que se pretende favorecer.

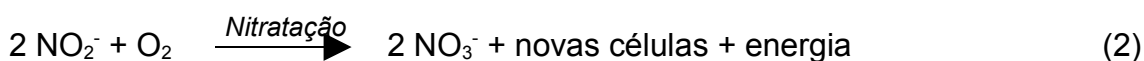
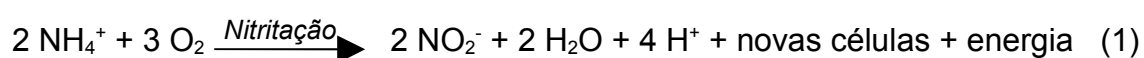
2.4 Nitrificação

Segundo SARAIVA (2000), o nitrogênio, devido aos seus vários estados de oxidação, existe no ambiente sob muitas formas. As trocas de um estado de oxidação para outro podem ser realizadas por organismos vivos. Assim, bactérias decompositoras da matéria protéica e a hidrólise da uréia transformam o nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal, processo chamado de amonificação. Normalmente, muito pouco do nitrogênio de água residual com acentuada carga protéica está na forma oxidada.

A nitrificação é realizada por bactérias especiais, nitrificantes, que existem naturalmente em sistemas nos quais existam condições aeróbias e a presença de nitrogênio amoniacal (FERREIRA, 2000).

A remoção do nitrogênio também pode ser feita via utilização do nutriente para crescimento celular ou assimilação, porém em níveis limitados. Nesta via (de assimilação), a remoção alcança valores baixos, geralmente inferiores a 20% (POCHANA & KELLER, 1999).

Segundo TORRES, ASPÉ & MATI (1997), na nitrificação a amônia é oxidada para nitrito – processo denominado nitritação, principalmente pelas bactérias dos gêneros *Nitrosomonas* e *Nitrosococcus*. Os nitritos, por sua vez, são oxidados para nitratos – processo denominado nitratação, pelas bactérias *Nitrobacter*, *Nitrocystis* e *Nitrospina*, conforme as equações 1 e 2.



Embora pareça bastante simples, este processo precisa ocorrer sob condições apropriadas, caso contrário os próprios produtos do metabolismo bacteriano causarão aumento de toxidez no meio, o que é muito nocivo para as bactérias (FERREIRA, 2000).

2.5 Microrganismos

As bactérias, principal grupo de microrganismos relacionados à nitrificação, são organismos procarióticos unicelulares que geralmente se reproduzem por fissão binária. As formas mais comuns desses microrganismos são bacilos, cocos e espirilos (TORTORA, FUNKE & CASE, 1998).

As bactérias têm um crescimento influenciado por diversos fatores e, portanto, bastante complexo. Em geral, podem-se dividir as fases deste crescimento em 4: *Lag*, *Exponencial*, *Estacionária* e *de Declínio*.

Na fase *Lag* não há grande nível de reprodução ou de crescimento microbiano e é caracterizada pela adaptação dos microrganismos ao novo meio. Na fase de *Crescimento Exponencial* ocorre o aumento reprodutivo e o

crescimento das células, de acordo com o meio e o tempo de reação necessária para o processamento deste meio pelas bactérias. A fase *Estacionária* é o estado de equilíbrio entre a taxa de crescimento e a taxa de mortalidade dos microrganismos. A fase de *Declínio* é a que a taxa de mortalidade é maior que a taxa de crescimento microbiano.

De acordo com METCALF & EDDY (1991), a maioria desses organismos não tolera pH acima de 9,5 ou abaixo de 4,0. A faixa de pH ótimo para o crescimento bacteriano está entre 6,5 e 7,5. Quanto à nutrição, podem ser autótrofas (fotossintetizantes ou quimiossintetizantes) ou heterótrofas.

ABREU (1994) afirmou que, em sua maioria, as bactérias nitrificantes são autótrofas e apresentam baixa velocidade de crescimento e baixo rendimento celular. Entre as bactérias envolvidas na nitrificação há ainda diferenças entre a velocidade de crescimento e a velocidade de oxidação.

Segundo MADIGAN, MARTINKO & PARKER (2000), as *nitrobacter* (nitratadoras) têm crescimento mais lento que as *nitrosomonas* (nitritadoras). O tempo de geração das bactérias é de 8 horas para *nitrosomonas* e de 10 h para *nitrobacter*.

Já a velocidade de oxidação do nitrito pelas *Nitrobacter* é maior que a taxa de oxidação do nitrogênio amoniacal pelas *Nitrosomonas*, fator este que pode controlar a taxa global desta reação.

A fim de garantir que os microrganismos se desenvolvam – necessidade essencial no tratamento biológico – deve-se permitir que eles permaneçam no sistema o tempo suficiente para que se reproduzam. O tempo requerido para que ocorram as transformações depende da velocidade de crescimento destes microrganismos, que está relacionada diretamente com a velocidade do metabolismo ou utilização do substrato. Diversos fatores, como: concentração de oxigênio, tipo de acceptor de elétrons, pH, temperatura e presença de substâncias inibidoras têm influência no crescimento de microrganismos e, portanto, influenciam a velocidade de consumo do substrato e a formação de produtos por reações bioquímicas (ATKINSON & MAVITUNA, 1987).

2.6 Fatores que Influenciam a Atividade Microbiana

Envolvidos no processo de nitrificação, os responsáveis por todo o sucesso na oxidação dos compostos nitrogenados são os microrganismos, que precisam de condições específicas para sobrevivência, reprodução e atividade metabólica secundária.

2.6.1 Concentração da amônia

Os organismos nitrificadores são sensíveis a certas formas de nitrogênio, como amônia livre (NH_3) e ácido nitroso livre (HNO_2) acima de determinados limites.

O íon hidrogênio liberado na oxidação da amônia a nitrito pode ocasionar queda no pH do efluente (GRAY, 1992). O pH e a temperatura influenciam no equilíbrio dinâmico entre as formas amoniacais. Em valores baixos de pH a amônia ocorre na forma ionizada NH_4^+ . Elevando-se o pH das águas para um valor entre 11 e 12 a amônia se converte, quase que totalmente, a NH_3 , forma não ionizada.

A amônia livre, em baixos valores de pH, portanto, encontra-se pouco disponível, o que pode causar uma limitação da ação das bactérias nitrificantes. Por outro lado, em valores elevados de pH a amônia livre é abundante e pode possuir caráter tóxico.

Segundo ABREU (1994), as concentrações de amônia ionizada de 10 a 150 mg.L^{-1} são inibitórias para as *Nitrosomonas*, que transformam a amônia em nitrito. Já as *Nitrobacter*, responsáveis pela conversão do nitrito a nitrato, sofrem inibição por amônia em valores de 0,1 a 1,0 mg.L^{-1} .

De acordo com VADIVELU, KELLER & YUAN (2007), o mecanismo responsável pelo efeito inibitório da amônia livre na respiração das *nitrobacter* não é claro. O efeito pode ser devido à ação direta da amônia sobre a enzima *nitrite oxidoreductase* ou sobre alguma enzima envolvida no transporte de elétrons da cadeia respiratória.

Independente dos detalhes dos mecanismos envolvidos neste processo, os autores acima afirmaram que a amônia livre inibe a produção catabólica de energia pelas *Nitrobacter*, e a redução na atividade respiratória em quaisquer de seus níveis, inibe o crescimento bacteriano (VADIVELU, KELLER & YUAN, 2007).

2.6.2 Oxigênio dissolvido

Segundo FERREIRA (2000), a concentração de OD tem influência direta e, portanto, linear sobre a velocidade e a taxa de nitrificação. Taxas e velocidades ótimas podem ser obtidas com níveis de OD da ordem de $4,0 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$, desde que exista uma população de bactérias nitrificantes.

Já, segundo SURAMPALLI *et al.* (1997), a velocidade máxima de nitrificação ocorre em concentrações de OD maiores que $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. E, se a concentração for menor que 0,5, a velocidade de nitrificação reduz drasticamente e pode ser totalmente interrompida.

A relação entre o OD e a cinética da nitrificação apresenta as seguintes características:

- O valor de OD, para o qual a nitrificação é limitada, pode ser de 0,5 a $2,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, tanto em sistemas de crescimento suspenso como naqueles de crescimento agregado, em condições de equilíbrio, dependendo do grau do transporte de massa ou resistência difusional e do tempo de retenção dos sólidos;
- Sob condições transientes de carga orgânica de choque, as resistências difusionais e a competição das heterotróficas com as nitrificadoras podem aumentar o valor limitante do OD significativamente;
- Também sob condições transientes, a conversão do nitrito a nitrato pode tornar-se a etapa limitante no processo de nitrificação. Em tais condições, a acumulação do nitrito não está correlacionada com baixos valores de OD (SURAMPALLI *et al.*, 1997);

A taxa de crescimento das *nitrosomonas* não está limitada em níveis de OD acima de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, mas, na prática, é requerido um valor de OD maior do que $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

FERREIRA (2000) relatou que, se o transporte de massa (ou resistência difusional) é característica inerente ao reator de nitrificação, como no caso de reatores de crescimento agregado, o nível de OD deve, necessariamente, ser alto.

2.6.3 Temperatura

Segundo FERREIRA (2000), a nitrificação é fortemente dependente da temperatura, sendo a temperatura ótima para *Nitrosomonas* igual a 35°C e para *Nitrobacter* de 35° a 42°C . Porém, devido a variações metabólicas do conjunto, a nitrificação deve acontecer entre 28° e 36°C . Esta faixa de temperatura é limitada pelo resultado de dois processos interativos: o aumento antecipado da taxa de reação com a temperatura e a desnaturação de proteínas que pode ocorrer quando próxima de temperaturas críticas para cada tipo de proteína.

2.6.4 Relação C/N

A fração de organismos nitrificantes decresce à medida que a relação C/N cresce. Em processos de nitrificação, para que ocorra melhor desempenho das bactérias nitrificantes autótrofas, essa relação deve ser menor que 3 (ABREU, 1994; METCALF & EDDY, 1991).

URBAIN *et al.* (1998) confirmaram a influência da relação C/N na fração nitrificante em suas pesquisas; verificando que, quando a razão DQO/NTK no afluente do sistema de lodos ativados foi alta, o percentual de bactérias nitrificantes foi bastante reduzido.

De acordo com CARVALLO, POIRRIER & CHAMY (2002), a relação DQO/NTK do afluente é uma importante variável em sistemas em que ocorre

crescimento simultâneo das colônias nitrificantes e heterotróficas, nos quais os microrganismos competem pelo O_2 .

Esses autores observaram que a elevada relação DQO/NTK favorece o crescimento das heterotróficas, por sua maior taxa de crescimento específico, quando comparada às taxas das nitrificantes. Testando as relações DQO/NTK, entre valores de 1 a 8, os pesquisadores acima citados obtiveram, para remoção de amônia, resultados que variaram entre 99% e 65%, à medida que aumentava a relação DQO/NTK, partindo do valor 4. Perceberam também que, operando numa relação DQO/NTK menor do que 3, o reator utilizado conseguiu remover 99,4% do $N-NH_4^+$, converter 81,2% do NTK em nitrato e estabilizar os compostos orgânicos em 91,8%. A relação média DQO/NTK de 1,3/1 foi a que apresentou o melhor desempenho, durante o trabalho de nitrificação realizado.

2.6.5 pH

Uma ampla faixa de pH tem sido relatada como adequada para o processo de nitrificação. Porém, quando o pH tem caráter ácido, há redução da taxa de oxidação da amônia. Esta tendência tem se mostrado como verdadeira tanto em culturas aclimatadas quanto nas não aclimatadas (ABREU, 1994).

Segundo o mesmo autor, o efeito do pH, de um modo geral, mostra-se muito mais como inibitório do que tóxico em valores de pH menor que 6.

Deve-se, contudo, considerar que a taxa de nitrificação pode cair significativamente se o pH for reduzido abaixo da zona neutra e que, para alcançar uma ótima performance, o melhor é manter o pH na faixa de 6,5 a 8,0. A aclimação das nitrificadoras pode ainda atenuar os efeitos do pH, dentro da faixa especificada (FERREIRA, 2000).

