

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ *Campus* CASCAVEL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA:
RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL

**OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO DE EFLUENTE DE ABATE
E INDUSTRIALIZAÇÃO DE AVES USANDO REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

JULIANA BORTOLI RODRIGUES MEES

CASCAVEL - Paraná - Brasil

Fevereiro - 2010

JULIANA BORTOLI RODRIGUES MEES

**OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO DE EFLUENTE DE ABATE
E INDUSTRIALIZAÇÃO DE AVES USANDO REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração em **Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental**, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *Campus Cascavel*.

Orientadora: Professora Dra. Simone Damasceno Gomes

CASCADEL - Paraná - Brasil

Fevereiro - 2010

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca da UNIOESTE – Campus de Marechal Cândido Rondon – PR., Brasil)

M495o	Mees, Juliana Bortoli Rodrigues Otimização da remoção biológicas de nitrogênio de efluente de abate e industrialização de aves usando reator em bateladas sequenciais / Juliana Bortoli Rodrigues Mees. - Cascavel, 2010. 83 p. Orientador: Prof. Dr^a. Simone Damasceno Gomes. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, 2010. 1.Saneamento ambiental. 2.Nitrificação-desnitrificação. 3.Pós-tratamento. 4.Metodologia de superfície de resposta. 5.Atividade nitrificante 6.Controle de qualidade. I.Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título. CDD 21.ed.628.357 CIP-NBR 12899
-------	---

Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Beijo CRB-9ª/965

JULIANA BORTOLI RODRIGUES MEES

**Otimização da remoção biológica de nitrogênio de efluente de abate e industrialização
de aves usando reator em bateladas sequenciais**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação “*stricto sensu*” em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração **Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental**, apresentada a seguinte banca examinadora:

Orientadora: Prof^a. Dra. Simone Damasceno Gomes
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UNIOESTE - Cascavel/PR

Prof. Dr. Salah Din Mahmud Hasan
Centro de Engenharias e Ciências Exatas, UNIOESTE - Toledo/PR

Prof. Dr. Márcio Antônio Vilas Boas
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UNIOESTE - Cascavel/PR

Prof. Dr. Silvio César Sampaio
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UNIOESTE - Cascavel/PR

Prof. Dr. Fernando Hermes Passig
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR- Campo Mourão

Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Universidade de São Paulo - USP - São Carlos/SP

Cascavel, Fevereiro de 2010.

Juliana Bortoli Rodrigues Mees, nascida em 24 de maio de 1978 em Umuarama, estado do Paraná. Graduada em Tecnologia Ambiental: Resíduos Industriais pelo Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná - CEFET/PR em 2002, com Pós-Graduação "*lato sensu*" em Metodologia para o Ensino da Química - CEFET/PR 2003 e, Pós-Graduação "*stricto sensu*" Mestrado em Engenharia Agrícola: Recursos Hídricos e Meio Ambiente pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE/PR 2006. No segundo semestre do ano de 2006 ingressou no Doutorado em Engenharia Agrícola: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, orientada pela Profª Dra. Simone Damasceno Gomes e estuda o tema: "Otimização da remoção biológica de nitrogênio de efluente de abate e industrialização de aves usando reator em bateladas sequenciais".

Atuou como Assistente Técnica Ambiental, responsável pelo setor de Meio Ambiente do Abatedouro e Frigorífico de Suínos, localizado no município de Medianeira no estado do Paraná, e das Unidades de Recebimento e Beneficiamento de Leite, localizadas nos estados do Paraná, Santa Catarina e Mato Grosso do Sul, pertencentes à Cooperativa Central Agropecuária Sudoeste - FRIMESA, de 2001 a 2003. Atualmente, desde 2003, é professora da graduação e pós-graduação "*lato sensu*" da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, *campus* Medianeira, atuando nas áreas de tratamento de águas residuárias, minimização e aproveitamento de resíduos e, tecnologias limpas.

“Não há virtude nem vitória mais bela do que comandar e
vencer a si próprio”.

(Brantôme)

Dedico esta,

assim como todas as demais conquistas, a
minha família, ao meu esposo Evandro Rohling
Mees e a minha filha Lívia Bortoli Mees, pelo apoio
incondicional, incentivo e sonho conjunto.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que se fez presente em todos os momentos, transmitindo-me a força necessária para percorrer o meu caminho.

A minha família, em especial ao meu esposo Evandro, pelo apoio e incentivo nos momentos difíceis.