2.6.6 Alcalinidade

O consumo da alcalinidade ocorre de forma que para cada mg de nitrogênio amoniacal removido são consumidos 7,14 mg de alcalinidade na forma de CaCO_3 (METCALF & EDDY, 1991). Deve-se, portanto, manter a alcalinidade do sistema em valor que assegure pH estável, próximo à neutralidade, de modo a favorecer a nitrificação.

2.7 Reator em Batelada Seqüencial

Um reator em batelada seqüencial funciona em etapas ou fases: enchimento, reação, sedimentação dos sólidos em suspensão, retirada do sobrenadante e estado de repouso. Todas as etapas ocorrem em um mesmo reator, com a permanência da massa biológica dentro do reator em todas elas (METCALF & EDDY, 1991). As etapas são:

- A fase de *enchimento* que envolve a adição do afluente no reator. Geralmente, o volume a ser colocado é igual ao volume a ser descartado na última etapa. Este enchimento pode ser acompanhado de mistura ou apenas de tempo para a homogeneização do líquido.
- A fase de *reação* que tem por objetivo completar as reações, normalmente iniciadas durante o enchimento. Neste estágio, são pré-determinados fatores como aeração e tempo de reação, que variam de acordo com a composição e concentração do afluente, qualidade do afluente, concentração da biomassa e temperatura da mistura reacional.
- A fase de *sedimentação* é a etapa em que são interrompidos os fatores que davam condições para a ocorrência de reações, como por exemplo, a aeração. Ocorre, então, a sedimentação do material suspenso e conseqüentemente a clarificação do líquido.

- A fase de *descarte* ocorre após a separação da fase sólida e da fase líquida, permitindo que um novo ciclo ou uma nova batelada tenha início (VON SPERLING, 1996).

A fase de reação é foco de muitos estudos que visam à otimização do processo e em que são testados novos procedimentos e fatores com o intuito de se obter maior eficiência do processo biológico.

Segundo Droste & Massé (1999) citados por CALLADO (2000), a operação de reatores seqüenciais em batelada, tem se mostrado uma opção viável para sistemas de tratamento, tanto em situações aeróbias quanto em anaeróbias. Porém, dependendo do tipo de efluente a ser tratado, esses reatores apresentam vantagens e desvantagens:

As principais vantagens dos reatores seqüenciais em batelada são:

- Funcionam como tanque de equalização, durante o período de enchimento;
- O sistema de aeração pode ou não ser ativado, dependendo da vazão do afluente a ser tratado, possibilitando uma programação do sistema para que haja menor consumo de energia;
- Dispensam um sistema de bombeamento para recirculação do lodo;
- Não há perda de biomassa, em caso de choques hidráulicos.

As principais desvantagens dos reatores seqüenciais em batelada são:

- A necessidade de equipamentos como misturadores, válvulas de controle e controladores de tempo e de nível;
- O maior custo com obras civis, em razão de necessitarem um maior volume de reator para tratamento em batelada;

As vantagens e desvantagens do reator seqüencial em batelada deixam claro que, mesmo com algumas desvantagens, ainda por ter um custo operacional baixo é, portanto, bastante vantajoso, também, em termos econômicos.

2.8 Biomassa Imobilizada em Reatores

Os biorreatores que operam sob condições de aeração, de uma forma geral, possibilitam o desenvolvimento de microrganismos aeróbios que, por meio da respiração aeróbia, oxidam as moléculas orgânicas e/ou inorgânicas (VAZOLLER, 1988).

Segundo VON SPERLING (1996), os reatores aeróbios podem ser divididos de acordo com as condições, conforme a microbiota: em crescimento suspenso e crescimento aderido.

Os processos com crescimento suspenso são aqueles em que os microrganismos, responsáveis pela conversão da matéria orgânica ou outros constituintes das águas residuárias a gases e tecido celular, são mantidos em suspensão dentro do líquido, sem qualquer estrutura de sustentação.

Os processos de crescimento aderido são aqueles nos quais os microrganismos estão aderidos a um meio suporte, que pode ser de material sólido natural (pedras, areia, entre outros) ou material artificial (plásticos ou cerâmicas) (VON SPERLING, 1996).

Segundo FERREIRA (2000), em certos sistemas de nitrificação, o crescimento de biomassa pode ser promovido no reator tanto em meios suporte quanto suspensos.

Os organismos nitrificantes secretam um polímero extracelular que facilita sua fixação em um meio suporte. Essa imobilização é bastante importante, pois permite maior tempo de retenção celular e concentração de biomassa ativa no reator. O aumento da biomassa e, conseqüentemente a maior atividade, pode resultar na possibilidade de construção de reatores menores e com grande eficiência (HAGOPIAN & RILEY, 1998).

A imobilização da biomassa favorece a eficiência do processo, pois possibilita situações que permitem um melhor desempenho dos microrganismos, como:

- Maior retenção dos organismos que possuem crescimento lento;
- Melhor retenção de organismos que apresentam baixa velocidade de sedimentação;
- Eliminação da necessidade da fase de sedimentação.

Vários suportes são utilizados para imobilização da biomassa em reatores. Segundo Zaiat *et al.* (1994) citados por DANIEL (2005), cubos de espuma de poliuretano têm sido utilizados como suporte para imobilização de microrganismos em reatores em escala de bancada na degradação de poluentes. As espumas plásticas utilizadas no crescimento aderido permitem às bactérias aderir tanto na superfície quanto no interior do meio suporte. Embora os resultados com materiais-suporte sejam bastante bons, a longo prazo, ainda há a possibilidade de degradação deste material.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Origem do Efluente

O efluente utilizado neste experimento foi coletado em abatedouro de peixes, localizado no município de Toledo - PR, que possui capacidade média de abate de 8 toneladas.dia⁻¹. Segundo dados da empresa, cada quilo de tilápia processada produz em média 370 g de filé (produto principal da indústria), 76 g de petiscos (subprodutos) e 554 g de resíduos que incluem vísceras, pele e carcaça, que são encaminhados a uma indústria farinheira. No processo, são consumidos de 6 a 8 L de água por quilo de tilápia abatida, gerando, atualmente, cerca de 56.000 L de água por dia.

O sistema de tratamento de águas residuárias geradas no processamento peixes é composto por gradeamento para retenção de sólidos grosseiros, caixas teladas para retenção parcial de óleos e graxas, lagoa anaeróbia com volume útil de 464 m³ e tempo médio de detenção hidráulica de 8,3 dias e duas lagoas facultativas (Figura 1). Na época deste estudo o sistema estava implantado somente até a lagoa anaeróbia.

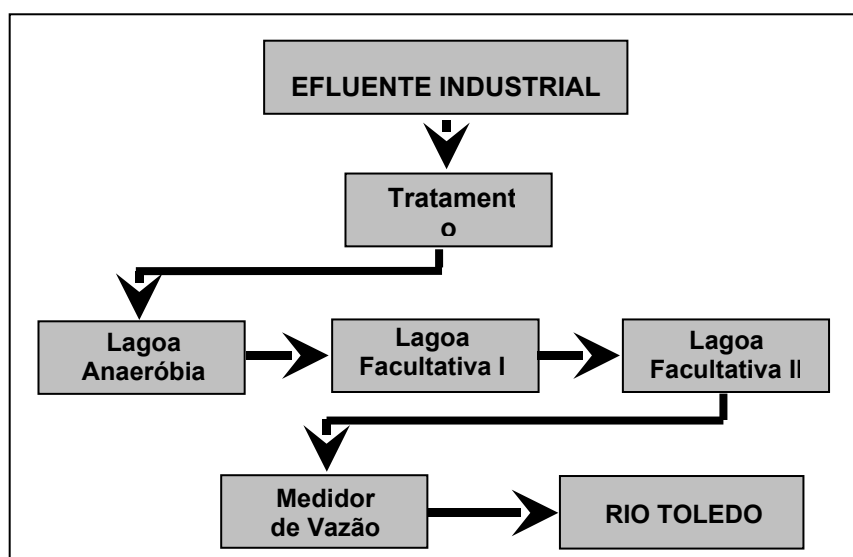


Figura 1 - Fluxograma do sistema de tratamento.

As coletas do efluente foram realizadas no ponto de saída da lagoa anaeróbia, quando já havia ocorrido o consumo da matéria orgânica, ou seja, a diminuição da DQO e a transformação do nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal. Para que fosse utilizado um efluente homogêneo, eram coletados em média 20 L, os quais eram dispostos em um mesmo recipiente e deste era feita a caracterização para utilização nos testes de nitrificação.

3.2 Instalações Experimentais

O experimento foi realizado no laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *campus* de Cascavel, utilizando-se um reator aeróbio, contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano e operado em batelada, conforme Figura 2.

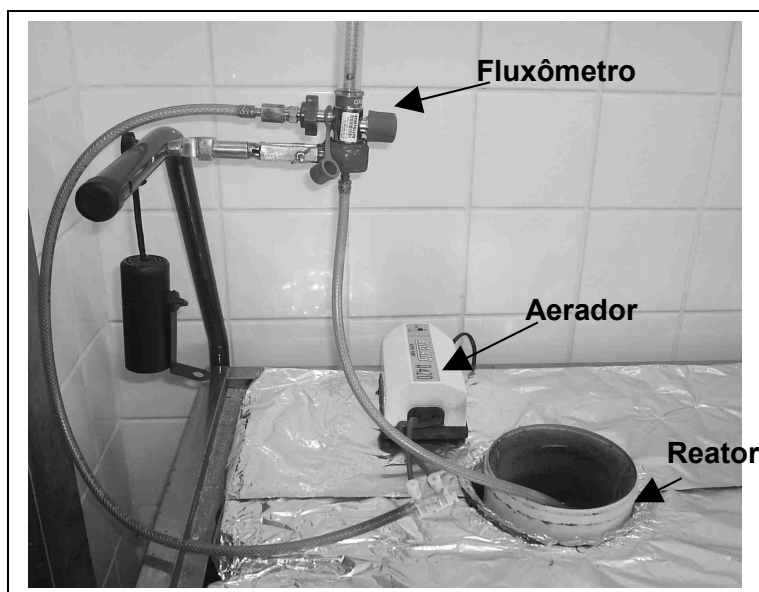


Figura 2 - Detalhe das instalações experimentais.

O reator foi construído em PVC (*Poli cloreto de vinila*) com diâmetro de 150 mm e 200 mm de altura, resultando em volume útil de 2,5 L.

Internamente, o reator foi revestido com uma manta de espuma de poliuretano (1 cm de espessura), servindo como meio suporte para o desenvolvimento da biomassa nitrificante.

Foi utilizado um cesto suspenso com 5 cubos de espuma de poliuretano e medidas de 3 x 3 x 1 cm, contendo no total 45 cm³ de volume, visando determinar a capacidade de imobilização dos microrganismos. Os cubos foram colocados no reator no início e retirados ao final de cada batelada. Foram então lavados e, com a água da lavagem, foi determinada a massa de sólidos voláteis em mg.cm³.

A aeração do reator foi feita com o auxílio de aeradores de aquário Big-Air, modelo A-420, acoplados a um fluxômetro, para o controle da vazão de ar, permitindo ajuste na faixa de 1 a 3 L.min⁻¹. O ar era encaminhado até o reator por uma mangueira de silicone, com pedra porosa na extremidade.

O líquido, ao fim de cada batelada, era removido por meio de um sifão e realimentado de forma manual, direto dos galões em que o efluente estava acondicionado.

3.3 Etapas Experimentais

Os experimentos foram conduzidos em três etapas experimentais: a primeira consistiu na pré-operação do sistema, em seguida foram executados os ensaios de nitrificação e, por último, verificou-se a transferência de oxigênio do ar para o líquido.

3.3.1 Pré-operação do sistema

O reator permaneceu em fase de adaptação por um período de, aproximadamente, 120 dias antes dos ensaios de nitrificação serem iniciados. Neste período, foi monitorada a conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato, com variação dos tempos de ciclo de 24 h a 60 h. Nesta fase, o reator foi

alimentado uma vez por semana durante 60 dias e duas vezes por semana pelo tempo restante. Ao final de cada batelada, foi estimada a eficiência de conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato pela determinação das concentrações de nitrogênio amoniacal, nitrato e nitrito.

Esta fase de adaptação visou encontrar o ponto de *Start* do reator (fase estacionária do crescimento microbiano), que é a situação de pleno funcionamento, de forma homogênea, caracterizada por uma situação de eficiência de nitrificação de, aproximadamente, 50%.

Após o período de adaptação do reator, foi determinado também o tempo de duração das bateladas a serem utilizadas nos ensaios de nitrificação. Para isso, foram feitos vários testes com durações longas, de até 48 horas, sendo analisados alguns parâmetros, como nitrogênio amoniacal e nitrato, para se obter um tempo em que o nitrogênio amoniacal fosse total ou quase totalmente consumido.

3.3.2 Delineamento experimental da nitrificação

Nesta etapa, buscou-se avaliar a influência da concentração inicial de nitrogênio amoniacal e da vazão de ar no processo de nitrificação.

Foi utilizado o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para avaliar a influência das variáveis em uma superfície de resposta, conforme metodologia apresentada por BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS (1996). Os testes estatísticos foram realizados pelo programa estatístico *Statistic 7.0*.

Utilizou-se um planejamento formado por 2 fatores em níveis “+1 e -1” combinados, resultando em 4 ensaios; 3 pontos centrais “0”, resultando em 3 ensaios; e 2 pontos axiais “+1,414 e -1,414” combinados com o ponto central “0”, resultando em mais 4 ensaios; totalizando 11 ensaios.

As variáveis independentes deste delineamento foram os fatores vazão de ar e concentração de nitrogênio amoniacal.

O fator vazão de ar (Q_{ar}) foi determinado a partir de experimentos realizados por ZENATTI (2007), nos quais, para testes realizados com vazões de ar de $6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, foram verificadas diferenças significativas no

desempenho do processo. Assim, para buscar menor gasto de energia para a aeração, foram estipuladas vazões de ar na faixa de 3 L.min⁻¹ e 1 L.min⁻¹.

Para a variável concentração inicial de nitrogênio amoniacal, foi determinado o nível mais alto de concentração de entrada do reator como sendo de 100 mgN.L⁻¹ de amônia e o nível mais baixo de 40 mgN.L⁻¹. Para alcançar esses valores de concentração de nitrogênio amoniacal, o efluente foi, em alguns casos, diluído, completando-se o volume do reator com água e, em outros casos, concentrado, com adição de cloreto de amônia. As concentrações de DQO e alcalinidade também foram controladas por meio de diluição do efluente ou adição de CaCO₃, respectivamente, de forma que todas as bateladas obtiveram relação C/N menor do que 3 e alcalinidade maior do que 7,14 mgCaCO₃.L⁻¹. Estas concentrações foram sugeridas por ABREU (1994) e METCALF & EDDY (1991).

O delineamento e seus valores reais são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Delineamento experimental e valores reais

Planejamento	-1,414	-1	0	+1	+1,414
Qar (L.min ⁻¹)	1	1,3	2	2,7	3
N Amoniacal (mgN.L ⁻¹)	40	48,8	70	91,2	100

Na Tabela 2 são apresentadas as combinações dos ensaios realizados.

Tabela 2 - Delineamento composto central rotacional

Ensaio	Concentração de N Amoniacal	Vazão de ar
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	-1,414	0
9	1,414	0
10	0	-1,414
11	0	1,414

O experimento foi conduzido de forma aleatória e casualizada, mantendo-se similares as condições em todos os testes. Assim, fatores como temperatura ambiente, volume inicial do reator, pH inicial e alcalinidade inicial foram monitorados pela medição dos parâmetros na entrada e saída de cada batelada.

3.3.3 Descrição dos ensaios de reaeração

Para otimizar o processo de aeração, foram realizados ensaios, visando estimar o coeficiente global de transferência de oxigênio (K_{La}), com vazão de ar de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, testando-se diferentes configurações do sistema de aeração no meio líquido, com a instalação de um, dois, três e quatro difusores (pedras porosas).

Os ensaios foram realizados em água limpa do sistema público de abastecimento e em água residuária proveniente do abatedouro de peixes.

No primeiro caso, foi adicionado, inicialmente, sulfito de sódio para remoção do oxigênio da fase líquida, até ser registrada a concentração próxima de $0,30 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Em seguida, foi injetada vazão de ar constante de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar, acompanhando-se e registrando-se a elevação da concentração de oxigênio dissolvido por um período aproximado de 30 minutos.

Para a água residuária, o efluente foi deixado em repouso até que apresentasse concentração de OD entre 3 e $3,5 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Foi então injetada a mesma vazão de ar constante, acompanhando-se a elevação da concentração de oxigênio dissolvido até a estabilização.

A medição da variação do oxigênio dissolvido nos reatores foi realizada com medidor de oxigênio dissolvido, marca Digimed - modelo DM.4, conectado a um computador, permitindo a aquisição *on-line* dos dados de concentração de OD com intervalos de dez segundos. A agitação no meio líquido, para garantir a homogeneidade da concentração de OD, foi feita por meio de um chapa de agitação magnética.

A Equação teórica (3) calcula o valor do coeficiente volumétrico global de transferência de massa K_{La} obtido pelo ajuste dos dados experimentais.

$$C = C^{\infty} - (C^{\infty} - C_0) \cdot e^{-K_L a \cdot (t - t_0)} \quad (3)$$

Em que:

C^{∞} = concentração de equilíbrio do oxigênio no meio líquido;

t_0 = tempo;

C_0 = concentração em que se reinicia a aeração.

Os ajustes dos dados experimentais pelo modelo teórico foram feitos utilizando-se o *software Microcal Origin 6.0*.

Para cada valor de $K_L a$, foram avaliadas as taxas de transferência de oxigênio, dadas pela Equação 4, apresentada por VON SPERLING (1997):

$$TTO = \frac{K_L a \cdot C_s \cdot V}{1000} \quad (4)$$

Em que:

TTO = taxa de transferência de oxigênio ($\text{kgO}_2 \cdot \text{h}^{-1}$);

C_s = concentração de saturação do oxigênio dissolvido a 20°C , nas condições do teste, ($8,4 \text{ gO}_2 \cdot \text{m}^{-3}$);

V = volume do reator de teste (m^3).

A eficiência de oxigenação (EO) foi estimada pela Equação 5:

$$EA = \frac{TTO}{\text{Potência aplicada}} \quad (5)$$

A potência aplicada, para sistemas de aeração com ar difuso, pode ser obtida pela Equação 6, apresentada por VON SPERLING (1997):

$$P = \frac{Q_{AR} \rho_L \cdot g \cdot H}{\eta} \quad (6)$$

Em que:

Q_{ar} = vazão de ar ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$);

ρ_L = densidade da água a 20°C (kg.m⁻³);

g = aceleração da gravidade (m.s⁻²);

H = profundidade de imersão dos difusores e perda de carga (m);

η = é a eficiência do sistema, adotada como 0,5.

A densidade de potência, importante parâmetro para verificação das condições de mistura do meio líquido, foi estimada dividindo-se a potência aplicada pelo volume do reator.

3.4 Parâmetros Analisados

Na entrada e saída da lagoa, assim como no início e no final de cada uma das 11 bateladas, foram analisados diversos parâmetros, seguindo as metodologias apresentadas na Tabela 3, sendo que todas as análises foram realizadas em duplicata.

Tabela 3 - Parâmetros analisados durante os ensaios

Parâmetro	Método	Fonte
Nitrogênio Total	Espectrofotométrico	APHA (1998)
Nitrogênio Amoniacal	Espectrofotométrico	APHA (1998)
Nitrito	Espectrofotométrico	HACH (Kit p/ DR2000®)
Nitrato	Espectrofotométrico	HACH (Kit p/ DR2000®)
DQO	Espectrofotométrico	APHA (1998)
OD	Potenciométrico	APHA (1998)
pH	Potenciométrico	APHA (1998)
Alcalinidade	Titulométrico	APHA (1998)
Sólidos Voláteis	Espectrofotométrico	APHA (1998)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Procedimentos Iniciais

4.1.1 Caracterização do efluente

As análises do efluente mostraram variação nas concentrações de nitrogênio amoniacal, nitrogênio total e DQO na entrada e saída da lagoa anaeróbia, o que ocorreu, possivelmente, devido à variação nas atividades da empresa. Nos momentos de abate de peixe, o efluente de entrada da lagoa ficava mais concentrado, e quanto mais peixe processado pela empresa maior o volume de efluente. Da mesma forma, as condições climáticas podem ter interferido, pois nos períodos de chuva intensa pode haver diluição do efluente. Para amenizar esses problemas, foi estipulado um dia da semana (quarta-feira) e um horário fixo (entre as 14 e 15 horas) para a coleta do efluente.

O efluente coletado sempre no mesmo dia e horário apresentou características mais similares, com concentrações de DQO e nitrogênio amoniacal mais semelhantes, de uma coleta para outra. As médias das concentrações encontradas são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Caracterização da água residuária utilizada para pré-operação do sistema

Parâmetro	Afluente da lagoa	Efluente da lagoa
NTK (mg N.L ⁻¹)	90	85
Nitrogênio amoniacal (mg N.L ⁻¹)	2	80
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	1100	300
Nitrito (mg N.L ⁻¹)	0	0
Nitrato (mg N.L ⁻¹)	0	0
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	*	400
pH	*	8

Nota: * = Parâmetros não determinados.

4.1.2 Pré-operação do sistema

No início do processo de adaptação da biomassa foi utilizado o próprio efluente como fonte de microrganismos. Para que estes proliferassem, as amostras de efluente foram trazidas e despejadas imediatamente no reator, onde se esperava que as bactérias nitrificantes fossem se multiplicando, devido às condições de alta concentração de nitrogênio amoniacal.

O reator foi alimentado uma vez por semana, durante 2 meses (janeiro e fevereiro de 2007), e depois duas vezes por semana durante 2 meses (março e abril de 2007). A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos nos primeiros testes de adaptação do reator.

Tabela 5 - Dados dos testes no reator no mês de abril

Ensaio	Período do ciclo (h)	N Amoniacal (mgN.L ⁻¹)	Nitrato (mgN.L ⁻¹)	Nitrito (mgN.L ⁻¹)
B.1	Início	80	0	0
	24 h	48	7,5	0
B.2	Início	83	0	0
	24 h	52	8,1	0
B.3	Início	77	0	0
	6 h	75	0,3	0
	12 h	65	0,8	0
	24 h	58	3,8	0
B.4	Início	75	0	0
	12 h	52	0,8	0
	24 h	44	1,7	0
	36 h	22	2,4	0
	48 h	19	1,7	0
	60 h	18	1,5	0

Nota: B = batelada.

Verifica-se na Tabela 5 que houve redução de NH₄, porém pouca geração de nitrato e nenhum aparecimento de nitrito. Pode ter ocorrido a desnitrificação nesta etapa devido à presença de DQO ou, ainda, à utilização do nitrogênio por parte dos microrganismos na atividade metabólica, no processo de adaptação ao meio e reprodução.

Foram então feitos novos testes com mais parâmetros, buscando melhores condições para a nitrificação.

Observou-se que a relação C/N, que deveria estar abaixo de 3 (METCALF & EDDY, 1991), estava acima, variando em torno de 4 e 5. Foram então realizados outros testes, após um período de adaptação de 2 semanas, em uma condição em que a relação C/N fosse menor que 3.

Os testes realizados mostraram-se mais uma vez insatisfatórios em relação à formação de nitrato, como pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6 - Dados dos testes no reator no mês de maio

Ensaio	Período do ciclo	N Amoniacal (mgN.L ⁻¹)	Nitrato (mgN.L ⁻¹)	Nitrito (mgN.L ⁻¹)
B.5	Entrada	80	0,0	0
	24 h	30	2,2	0
B.6	Entrada	82	0,0	0
	24 h	40	4,1	0
B.7	Entrada	90	0,0	0
	24 h	54	5,5	0
B.8	Entrada	78	0,0	0
	12 h	66	5,0	0
	24 h	45	15,0	0
	36 h	45	10,0	0
	48 h	42	10,0	0

Nota: B = batelada.