À Professora Dra. Simone Damasceno Gomes, pela orientação, dedicação e oportunidade de aprendizado, sobretudo, pela confiança e tempo, pacientemente dedicados, a tantas dúvidas surgidas no caminho. Obrigada!

Aos Professores Dr. Salah Din Mahmud Hasan, Dr. Márcio Antônio Vilas Boas, Dr. Silvio César Sampaio e Dr. Ajadir Fazolo, pelos ensinamentos e contribuições dadas na etapa de Qualificação do projeto de Tese.

Aos demais Professores do RHESA, obrigada pelos ensinamentos transmitidos.

Aos funcionários da UNIOESTE, em especial aos do Laboratório de Saneamento, pela atenção.

Aos meus colegas de pós-graduação, em especial a minha amiga Rosemeri Dallago, pelo companheirismo e troca de conhecimento.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro dado ao meu projeto de pesquisa.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR, *campus* Medianeira) por ter concedido o afastamento integral das minhas atividades acadêmicas, para que eu pudesse me dedicar exclusivamente à pesquisa, assim como por ter cedido suas instalações e equipamentos para a condução do experimento.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para realização desta pesquisa.

OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO DE EFLUENTE DE ABATE E INDUSTRIALIZAÇÃO DE AVES USANDO REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS

RESUMO

As agroindústrias destacam-se como grandes poluidoras, devido, especialmente, às elevadas vazões com que geram seus efluentes ricos em carga orgânica, nutrientes (principalmente nitrogênio e fósforo), sólidos, óleos e graxas. Neste setor enquadram-se os abatedouros e frigoríficos de aves. A remoção de nitrogênio das águas residuárias é geralmente realizada por processos biológicos convencionais, que contemplam a nitrificação seguida da desnitrificação, envolvendo fases aeróbias e anaeróbias, separadas em diferentes reatores ou por diferentes intervalos de aeração. Os reatores em bateladas sequenciais (RBS) utilizam múltiplas etapas no mesmo reator, que incluem enchimento, reação, sedimentação, descarte e repouso. Esta pesquisa teve por objetivo investigar os efeitos da relação carbono:nitrogênio ($DQO/N-NO_2^- + N-NO_3^-$); 3, 6 e 9, ajustada pela adição de manipueira e do tempo de ciclo (TC); 8, 12 e 16 horas, na remoção de nitrogênio e matéria orgânica de efluente avícola, operando um RBS, em escala de bancada, com biomassa em suspensão em duas condições distintas, condição I com a etapa de reação composta pelas fases aeróbia/anóxica e condição II anóxica I/aeróbia/anóxica II. Objetivou-se também, otimizar e validar o processo de remoção de nitrogênio, avaliar a estabilidade do reator através de gráficos de controle *Shewhart* para medidas individuais e, efetuar o estudo do comportamento cinético de degradação da matéria orgânica (DQO) e nitrogenada ($N-NH_4^+$, $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$). Para avaliação das condições I e II elaborou-se um planejamento fatorial completo (3^2) e para otimização das condições obtidas com o planejamento fatorial inicial, utilizou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR), com quatro ensaios nos níveis -1 e +1, quatro ensaios nos níveis dos pontos axiais (-1,414 e +1,414) e cinco repetições no ponto central (0). Avaliou-se o desempenho da nitrificação através da eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal (%), o desempenho da pré-desnitrificação e desnitrificação através da eficiência de remoção de nitrito e nitrato (%) e a eficiência do processo completo pela remoção de nitrogênio inorgânico total (%), além do monitoramento de parâmetros, como a temperatura, pH, alcalinidade, potencial redox, salinidade e condutividade elétrica. Os maiores percentuais de remoção de nitrogênio inorgânico total foram obtidos, para ambas as condições I e II, usando as faixas de TC de 12 a 16 horas e relação C/N de 3 a 6, com valores médios de eficiências de 80,76 e 85,57% na condição I e, 90,99 e 91,09% na condição II, respectivamente. Apesar da condição II ter apresentado um percentual de remoção de nitrogênio inorgânico total superior, apenas a condição I apresentou uma regressão estatisticamente significativa e preditiva, com valores de F_{cal}/F_{tab} superiores a 4, para todas as etapas envolvidas na remoção de nitrogênio. Otimizando-se a condição I, os maiores percentuais de remoção de nitrogênio foram alcançados com o tempo de ciclo de 16h e a relação C/N de 6, validados experimentalmente, alcançando uma remoção global de nitrogênio inorgânico de $85,83 \pm 0,87\%$. Na avaliação da estabilidade do reator, os resultados dos 20 ensaios realizados com a condição ótima apontaram valores médios de remoção de nitrogênio inorgânico total de $84,32 \pm 1,59\%$ ($CV=1,89\%$) e, de matéria orgânica de $53,65 \pm 8,48\%$ ($CV= 15,81\%$), no processo completo (nitrificação-desnitrificação), estando o processo sob controle estatístico. A avaliação do comportamento cinético de conversão do nitrogênio indicou uma possível redução no tempo de ciclo da fase anóxica, uma vez que foram alcançadas remoções de $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$ superiores a 90%, em apenas uma hora de desnitrificação.