Mais uma vez constatou-se que, mesmo com relação C/N menor que 3, as concentrações de nitrato encontradas subiram, mas ainda não foram satisfatórias. Outro fator importante que pode afetar o processo de nitrificação é a concentração de alcalinidade, que foi monitorada e controlada com a adição de CaCO₃. Os resultados obtidos com a adição de CaCO₃ são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Dados dos testes no reator no mês de julho

Ensaio	Período do ciclo	N Amoniacal (mgN.L ⁻¹)	Nitrato (mgN.L ⁻¹)	Nitrito (mgN.L ⁻¹)
B.9	Entrada	85	0	0
	12 h	75	5	0
	18 h	67	12	0
	24 h	58	17	0
	36 h	45	19	0
B.10	Entrada	75	0	0
	12 h	55	8	0
	18 h	52	10	0
	24 h	40	30	1,5
	36 h	30	28	1,5
B.11	Entrada	90	0	0
	36 h	45	38	2

Como foi verificado, houve consumo de, aproximadamente, 50% de nitrogênio amoniacal e de conversão a nitrato de, aproximadamente, 40%. Embora os valores obtidos já pudessem ser considerados aceitáveis, a conversão a nitrato não aumentou. Foi possível perceber que a temperatura ainda não atendia ao ideal previsto em literatura da área, para o processo de nitrificação, pois estava muito abaixo do recomendado. FERREIRA (2000) sugeriu a nitrificação em temperaturas de 28° a 36°C. Para HENZE *et al.* (1997), a faixa de temperatura em que a nitrificação pode ocorrer varia de 5° a 50°C, sendo que a temperatura ótima também está entre 28° a 36°C.

A temperatura ambiente foi monitorada durante o período de adaptação da biomassa. No início, a temperatura variou em torno dos 18°C, durante os meses de abril e maio, com variações de 13 a 22°C. Nos meses de junho, julho e agosto, mais uma vez, as temperaturas se mantiveram mais baixas, em torno de 15°C, com quedas bruscas para 7°C. Nos meses de outubro e novembro as temperaturas mantiveram-se mais estáveis, em torno dos 21°C, com apenas alguns dias com temperaturas mais baixas. Foi observado que, nos dias de temperaturas mais altas, houve aumento da concentração de nitrato nas bateladas analisadas. Devido a esta mudança de temperatura, o experimento só teve início no mês de novembro, quando a temperatura média se manteve em torno de 21°C.

4.1.3 Determinação do tempo dos ciclos

A partir dos resultados obtidos, foram estabelecidas as melhores condições de relação C/N, de alcalinidade e em época de temperatura mais alta e constante (final de outubro e início de novembro).

A Tabela 8 apresenta os resultados das bateladas-teste realizadas para monitoramento da nitrificação ao longo do tempo.

Tabela 8 - Monitoramento da nitrificação em função do tempo*

Tempo (h)	N Amoniacal (mgN.L ⁻¹)	Nitrato (mgN.L ⁻¹)	Nitrito (mgN.L ⁻¹)
0	80	0	0
12	67	5	0
16	42	7	0
20	25	12	1,2
24	4	10	2
28	0	9	0
32	0	6	0
36	0	2	0
40	0	0	0
44	0	0	0
48	0	0	0

Nota: * - Foi utilizado efluente saído da lagoa anaeróbia da empresa de abate, sem diluição alguma para este teste.

Foi determinado o tempo de 24 horas para as bateladas a serem testadas nos ensaios de nitrificação, porque o teor de N amoniacal, encontrado em todos os testes, apresentou-se abaixo de 20 mgN.L⁻¹, que é a concentração máxima permitida para lançamento de efluentes em corpos de água Classe 2, de acordo com a Resolução nº 357/2005 do CONAMA (MME, 2007).

4.2 Eficiência do Processo de Nitrificação

4.2.1 Porcentagem de conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato

A Tabela 9 apresenta o delineamento utilizado, com os níveis de cada fator testado e a resposta obtida no decorrer dos ensaios.

Tabela 9 - Delineamento e resultados de conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato

DCCR		Fatores		Variável Resposta
Concentração de N Amoniacal	Vazão de ar	Concentração de N Amoniacal (mgN.L ⁻¹)	Vazão de ar (L.min ⁻¹)	Conversão a Nitrato (%)
-1	-1	48,8	1,3	57,3
1	-1	91,2	1,3	72,0
-1	1	48,8	2,7	53,4
1	1	91,2	2,7	68,9
0	0	70,0	2,0	85,8
0	0	70,0	2,0	85,0
0	0	70,0	2,0	86,0
1,414	0	100,0	2,0	58,0
-1,414	0	40,0	2,0	60,5
0	-1,414	70,0	1,0	80,3
0	1,414	70,0	3,0	65,0

A partir destes resultados, foram geradas as seguintes análises estatísticas: tabela de efeitos (Tabela 10), ANOVA (Tabela 11), gráfico de Pareto (Figura 3), gráfico de resíduos e gráfico de normalidade (Figuras 4 A e B) e gráfico de curvas de nível (Figura 5).

Na Tabela 10, os valores em *itálico* indicam os efeitos significativos no intervalo de confiança de 95%, em que o p-valor é menor que 0,05.

Tabela 10 - Tabela de efeitos para a variável resposta porcentagem de conversão a nitrato

	Efeito	Erro padrão do Efeito	t de Student (5%)	p-valor	Coefficiente do modelo	Erro do Coeficiente
Média	85,6197	3,539775	24,18788	0,000002	85,6197	3,539775
(1) Q ar (L)	-7,1464	4,335649	-1,64830	0,160207	-3,5732	2,167824
	-14,484					
Q ar (Q)	9	5,161119	-2,80654	0,037702	-7,2424	2,580560
(2) [] Amon(L)	6,6733	4,335649	1,53916	0,184386	3,3366	2,167824
	-27,881					
[] Amon(Q)	8	5,161119	-5,40228	0,002937	-13,9409	2,580560
1L by 2L	0,4179	6,131071	0,06817	0,948296	0,2090	3,065535

Notas: R² = 87,77%

*(L) – linear; (Q) – quadrático.

A partir dos dados da Tabela 10, obteve-se a Equação 7 para o modelo:

$$\text{Conversão a Nitrato} = 85,6197 - 7,2424 (Q ar)^2 - 13,9409 ([] Amon)^2 \quad (7)$$

Ainda com base na Tabela 10, verifica-se que a diminuição da concentração de amônia aumenta a formação de nitrato, e que a diminuição da vazão de ar também influenciou significativamente a formação de nitrato. A influência da amônia já era esperada, por ser a mesma biota em todos os ensaios, assim, quanto menos amônia se coloca à disposição destes microrganismos, mais rápido eles consumirão este nutriente, convertendo-o a nitrato.

A influência da vazão de ar no processo, de forma que a diminuição da vazão aumentasse a eficiência da nitrificação, não era esperada de forma significativa.

Segundo FERREIRA (2000), valores de oxigênio na ordem de 4 mg.L⁻¹ são ideais para o processo de nitrificação, porém somente valores abaixo de 2,5 mg.L⁻¹ interfeririam no processo, de acordo com SURAMPALLI *et al.* (1997).

Foi observada, entretanto, uma tendência de que valores mais baixos aumentem a eficiência da nitrificação, considerando-se que os valores neste experimento variaram em média entre 6,5 mgOD.L⁻¹ (com a menor vazão) e 8,5 mgOD.L⁻¹ (com a maior vazão), aproximadamente.

Tabela 11 - ANOVA - Porcentagem de conversão a nitrato

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Modelo	1349,483	5	269,8966	7,18
Erro	187,950	5	37,5900	
Total da Soma dos Quadrados	1537,433	10		

Observa-se na Tabela 11 que o F encontrado é de 7,18 e, sendo este menor que o F tabelado (5;5;0,05) que é de 5,05, tem-se que o modelo estatístico utilizado é válido no intervalo de confiança de 95%, considerando-se a distribuição dos resíduos, conforme se verifica nos gráficos da Figura 4.

O valor de R^2 apresentado permite a utilização deste modelo na determinação da conversão de nitrogênio amoniacal em nitrato, em reator em batelada seqüencial, em função destes fatores. O modelo é passível de ser usado também para estimar valores para a resposta *conversão a nitrato*, a partir das superfícies de respostas.

Porém, o processo descrito é um sistema biológico de tratamento e, sendo assim, aplicá-lo sem controle de todos os outros fatores influentes que envolvem o processo não garante a exatidão do modelo.

Na Figura 3 é apresentado o gráfico de Pareto com a estimativa de efeito, que é determinada pela linha demarcada pelo p-valor ($=0,05$). Os fatores que estão além desta linha apresentam efeito significativo na variável resposta analisada. Na Figura 3 verifica-se o efeito da concentração de amônia e da vazão de ar sobre o processo de nitrificação.

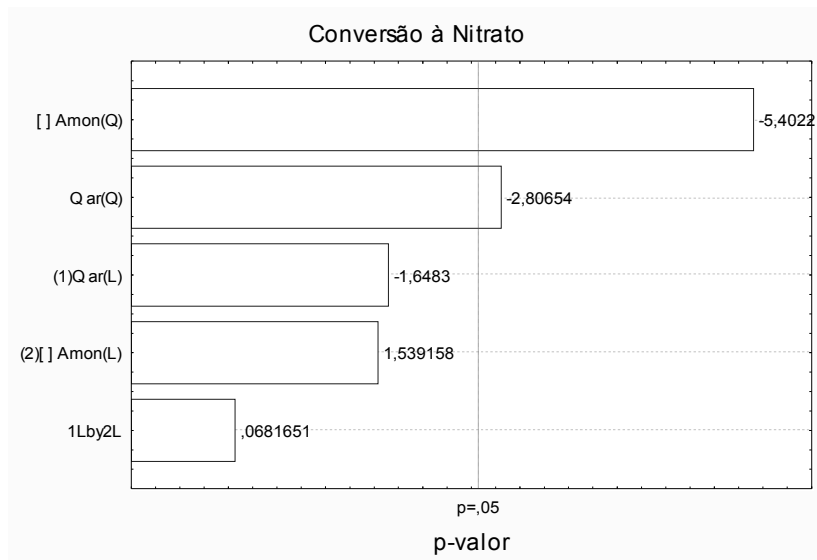


Figura 3 - Gráfico de Pareto - Porcentagem de conversão a nitrato.

A Figura 4 (A) – Gráfico de resíduos e (B) – Gráfico de normalidade apresenta a dispersão dos dados, que se deu de forma aleatória e sem interferência ou sinal de tendência.

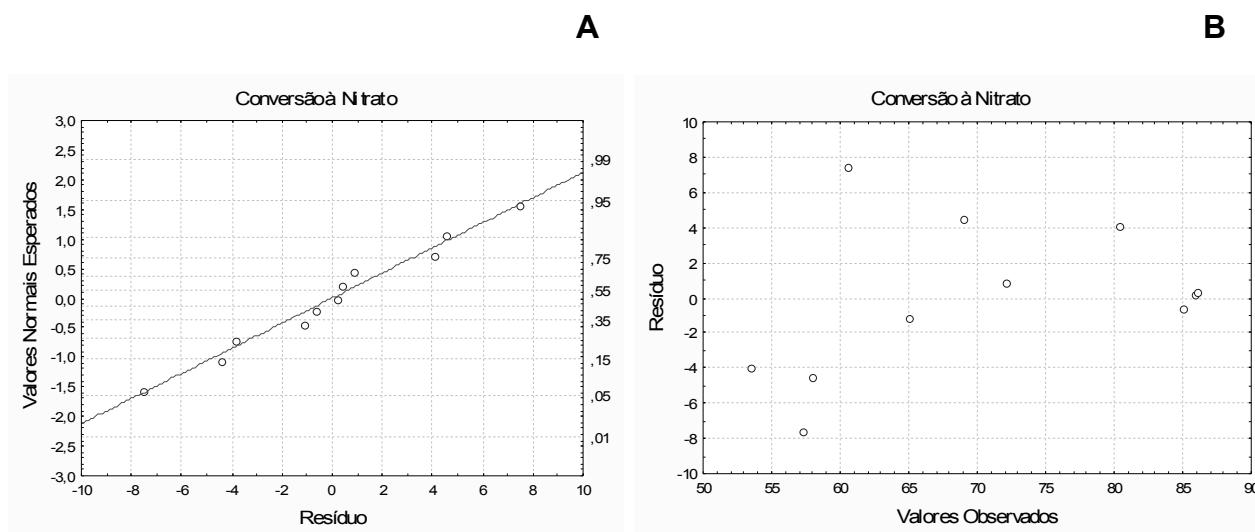


Figura 4 - Gráfico de resíduos (A) e Gráfico de normalidade (B) - Porcentagem de conversão a nitrato.