Palavras-chave: nitrificação e desnitrificação, pós-tratamento, metodologia de superfície de resposta, atividade nitrificante, controle de qualidade.

OPTIMIZATION OF BIOLOGICAL NITROGEN REMOVAL FROM SLAUGHTERHOUSE AND BIRD COLD STORAGE WASTEWATER USING SEQUENCING BATCH REACTOR

ABSTRACT

Agro-industries stand out as large polluters in Brazil, particularly because of the large amounts of waste rich in organic substances, nutrients (especially nitrogen and phosphorus), solids, oils and greases. In this category, slaughterhouses and bird cold storage processing plants are known for their high pollution potential. The removal of nitrogen from wastewater is usually accomplished using biological conventional processes, by nitrification plus denitrification, involving aerobic and anaerobic phases that are generally carried out in separate reactors or by different aeration intervals. The sequencing batch reactor (SBR) uses multiple steps in the same reactor, which include filling, reaction, settling, withdrawal and idling. This study aimed to investigate how carbon:nitrogen ratios ($\text{COD}/\text{NO}_2^- \text{-N} + \text{NO}_3^- \text{-N}$) 3, 6 and 9, adjusted by *manipueira* (wastewater from cassava industry) and cycle time (CT) of 8, 12 and 16 hours affects the nitrogen and organic matter removal from poultry wastewater, operating a sequencing batch reactor containing suspended biomass, in two different conditions: condition I, with the reaction step consisted by aerobic/anoxic phases and condition II, anoxic I/aerobic/anoxic II phases. It was also intended to optimize and validate the process of nitrogen removal in this type of effluent, to evaluate the reactor stability using Shewhart control charts for individual measures, and to study the kinetics behavior of organic matter (COD) and nitrogen ($\text{NH}_4^+ \text{-N}$, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ and $\text{NO}_3^- \text{-N}$) degradation. The conditions I and II were evaluated through factorial planning (3^2) and, in order to optimize the conditions obtained with the initial factorial design, it was used a central composite rotational design (CCRD) with four assays in levels -1 and +1, four assays on the axial points levels (-1.414 and +1.414) and five replicates at the central point (0). The nitrification process performance was evaluated by the efficiency of ammonia nitrogen removal (%), the pre-denitrification and denitrification processes by the efficiencies of nitrite and nitrate removal (%) and the whole process by total inorganic nitrogen removal (%). During the nitrification and denitrification processes, parameters like temperature, pH, alkalinity, redox potential, salinity and conductivity were monitored. The highest removal percentages of total inorganic nitrogen were obtained, for conditions I and II, at the cycle time range between 12 and 16 hours and the C/N ratio of 3 to 6, which showed average efficiencies of 80.76 and 85.57% in condition I, and 90.99 and 91.09% in condition II, respectively. Although the condition II obtained a higher removal percentage of total inorganic nitrogen, only condition I presented a regression statistically significant and predictive, with $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$ values higher than 4 for all steps involved in nitrogen removal. Optimizing the condition I, the highest percentages of nitrogen removal were achieved with the cycle time of 16 hours and C/N ratio of 6, validated experimentally, achieving an overall removal of inorganic nitrogen of 85.83 ± 0.87 %. Evaluating the reactor stability, the results of the 20 trials carried out with optimum conditions showed a total inorganic nitrogen average removal of 84.32 ± 1.59 % (CV=1.89%) and organic matter removal of 53.65 ± 8.48 % (CV=15.81%), considering the complete process (nitrification plus denitrification), being the process under statistical control. The evaluation of the kinetic behavior of nitrogen conversion indicated a possible reduction in the cycle time of the anoxic phase, since percentages of $\text{NO}_2^- \text{-N}$ and $\text{NO}_3^- \text{-N}$ removal higher than 90% were obtained in just one hour of denitrification.

Key word: nitrification and denitrification, post-treatment, surface methodology response, nitrification activity, quality control.

SUMÁRIO

PROCESSOS BIOLÓGICOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO E NOVAS CONFIGURAÇÕES APLICADAS PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS.....	1
EFEITO DA RELAÇÃO CARBONO:NITROGÊNIO E DO TEMPO DE CICLO NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO EM RBS OPERADO COM E SEM PRÉ-DESNITRIFICAÇÃO.....	16
APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO DE EFLUENTE DO ABATE E INDUSTRIALIZAÇÃO DE AVES	41
ESTUDO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DA NITRIFICAÇÃO EM UM REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS USADO NO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE AVÍCOLA	60
ANEXOS.....	76
ANEXO A - AJUSTE DA CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA NO REATOR (SSV)	77
ANEXO B – RESULTADOS OBTIDOS DURANTE O MONITORAMENTO DAS CONDIÇÕES I (aeróbia/anóxica) E II (anóxica I/aeróbia/anóxica II).....	80
ANEXO C – RESULTADOS OBTIDOS DURANTE A OTIMIZAÇÃO.....	82

PROCESSOS BIOLÓGICOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO E NOVAS CONFIGURAÇÕES APLICADAS PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

RESUMO

Compostos nitrogenados são predominantes em várias águas residuárias e necessitam tratamento prévio à sua descarga em corpos hídricos, visando impedir a depleção do oxigênio e a eutrofização. A remoção do nitrogênio normalmente é realizada por meio de processos sequenciais de nitrificação e desnitrificação. É apresentada uma revisão do processo biológico convencional pela nitrificação-desnitrificação e também alguns processos baseados em novas configurações, como Anammox, Sharon e Nitrificação e desnitrificação simultâneas.

Palavras-chave: nitrificação, desnitrificação, tratamento de águas residuárias.

1 INTRODUÇÃO

As águas residuárias industriais caracterizam-se por apresentarem uma grande variedade de poluentes, tanto em tipo e composição como em volume e concentração. De acordo com Benefield & Randall (1980), nas águas residuárias, o nitrogênio compõe-se principalmente de nitrogênio orgânico, amoniacal, nitrito e nitrato.

Metcalf & Eddy (2003) ressaltam que a química do nitrogênio é complexa, devido aos vários estados que ele pode assumir e ao fato de que mudanças no seu estado de oxidação (NH_3 (-III); N_2 (0); N_2O (I); NO (II); N_2O_3 (III); NO_2 (IV); N_2O_5 (V) podem ser provocadas por organismos vivos. As formas mais comuns e importantes do nitrogênio nas águas residuárias e seus correspondentes estados de oxidação no ambiente água/solo são: amônia (NH_3 , -III), íon amônio (NH_4^+ , - III), nitrogênio gasoso (N_2 , 0), íon nitrito (NO_2^- , + III), e íon nitrato (NO_3^- , + V). O estado de oxidação do nitrogênio na maioria dos compostos orgânicos é - III.

Compostos nitrogenados como a amônia e o nitrito podem ser tóxicos à vida aquática e o nitrato pode causar a chamada síndrome do bebê azul, a metahemoglobinemia. Além disso, a presença de compostos nitrogenados pode causar a depleção do oxigênio nos cursos hídricos e levá-los à eutrofização (Jin *et al.*, 2007).

As concentrações dos compostos de nitrogênio, nas águas residuárias, variam de acordo com a natureza da indústria, as características do processo industrial e o grau de aproveitamento de resíduos empregado. De acordo com Braile & Cavalcanti (1993), os processos industriais que geram águas residuárias com maiores concentrações de nitrogênio são os utilizados em usinas de açúcar e álcool, matadouros e frigoríficos, cervejarias, indústrias de petróleo e têxteis. Na vinhaça produzida pelas usinas de açúcar e álcool a concentração de nitrogênio varia de 5900 a 19300 mg.L^{-1} , dependendo do tipo de mosto utilizado (Braile & Cavalcanti, 1993), nos abatedouros bovinos a concentração de nitrogênio é de 306 mg.L^{-1} (U.S. EPA, 2002), em abatedouros de peixes de 89,63 mg.L^{-1} (Zenatti, 2007), em abatedouros de aves varia entre 150 e 260 mg.L^{-1} (Del Pozo & Diez, 2005) e na indústria petroquímica de 4630 a 10500 mg.L^{-1} na produção de náilon e de 74 a 89 mg.L^{-1} na produção de borracha sintética (Braile & Cavalcanti, 1993).