Na Figura 5 demonstra-se a tendência do processo analisado. O efeito quadrático obtido para os 2 fatores analisados, permite a observação de uma faixa ótima para cada um deles e, com a combinação destas faixas, visualiza-se uma área de otimização do processo.

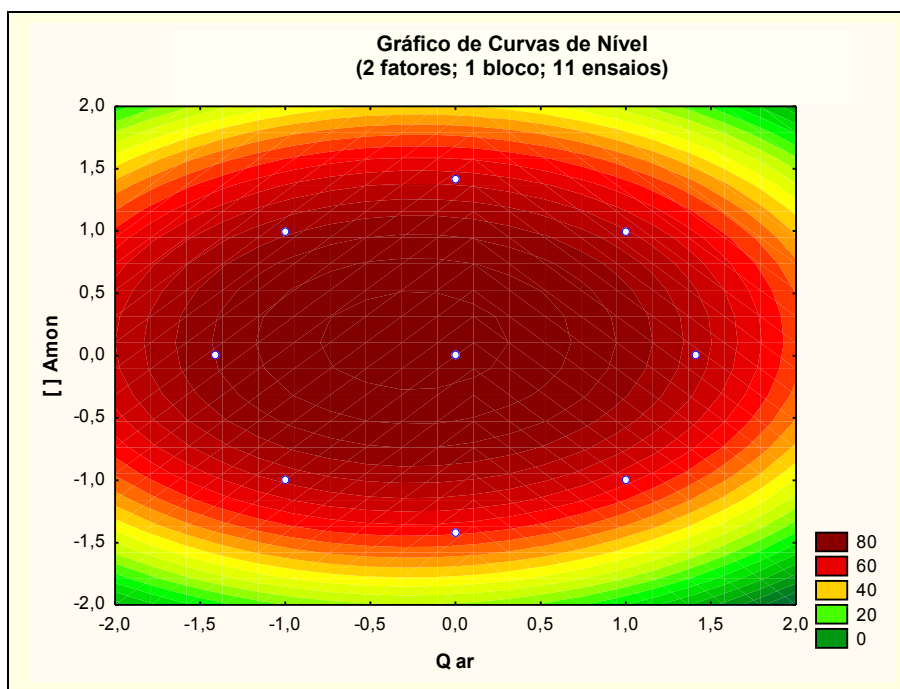


Figura 5 -

Gráfico de curvas de nível -

Como se verifica na Figura 5, entre os fatores analisados, a faixa de combinação que permite uma melhor conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato situa-se entre os pontos -0,2 e 0,5, que representam os valores de 65,7 e 81,2 mgN.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal, e entre os pontos -0,6 e 0,2, que representam os valores de 1,5 e 2,1 L.min⁻¹ de vazão de ar.

Contudo, o ponto testado com maior eficiência de nitrificação foi o da combinação: vazão de ar de 2 L.min⁻¹ e concentração de nitrogênio amoniacal de 70 mgN.L⁻¹. Neste ponto, obteve-se eficiência de 86% de conversão a nitrato, visto que o consumo do nitrogênio amoniacal foi total (100%).

A eficiência de nitrificação observada por ISOLDI *et al.* (2003), em reator aeróbio para tratamento de água residuária de industrialização de arroz, foi de 55% de conversão a nitrato, com consumo de nitrogênio amoniacal de 75%.

ZENATTI (2007) testou um reator aeróbio no tratamento de efluente de abatedouro de peixes e obteve conversão de 57%, com consumo de nitrogênio amoniacal de 85%, enquanto testava tempos de detenção hidráulica de, no máximo, 12 horas.

O fato da eficiência neste trabalho ter sido maior pode ser devido ao aumento do tempo, em relação ao experimento de ZENATTI (2007), e à concentração de oxigênio dissolvido ser maior do que no experimento de ISOLDI *et al.* (2003).

No reator biológico aerado estudado por PEREIRA-RAMIREZ *et al.* (2003) foi utilizado TDH de 20 horas em reator com recirculação de lodo, período em que foi alcançado 90% de nitrificação. Provavelmente, a maior eficiência deva-se à recirculação de lodo e ao controle da idade do lodo que variou de 20 a 23 dias.

4.2.2 Acúmulo de nitrito no processo de nitrificação

A Tabela 12 apresenta o delineamento estatístico utilizado, com os níveis de cada fator testado e a resposta obtida no decorrer dos ensaios.

Tabela 12 - Delineamento e resultados de acúmulo de nitrito

DCCR		Fatores		Variável Resposta
Concentração de N Amoniacal	Vazão de ar	Concentração de N Amoniacal (mgN.L ⁻¹)	Vazão de ar (L.min ⁻¹)	Porcentagem de Acúmulo de Nitrito (%)
-1	-1	48,8	1,3	8,2
1	-1	91,2	1,3	16,0
-1	1	48,8	2,7	8,2
1	1	91,2	2,7	15,0
0	0	70	2	12,6
0	0	70	2	18,0
0	0	70	2	18,0
1,414	0	100	2	35,7
-1,414	0	40	2	5,0
0	-1,414	70	1	15,0
0	1,414	70	3	9,0

A partir dos resultados observados no experimento foram geradas as análises estatísticas: Tabela de efeitos (Tabela 13) e ANOVA (Tabela 14).

Tabela 13 - Tabela de efeitos para a variável resposta acúmulo de nitrito

	Efeito	Erro padrão do Efeito	t de Student (5%)	p-valor	Coefficiente do modelo	Erro do Coeficiente
<i>Média</i>	16,20082	3,209153	5,04832	0,003939	16,20082	3,209153
(1) Q ar(L)	-2,61482	3,930690	-0,66523	0,535354	-1,30741	1,965345
Q ar(Q)	-6,23883	4,679059	-1,33335	0,239934	-3,11941	2,339530
(2) [] Amon(L)	14,76070	3,930690	3,75525	0,013222	7,38035	1,965345
[] Amon(Q)	2,11370	4,679059	0,45174	0,670380	1,05685	2,339530
1L by 2L	-0,98684	5,558415	-0,17754	0,866052	-0,49342	2,779208

Nota: $R^2=77,4\%$

*(L) – linear; (Q) – quadrático.

Com base na Tabela 13, pode-se observar que o aumento da concentração de amônia aumenta o acúmulo de nitrito e que a vazão de ar não influenciou, significativamente, a formação de nitrito, no intervalo de confiança de 95%.

Tabela 14 - ANOVA - Acúmulo de nitrito

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Modelo	529,3388	5	107,8677	3,491
Erro	154,4799	5	30,89600	
Total da Soma dos Quadrados	683,8187	10		

Na Tabela 14, observa-se que o F encontrado é de 3,49 e, sendo este menor que o F tabelado (5;5;0,05) que é de 5,05, tem-se que o modelo estatístico utilizado não é válido no intervalo de confiança de 95%.

Esses dados tornam perceptível a influência do aumento da concentração de amônia no acúmulo de nitrito.

4.2.3 Crescimento microbiano

O crescimento microbiano foi medido pela capacidade de imobilização dos microrganismos, obtida na análise de sólidos voláteis presentes nos cubos de espuma, colocados dentro do reator em cada batelada. O mesmo delineamento utilizado para a variável resposta % de conversão a nitrato foi

aplicado para esta variável. A Tabela 15 apresenta os dados obtidos para capacidade de imobilização dos microrganismos.

Tabela 15 - Delineamento e resultados de capacidade de imobilização dos microrganismos

DCCR		Fatores		Variável Resposta
Concentração de N Amoniacal	Vazão de ar	Concentração de N Amoniacal (mg.L ⁻¹)	Vazão de ar (L.min ⁻¹)	Capacidade de imobilização dos microrganismos (mgSV.cm ⁻³)
-1	-1	48,8	1,3	15,9
1	-1	91,2	1,3	17,0
-1	1	48,8	2,7	18,3
1	1	91,2	2,7	14,9
0	0	70	2	17,4
0	0	70	2	14,6
0	0	70	2	13,7
1,414	0	100	2	13,8
-1,414	0	40	2	15,3
0	-1,414	70	1	16,4
0	1,414	70	3	14,9

A partir dos resultados observados na Tabela 15, foi feita a análise estatística do efeito destes fatores, cujos dados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Tabela de efeitos para a variável resposta capacidade de imobilização dos microrganismos

	Efeito	Erro padrão do Efeito	t de Student (5%)	p-valor	Coefficiente do modelo	Erro do Coeficiente
Média	15,26265	0,892795	17,09536	0,000013	15,26265	0,892795
(1) Q ar(L)	-0,42903	1,093529	-0,39234	0,710974	-0,21452	0,546764
Q ar(Q)	1,13129	1,301727	0,86907	0,424556	0,56564	0,650864
(2) [] Amon(L)	-1,08395	1,093529	-0,99124	0,367082	-0,54198	0,546764
[] Amon(Q)	0,04096	1,301727	0,03146	0,976118	0,02048	0,650864
1L by 2L	-2,21330	1,546366	-1,43129	0,211761	-1,10665	0,773183

Notas: R²=44,41

*(L) – linear; (Q) – quadrático.

Na Tabela 16, verifica-se que não houve efeito significativo dos fatores avaliados. Constata-se também que o crescimento microbiano não pode ser avaliado pelo modelo matemático obtido deste planejamento, uma vez que o R² baixo (0,44) não permite um ajuste desta resposta aos dois parâmetros estudados.

Devido à complexidade do processo, o crescimento microbiano pode sofrer influência de outros fatores, tais como pH, concentração de outros elementos, temperatura e outros. Porém, em comparação com os outros parâmetros analisados no experimento, não foi verificada qualquer relação paralela.

O que se pôde perceber foi uma constância na aderência ao meio suporte, o que se deu, provavelmente, devido à fase em que se encontrava o reator – fase estacionária, em que os microrganismos se encontram bem adaptados ao efluente e o crescimento está em equilíbrio com a mortalidade.

Essa não variação da aderência dos microrganismos, também, pode significar que a biota estava bem adaptada e que a alteração do efluente não foi grande o suficiente para provocar choque na população biótica existente.

4.3 Monitoramento dos Fatores Influentes

4.3.1 Efeito do nitrogênio amoniacal

A porcentagem máxima de conversão obtida neste experimento foi 86%, obtida com a combinação dos fatores: vazão de ar de $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração de amônia de $70 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$. Esta maior eficiência foi obtida também com variações de nitrogênio amoniacal entre 65 e $81 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$.

Abaixo desta faixa a conversão não foi maior, provavelmente, devido à utilização do nitrogênio pelas bactérias, na manutenção da vida celular. O nitrogênio amoniacal é assimilado, também, em processos metabólicos na síntese celular (BROCK & MADIGAN, 1994; VIEIRA, GAZZINELLI & MARES-GUIA, 1991).

Acima destes valores, observou-se, também, a diminuição na conversão a nitrato e o aumento no acúmulo de nitrito.

4.3.2 Efeito do nitrito

O acúmulo do nitrito está diretamente relacionado com a concentração de nitrato. Quando foi aumentada a concentração de nitrogênio amoniacal, houve aumento da conversão a nitrito e deste a nitrato. O nitrato, segundo pesquisas de HUNIK, MEIJER & TRAMPER (1993), inibe a atividade das *Nitrobacter agilis*, que são bactérias nitrificadoras. Sendo assim, a inibição destas bactérias nitrificadoras provoca um acúmulo do nitrito, seu substrato.

Ainda segundo HUNIK, MEIJER & TRAMPER (1993), essa inibição pode ser inconveniente no tratamento de efluentes concentrados, pois não há um modo de evitar o acúmulo do nitrato na nitrificação, quando separada da desnitrificação.

Além da inibição do próprio substrato, outros fatores podem induzir o acúmulo de nitrito, tais como: baixo pH, baixa concentração de oxigênio dissolvido, baixa temperatura e aumento da carga volumétrica (PHILIPS & VERSTRAETE, 2001).

Neste experimento foram controladas as variáveis que, segundo PHILIPS & VERSTRAETE (2001), poderiam provocar a inibição, assim, o acúmulo de nitrito observado pode ter ocorrido devido à inibição das *Nitrobacter* por seu próprio substrato.

4.3.3 Efeito do oxigênio dissolvido

A vazão de ar pré-determinada e constante tem como objetivo proporcionar um controle indireto da concentração de oxigênio dissolvido.

Foi observado, neste estudo, que a vazão de ar somente teve influência na formação do nitrato e, mesmo assim, a influência foi pequena (p-valor próximo de 0,05). Essa pouca influência se deve ao fato de que as concentrações de oxigênio dissolvido em cada vazão de ar testada foram altas, em relação às reportadas por outros autores.

A faixa de vazão de ar que mostrou influência sobre a nitrificação variou entre 1,5 e 2,1 L.min⁻¹ e a variação dos valores de OD foi de 7,5 a 8,1 mgOD.L⁻¹.

Horan (1990) citado por SOUSA (1996) descreveu o consumo de oxigênio dissolvido de 4,24 mg de OD por mg de nitrogênio amoniacal oxidado pelas células, sendo assim, este deve ser o valor mínimo de OD a ser fornecido para que ocorra o processo de nitrificação. Para METCALF & EDDY (1991), na oxidação de 1 mg de nitrogênio amoniacal o consumo é de 4,57 mg de O₂.

SURAMPALLI *et al.* (1997) citaram que, em seus experimentos, a velocidade máxima de nitrificação alcançada em concentrações de OD foi acima de 2 mgOD.L⁻¹. Já FERREIRA (2000) afirmou que concentrações de 4,0 mgOD.L⁻¹ permitem uma ótima nitrificação desde que exista população adaptada de bactérias nitrificantes.

4.3.4 pH

Segundo METCALF & EDDY (1991), os valores de pH que permitem a manutenção das funções vitais das bactérias nitritadoras e nitradoras são de 7 e 9 e sua redução pode implicar a inibição do processo de nitrificação.

HUNIK, MEIJER & TRAMPER (1993) constataram, ao determinar a cinética de bactérias nitradoras sob valores de pH entre 6,5 e 8,5, que os microrganismos apresentaram menor afinidade com o substrato e maior afinidade com os compostos nitrogenados. Os autores também evidenciaram a diminuição da atividade dos microrganismos, de acordo com a diminuição do pH abaixo desta faixa.

Os valores monitorados de pH durante o experimento mantiveram caráter levemente básico, conforme se verifica na Figura 6.

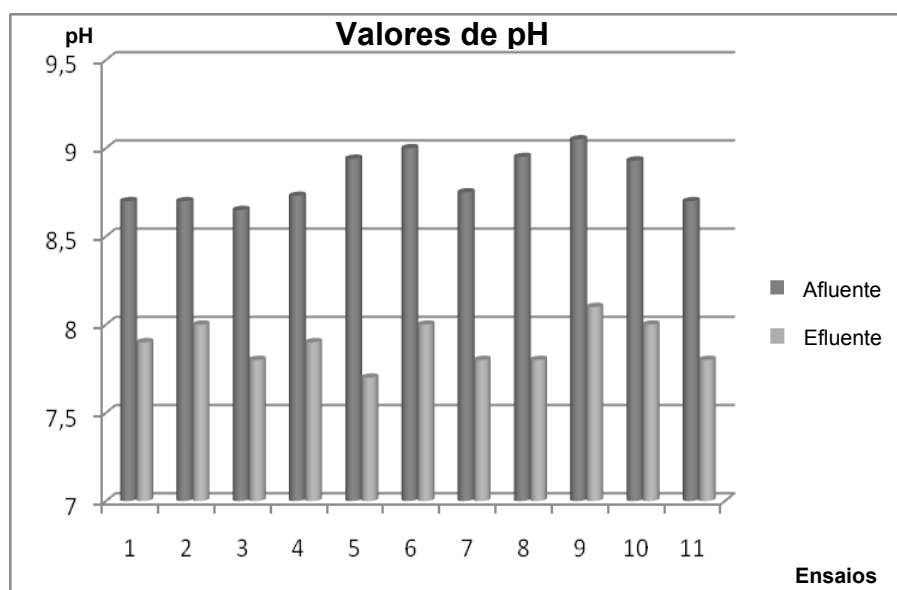


Figura 6 - Valores de pH obtidos nas amostras coletadas na entrada e saída do reator.

O comportamento do pH entre as bateladas se manteve semelhante e houve diminuição média de 0,9 no pH, em todos os ensaios, sem que esta diminuição provocasse qualquer interferência perceptível no processo de nitrificação.

4.3.5 Relação C/N

A relação C/N, conforme METCALF & EDDY (1991), deve ser menor que 3, servindo como fator de seleção natural para os microrganismos. Em um reator cujas condições de sobrevivência microbiológica permitem tanto o sucesso de organismos autótrofos quanto heterótrofos, reduzindo-se a relação C/N a menos de 3, tem-se uma situação não interessante para os organismos heterótrofos e permite a sobrevivência dos autótrofos, característica da maioria dos nitrificantes.

A relação C/N no início das bateladas em teste foi de 2,78, com desvio padrão de 0,05, o que confere caráter homogêneo aos testes.

4.3.6 Alcalinidade

VILLAVERDE *et al.* (2000) observaram, em experimento de nitrificação com filtro biológico em escala de bancada, um consumo de 7,1 mgCaCO₃ por mg de nitrogênio amoniacal oxidado.

Os experimentos de VAN HAANDEL & MARAIS (1999) mostraram um consumo de 100 mg de CaCO₃ por mol de nitrogênio nitrificado (14 mg), ou seja, os autores verificaram um consumo de 7,14 mg de alcalinidade na forma de CaCO₃.

A concentração de alcalinidade, neste estudo, foi estipulada de modo a contemplar todas as referências pesquisadas. Foi ajustada na entrada das bateladas a média de alcalinidade de 10 mgCaCO₃.mgN(amoniaca)⁻¹.

Na saída das bateladas este parâmetro foi novamente analisado e foi possível perceber que a relação alcalinidade por nitrogênio consumido foi de 6,8 mgCaCO₃/mgN em média, conforme se verifica na Tabela 17. O nitrogênio amoniacal foi totalmente consumido em todos os ensaios.

Tabela 17 - Tabela de concentrações de alcalinidade

Concentração de N Amoniacal (mgN.L ⁻¹)	Vazão de ar (L.min ⁻¹)	Alcalinidade Inicial (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Alcalinidade Final (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Relação Alcalinidade /N consumido
48,8	1,3	610	270	6,97
48,8	2,7	655	310	7,07
70	1	600	145	6,50
70	3	625	165	6,57
91,2	1,3	700	115	6,41
91,2	2,7	710	80	6,91
40	2	680	400	7
70	2	645	200	6,36
70	2	645	180	6,64
70	2	660	115	7,79
100	2	700	30	6,70

Apesar de menor do que os valores citados na literatura, o consumo manteve-se constante para todas as combinações testadas, conferindo caráter de fator constante e não interferindo no resultado final do experimento.

4.4 Dinâmica das Formas Nitrogenadas no Processo de Nitrificação

Foi determinado, por meio da análise da conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato, que a maior porcentagem obtida nos experimentos foi com a combinação dos fatores vazão de ar em 2 L.min^{-1} e com concentração de nitrogênio amoniacal de 70 mgN.L^{-1} .

A partir destes dados, foram realizados testes de monitoramento das formas nitrogenadas em função do tempo. Na Figura 7 são apresentadas as médias das repetições z.

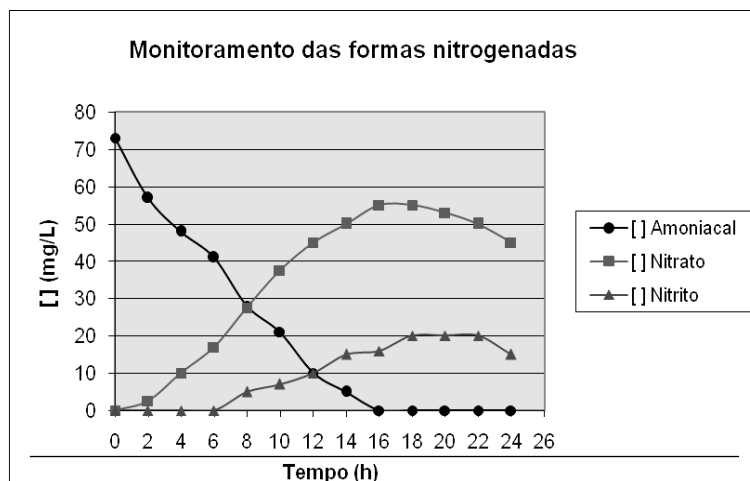


Figura 7 - Dinâmica da nitrificação com tempo de 24 h.

Segundo VICTORIA (1993), o substrato limitante para o crescimento das *nitrosomonas* é a amônia e para as *Nitrobacter* é o nitrito. Como a taxa de crescimento das *Nitrobacter* é muito maior que a das *Nitrosomonas*, para uma grande variedade de condições, a transformação do íon amônio a nitrito é considerada como passo limitante do processo. Assim, a cinética do processo de nitrificação pode também ser descrita pela cinética do crescimento das *Nitrosomonas*.

Na Figura 7, pode-se perceber um decréscimo da concentração de nitrogênio amoniacal e, ao mesmo tempo, a formação de nitrato, porém somente após de 6 horas verifica-se a presença de nitrito.

Isto se deve a característica de instabilidade própria do composto, que só se torna perceptível quando a concentração já é considerada de acúmulo. Esta situação foi verificada durante o monitoramento.

Conforme a concentração de nitrato aumentou a de nitrito tornou-se perceptível. Quando a concentração de nitrato aproximou-se de 20 mgN.L⁻¹, houve o aparecimento da forma nitrito. À medida que a concentração de nitrato aumentava a de nitrito tornava-se mais evidente. Isso pode ter ocorrido devido à diferença na velocidade dos processos ou à característica de toxicidade do nitrito, citada por PIMENTEL (1996), ou à inibição do processo de nitratação provocada pelo aumento do nitrato, conforme indicada por HUNIK, MEIJER & TRAMPER (1993).

De acordo com o monitoramento realizado, nesta condição de otimização do processo de nitrificação, ou seja, com consumo total de nitrogênio amoniacal e máxima conversão a nitrato, o tempo ideal para esta condição é de 16 horas. A partir daí, não houve alteração significativa na concentração dos compostos.

O tempo de detenção hidráulica determinado (16 horas) é maior que os tempos testados por ZENATTI (2007) de, no máximo, 12 horas, também em reator aeróbio, em que a eficiência de conversão foi menor e não houve consumo total de nitrogênio amoniacal.

No reator aerado com recirculação de lodo, utilizado por PEREIRA-RAMIREZ *et al.* (2003), o TDH foi de 20 horas e, também, houve 100% de consumo de nitrogênio amoniacal.

4.5 Ensaio de Reaeração

Com a variação dos valores experimentais da concentração de oxigênio dissolvido pelo tempo, após o início da aeração, foi feito o ajuste da curva da equação 3 para obtenção dos valores de KLa e C_{∞} , em cada condição operacional testada. As Figuras 8 a 15 apresentam esses ajustes.

As Figuras 8 a 11 apresentam as variações temporais da concentração de oxigênio dissolvido (\diamond) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na equação (3) para a vazão de ar de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ em água do sistema público de abastecimento.

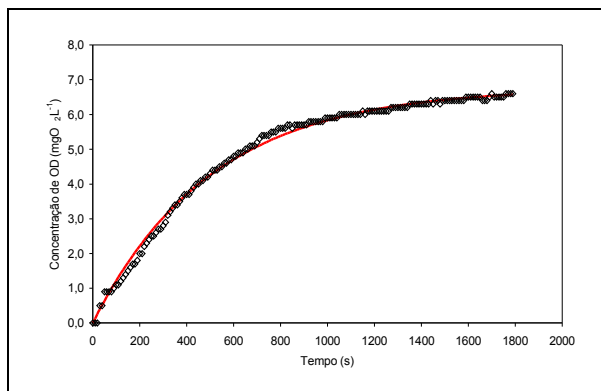


Figura 8 - Distribuição em 1 difusor.

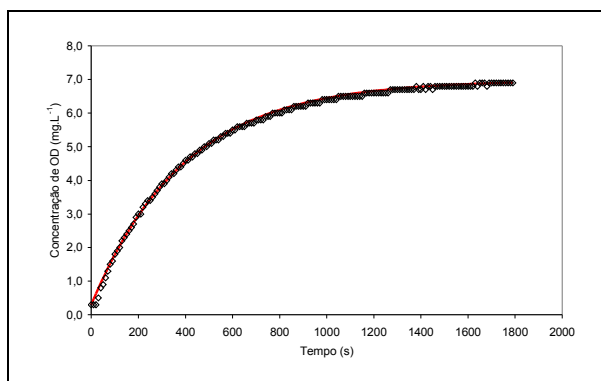


Figura 9 - Distribuição em 2 difusores.

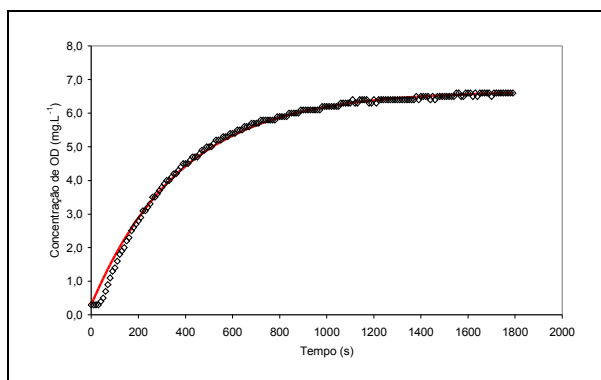


Figura 10 - Distribuição em 3 difusores.

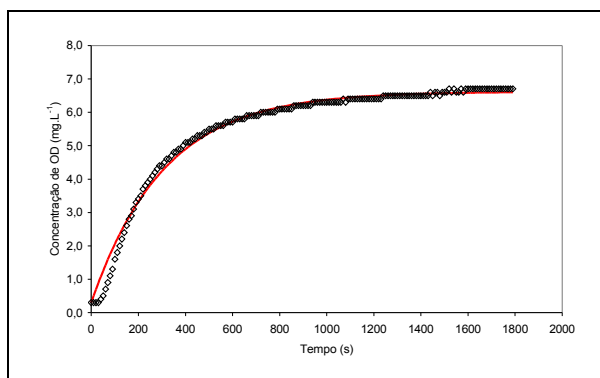


Figura 11 - Distribuição em 4 difusores.

As Figuras 12 a 15 apresentam as variações temporais da concentração de oxigênio dissolvido (\diamond) e curvas de ajuste dos pontos experimentais (—) ao modelo apresentado na equação (3) para a vazão de ar de 1 L.min⁻¹ em efluente.

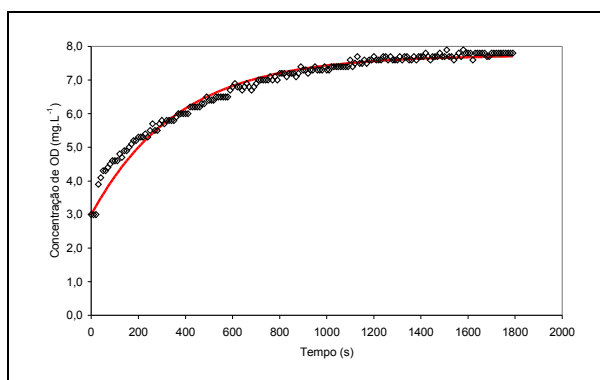


Figura 12 - Distribuição em 1 difusor.

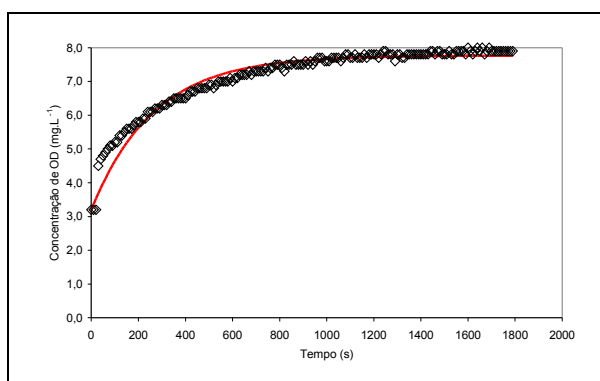


Figura 13 - Distribuição em 2 difusores.

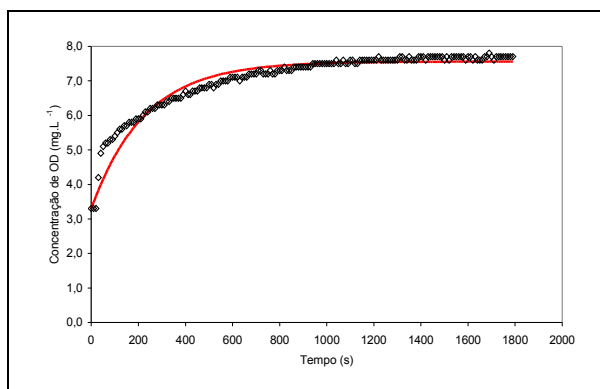


Figura 14 - Distribuição em 3 difusores.

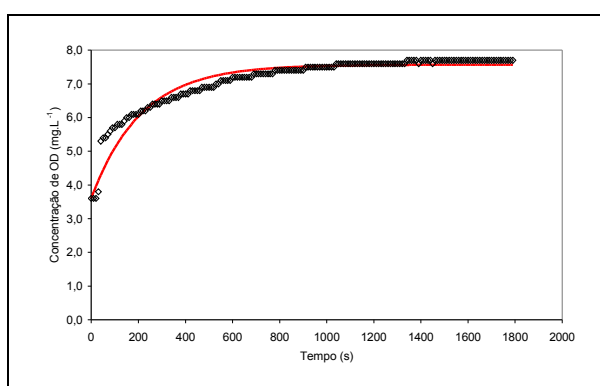


Figura 15 - Distribuição em 4 difusores.

Na Tabela 18 são apresentados os principais resultados dos ajustes.

Tabela 18 - Parâmetros de ajuste à curva experimental teórica equação (3)

Meio	Nº de difusores	C^∞ ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	C_0 ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	K_{La} (s^{-1})	R^2
Água	1	$6,77\pm 0,02$	$0,00\pm 0,00$	$0,00198\pm 0,00002$	0,99571
	2	$6,93\pm 0,01$	$0,30\pm 0,00$	$0,00253\pm 0,00001$	0,99892
	3	$6,66\pm 0,02$	$0,30\pm 0,00$	$0,00261\pm 0,00003$	0,99469
	4	$6,62\pm 0,02$	$0,30\pm 0,00$	$0,00325\pm 0,00005$	0,98834
Efluente	1	$7,74\pm 0,02$	$3,00\pm 0,00$	$0,00274\pm 0,00005$	0,97284
	2	$7,77\pm 0,02$	$3,20\pm 0,00$	$0,00379\pm 0,00009$	0,94936
	3	$7,56\pm 0,02$	$3,30\pm 0,00$	$0,00444\pm 0,00012$	0,93156
	4	$7,57\pm 0,02$	$3,60\pm 0,00$	$0,00473\pm 0,00015$	0,91717

Observa-se na Tabela 18 que, tanto as concentrações finais de oxigênio dissolvido quanto os valores de K_{La} para o efluente, foram superiores

ao da água limpa. Em certa medida, os valores de C_o para os dois meios, foram diferentes, influenciando nos resultados finais. Entretanto, no entendimento de ECKENFELDER (1989), os surfactantes são facilmente absorvidos na interface ar-líquido, resultando na redução da tensão superficial e, conseqüentemente, no diâmetro da bolha de ar, o que provoca aumento relativo na área interfacial. Por outro lado, as moléculas depositadas na interface, promovem uma redução no coeficiente de transferência de massa (K_L), devido ao aumento da resistência à transferência. Em alguns casos, o incremento na área "a" poderá exceder a redução no K_L e o efeito global será o aumento do valor do coeficiente global, acima do verificado para a água limpa.

Segundo VON SPERLING (1997), os diâmetros considerados na caracterização do tipo de aeração por ar difuso são: bolha fina, com diâmetro inferior a 3 mm; bolha média, com diâmetro entre 3 e 6 mm; bolha grossa, com diâmetro superior a 6 mm. Segundo o autor, em geral, quanto menor o tamanho da bolha de ar, maior a área superficial disponível para a transferência de gases e, conseqüentemente, maior a eficiência de oxigenação.

GEBARA *et al.* (1999) estudaram a transferência de oxigênio em reatores com altura de 6 m e 12 m, diâmetro de 200 mm e vazões de ar que variaram entre 400 L.h⁻¹ e 3.000 L.h⁻¹. Os valores de $K_L a$ variaram de 0,0016s⁻¹(5,8h⁻¹) a 0,0116s⁻¹(41,8h⁻¹).

Neste experimento os valores de $K_L a$ se mantiveram entre os extremos conseguidos por GEBARA *et al.*(1999), variando entre 0,00274s⁻¹ e 0,00473s⁻¹. Estes valores intermediários demonstram o bom $K_L a$ obtido no reator que possui tamanho bem menor que o testado pelos autores.

Na Tabela 19 são apresentados os resultados estimados para a taxa de transferência de oxigênio e a eficiência de aeração obtida durante os ensaios.

Tabela 19 - Valores estimados da taxa de transferência de oxigênio e eficiência de aeração para os ensaios de re-oxigenação em água do sistema público de abastecimento e efluente de abatedouro de peixes com vazão de ar de 1 L.min⁻¹

Meio	Nº de difusores	TTO (kgO ₂ .h ⁻¹)	EO (kgO ₂ .kWh ⁻¹)
------	-----------------	---	--

	1	0,000212	2,16
	2	0,000270	2,76
	3	0,000279	3,38
Água	4	0,000347	3,54
	1	0,000293	2,99
	2	0,000405	4,13
	3	0,000474	4,84
Efluente	4	0,000505	5,16

Ao comparar o número de difusores e o meio líquido, fazer a aeração com 4 pedras porosas é mais eficiente do que com uma, pelos valores de EO. Ocorrência que pode ser explicada pelo fato de que a mesma quantidade de ar passa pelo sistema quando este possui 1 ou 4 ponteiras, e com mais ponteiras o ar é dividido, saindo com menor velocidade e com menor tamanho pelos difusores. Da mesma forma, o efluente possui melhor eficiência de oxigenação do que a água limpa, o que pode ser devido à presença de surfactantes (detergentes) no meio.

Em sistemas de lodos ativados, VON SPERLING (1997) recomendou densidades de potência acima de 10W.m^{-3} para manutenção da biomassa em suspensão. De acordo com METCALF & EDDY (1991), valores típicos de potência necessária para manter o reator completamente misturado por meio de aeradores mecânicos variam de 19 a 39W.m^{-3} , dependendo da forma do tanque ou lagoa.

A densidade média de potência obtida nos ensaios foi de $27,7\text{W.m}^{-3}$, o que garante boas condições de mistura.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo permitem concluir que:

- O reator mostrou-se eficiente para a nitrificação de efluente de abatedouro de peixe;
- Os fatores em teste influenciaram significativamente, com intervalo de confiança de 95% no processo de nitrificação. Esta influência foi percebida quando analisados os resultados das variáveis respostas *porcentagem de conversão a nitrato e porcentagem de acúmulo de nitrito*.
- A eficiência na conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato aumentou de forma significativa com a diminuição das concentrações de nitrogênio amoniacal e de vazão de ar. A porcentagem de conversão a nitrato apresentou valores extremos de 53,4 e 86%, sendo que os melhores valores de conversão (85%, aproximadamente) foram obtidos quando em condições de concentração de nitrogênio amoniacal de 70 mg.L⁻¹ e com vazão de ar de 2 L.min⁻¹.
- A porcentagem de acúmulo de nitrito variou entre 5 e 35,7%, e foi influenciada pela concentração de amônia, de forma que o aumento desta provocou a acumulação de nitrito, efeito não observado para a vazão de ar.
- A capacidade de imobilização dos microrganismos não foi influenciada significativamente por nenhum dos fatores analisados, porém, observou-se, pela variação dos resultados encontrados (13,7 a 18,3 mgSV.cm⁻³), que os microrganismos se adaptaram bem ao reator e ao meio suporte utilizado.
- Os fatores pH, relação C/N e alcalinidade, monitorados em todas as bateladas, mantiveram comportamento semelhante entre si,

ocorreram mudanças nas concentrações observadas, porém não houve indício de interferência nos ensaios realizados.

- No monitoramento das formas nitrogenadas foi possível determinar que o tempo de 16 horas foi suficiente para que ocorresse o processo de nitrificação, nas melhores condições avaliadas neste experimento.
- Nos ensaios de reaeração, observou-se que os valores do *coeficiente global de transferência de oxigênio e eficiência de oxigenação* foram maiores para o efluente avaliado do que para a água de sistema de abastecimento público. Percebeu-se, também, que as melhores eficiências de oxigenação foram observadas quando utilizados 4 difusores. E a densidade média de potência obtida foi de $27,7\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$, garantindo boas condições de mistura no reator.

6 SUGESTÕES

De acordo com os resultados obtidos e às necessidades observadas, pode-se sugerir outras pesquisas que contribuiriam para o desenvolvimento da área:

- Desenvolver um sistema de controle de temperatura em laboratório e testar a influência desta nas *Nitrossomonas* e nas *Nitrobacters*.
- Utilizar um fluxômetro mais preciso ou equipamento calibrado e quantificar as perdas de carga do sistema de aeração.
- Separar e identificar os microrganismos para quantificação dos gêneros presentes.
- Utilizar culturas puras de nitritadoras e nitradoras em separado e estudar a influência provocada por outras substâncias presentes no efluente de abatedouro de peixe.
- Unir os processos de nitrificação e desnitrificação em um único reator, com aeração intermitente.
- Calcular a eficiência e aplicabilidade deste sistema de nitrificação em escala real.

REFERÊNCIAS

ABREU, L. M. Aspectos Microbiológicos de los Procesos de Nitrificación-Desnitrificación. In: TALLER Y SEMINARIO LATINO AMERICANO TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES, 3, 1994, Montevideo – Uruguay. **Anais...** Montevideo – Uruguay: Universidad de la Republica, 1994. p. 55-63.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WPCF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation, 1998.

ATKINSON, B.; MAVITUNA, F. **Biochemical engineering and biotechnology**. Nova York – EUA: Handbook Macmillan Publishers Ltd – Stockton Press, 1987.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas – SP: Editora da UNICAMP, 1996.

BRASIL. Secretaria Especial de Aquicultura e Pesca - SEAP. **Aqüicultura no Brasil**. Disponível em: http://www.presidencia.gov.br/estrutura_presidencia/seap/aqui/ Acesso em: 14/06/2007.

BROCK, T. D.; MADIGAN, M. T. **Biology of microorganisms**. New Jersey: Prentice Hall, 1994.

CALLADO, N. H. **Reatores seqüenciais em batelada em sistemas anaeróbio-aeróbio tratando esgoto sanitário sintético com remoção de nutrientes**. 2000. 221 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2000.

CARVALHO FILHO, J. Tilápia do Brasil: um frigorífico com a marca do país. **Revista Panorama da Aqüicultura**. Rio de Janeiro, n. 91, 2005. Disponível em: <http://www.panoramadaaquicultura.com.br/paginas/revistas/91/TilapiadoBrasil91.asp>. Acesso: 14/06/2007.

CARVALLO, L.; POIRRIER, P.; CHAMY, R. Nitrifying activity monitoring and kinetic parameters determination in a biofilm airlift reactor by respirometry. **Biotechnology Letters**, Toronto, v. 24, n. 24, p. 2063-2066, 2002.

COMO cuidar da nossa água. São Paulo-SP: BEI, 2003. Coleção entenda e aprenda.

DANIEL, L. M. C. **Remoção de nitrogênio via nitrito em reator operado em bateladas seqüenciais contendo biomassa imobilizada e aeração intermitente**. 2005. 219 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

ECKENFELDER, W. W. **Industrial water pollution control**. New York: McGraw-Hill International, 1989. 400 p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Process design manual for nitrogen control**, Washington – U.S.A.: EPA, 1975.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FERREIRA, E. Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e denitrificação biológica. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, 2000, Porto Alegre – RS. **Anais...** Rio de Janeiro, ABES, 2000. CD-ROM.

FERRETTI, E. C. **Estudo da influência da relação S0/X0 na determinação da atividade específica de bactérias nitrificantes**. 2005. 111 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, Florianópolis, 2005.

GEBARA, Dib ; DALL'AGLIO SOBRINHO, M. Coeficiente de transferência de oxigênio em reator aeróbio de leito fluidizado para tratamento de esgoto. In:

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL 20. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 366-374.

GEBARA,. Coeficientes de transferência de oxigênio em reator aeróbio de leito fluidizado para tratamento de esgotos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITARIA E AMBIENTAL, XX, 1999, RIO DE JANEIRO - RJ. Anais em CDROM, Trabalho I-085,, 1999. p. 366-374.

GRAY, N. F. **Biology of wastewater treatment**. New York, US: Oxford University Press, 1992.

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

HENZE, M.; HARREMOES, P.; ARVIN, E.; JANSEN, J. C. **Wastewater treatment: Biological and chemical processes**. 2. ed. New York - U.S.A: Springer, 1997.

HUNIK, J. H.; MEIJER, H. J. G.; TRAMPER, J. Kinetics of nitrobacter agilis at extreme substrate, product and salt concentrations. **Revista eletrônica: Applied and Microbiology Biotechnology**, v. 40, p. 442-448, 1993.

IAMAMOTO, C. Y. **Remoção de nitrogênio de águas residuárias com elevada concentração de nitrogênio amoniacal em reator contendo biomassa em suspensão operado em bateladas seqüenciais e sob aeração intermitente**. 2006. 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

INSTITUTO PARANAENSE DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA E EXTENSÃO RURAL - EMATER. **Prêmio Extensão Rural**. Disponível em: www.emater.pr.gov.br/arquivos/File/Comunicacao/Premio_Extensao_Rural. Acesso em: 14 jun. 2007.

ISOLDI, L. A.; KOETZ, P. R. Tratamentos biológicos para remoção de matéria carbonada e nitrogenada. **Revista Eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental**, Rio Grande-RS, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, v. 12, jan/jun. 2004.

ISOLDI, L. A.; KOETZ, P.R.; FARIA, O.L.V.; ISOLDI, L.A. Remoção de carbono orgânico e nitrificação de águas residuárias da industrialização de arroz.

Revista Brasileira Agrociência, Pelotas-RS, v. 9, n. 3, p. 273-277, jul-set. 2003.

KAWANO, M.; HANDA, R. M. Filtros biológicos e biodisco. **Revista Bolsa de Reciclagem**, Sistema FIEP, São Paulo - SP. Disponível em: www.bolsafiesp.com.br. Acesso em dez/2002.

LEMA, J. M.; MENDEZ, R.; BLAZQUEZ, R. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review. **Water Air Soil Pollut.** Springer Netherlands, n. 40. p. 223-250, 1988.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. B. **Biology of Microorganisms**. 9. ed. E.U.A: Prentice Hall International Inc., 2000.

METCALF & EDDY, Inc. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**. 3. ed. Nova York – EUA: McGraw-Hill Editions, 1991.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MME. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 18 de março de 2005. Seção 1, p. 58 a 63.

MORELLI, L. Aumenta a poluição da água. **Revista Eco 21**. Rio de Janeiro: Editora Tricontinental, ano XV, n. 98. 2005.

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 Agrociência**. Pelotas - RS, v. 9, n. 3, p. 279-286, jul-set. 2003.

PHILIPS, S.; VERSTRAETE, W. Effect of repeated addition of nitrite to semi-continuous activated sludge reactors. **Bioresource Technology**, Gent, Belgium, v. 80. Number 1. p. 73-82, 2001.

PIMENTEL, D. Green revolution agriculture and chemical hazards. **Science of the Total Environment**. NY -USA, v. 188, n. 1, p. 586-598. 1996.

PINHEIRO, R. Empreendedores Investem na Tilápia. **Rev. Sindicato das Indústrias da Pesca de Itajaí e Região - SC (SINDIPI)**. 19. ed. Itajaí - SC: Alpha Comunicação. 2006.

POCHANA, K.; KELLER, J. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND). **Water Science and Technology**, London, v. 39, n. 6. p. 61-68, 1999.

SARAIVA, L. B. **Remoção de nutrientes em efluente de indústria de parboilização de arroz**. 2000. 286 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Pelotas-RS, 2000.

SOUSA, J. T.; VAZZOLLER, R. F.; FORESTI, E. Phosphate removal in an UASB reator treating synthetic substrate simulating domestic sewage. **Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 14, n. 4, p. 309-314. 1997.

SOUZA, 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**. 1996. 258 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

SURAMPALLI, R. Y.; TYAGI, R. D.; SCHEIBLE, O. K.; HEIDMAN, J. A. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 61. p. 151-157, 1997.

TORRES, S.; ASPÉ, E.; MATI, M. C. Differential bacterial growth kinetic and nitrification of fisheries wastewaters containing high ammonium and organic matter concentration by using pure oxygen. **Biotechnology Letters**, Netherlands, v. 19, n. 3. p. 241-244, 1997.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L.; **Microbiology – An Introduction**. 6. ed. E. U.A.: The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc., 1998.

URBAIN, V.; MOBARRY B.; DE SILVA V.; STAHL D.A.; RITTMANN B.E.; MANEM J. Integration of performance, molecular biology and modeling's to describe the activated sludge process. **Water Science and Technology**, Le Pecq France, v. 37, n. 4-5, p. 223-229, 1998.

VADIVELU, V. M.; KELLER, J.; YUAN, Z. Effect of free ammonia on the respiration and growth processes of an enriched nitrobacter culture. **Water Research**, Oxford, n. 41, p. 826-834, 2007.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e aplicações para projeto e operação**. Campina Grande-PB: Epgraf - Universidade Federal da Paraíba, 1999.

VAZOLLER, R. F. **Microbiologia de lodos ativados**. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente, CETESB, 1988. Série Manuais.

VICTORIA, J. A. R. **Nitrificação de efluente de reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) em filtro aeróbio**. 1993. 210 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

VIEIRA, E. C.; GAZZINELLI, G.; MARES-GUIA, M. **Bioquímica celular e biologia molecular**. 2. ed. São Paulo, SP: Atheneu, 1991.

VILLAVERDE, S.; GARCIA-ENCINA, P. A.; LACALLE, M. L.; FERNANDEZ-POLANCO, F. New operational strategy for RBS technology for total nitrogen removal from industrial wastewaters highly loaded with nitrogen. **Water Science Technology**, Valladolid-Spain, v. 41, n. 12. p.85-93. 2000.

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

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Minas Gerais, 1997. 415 p. (Lodos ativados v. 4.)

WASTEWATER CHARACTERIZATION OF FISH PROCESSING PLANT EFFLUENTS. Fraser River Estuary Management, New Westminster, B. C. 1994. 146 p. (Technical report series).

ZENATTI, D. C. **Avaliação da nitrificação de efluente de abatedouro de tilápia em reator em batelada seqüencial com biomassa imobilizada**. 2007.

90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel - PR, 2007.