A Resolução nº 357/2005 do CONAMA estabelece um limite máximo de 10 mg.L^{-1} de nitrato e 1 mg.L^{-1} de nitrito para corpos d'água doces, classes 1, 2 e 3. Para as classes 1 e 2, quando o nitrogênio for fator limitante para eutrofização, nas condições estabelecidas pelo órgão ambiental competente, o valor de nitrogênio total (após oxidação) 1,27 mgN.L^{-1} para ambientes lênticos e 2,18 mg N.L^{-1} para ambientes lóticos, na vazão de referência. Em efluentes, o limite de lançamento de nitrogênio amoniacal total é de 20 mg.L^{-1} (Brasil, 2005).

A remoção biológica de nutrientes pode ocorrer por sistemas biológicos convencionais de tratamento, tais como lagoas de estabilização, processos de lodos ativados, filtros biológicos, biodiscos, entre outros. Esses processos de remoção biológica de nutrientes, pela nitrificação seguida de desnitrificação, atingem a remoção de nitrogênio envolvendo fases aeróbias e anóxicas, em que o nitrogênio amoniacal é oxidado a nitrato na fase aeróbia e, posteriormente, reduzido a nitrogênio gasoso na fase anóxica, com o auxílio de fontes exógenas de carbono.

A integração dos processos nitrificantes e desnitrificantes em um único reator pode se tornar um processo importante, tendo em vista a redução de custos, a maior flexibilidade e o controle operacional (U.S. EPA, 1999).

Recentemente, novos conceitos e configurações estão sendo estudados e apresentam muitas vantagens em relação aos sistemas tradicionais para remoção biológica de nutrientes, tais como: o processo *Anammox* (*Anaerobic ammonia oxidation*), processo de *Sharon* (*Single-reactor high-activity ammonia removal over nitrite*) e o *SND* (*simultaneous nitrification and denitrification*).

Assim, o objetivo do presente estudo é realizar uma revisão, a fim de apresentar a remoção biológica convencional de nitrogênio, nitrificação-desnitrificação e os novos conceitos e configurações aplicados para remoção biológica de nutrientes de águas residuárias.

2 REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO

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

2.1 AMONIFICAÇÃO E ASSIMILAÇÃO

A amonificação é a conversão do nitrogênio orgânico solúvel em amoniacal, que ocorre quando bactérias consomem a matéria orgânica contendo nitrogênio (Grady *et al.*, 1999).

Na reação de amonificação o nitrogênio orgânico é convertido em nitrogênio amoniacal, enquanto na assimilação o processo inverso ocorre. O nitrogênio amoniacal pode se apresentar na forma de amônia livre (NH_3) ou íon amônio (NH_4^+), sendo a proporção destas formas dependentes do pH e da temperatura da água residuária.

De acordo com Metcalf & Eddy (2003), para valores ácidos de pH, a concentração de H^+ aumenta, havendo em níveis de pH abaixo de 7 o predomínio do íon amônio. Para valores básicos de pH, a concentração de H^+ diminui, promovendo a formação do gás amônia. Como a distribuição da amônia é uma função do pH, a porcentagem de cada espécie pode ser determinada pelo uso da relação apresentada na Eq. 1:

$$NH_3(\%) = 100/(1 + [H]^+/K_a) \quad \text{Eq. (1)}$$

em que: $K_a = 5,62 \times 10^{-10}$ (constante de ionização ácida)

Aplicando-se a Eq. (1), é possível calcular o pH no qual ambas as espécies de nitrogênio amoniacal existem na mesma proporção, cujo valor de pH 9,25.

2.2 NITRIFICAÇÃO

De acordo com Li & Irvin (2007), a nitrificação é uma reação que ocorre em duas etapas, na primeira ocorre a oxidação do íon amônio (NH_4^+) a nitrito (NO_2^-), pelas bactérias autotróficas oxidantes de amônia e na segunda, o nitrito é então oxidado a (NO_3^-). Os microrganismos envolvidos são espécies autotróficas aeróbias obrigatórias, *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, como ilustram as equações (2) e (3) (Eckenfelder, 2000).



A Eq. (4) apresenta a oxidação total da amônia a nitrato.

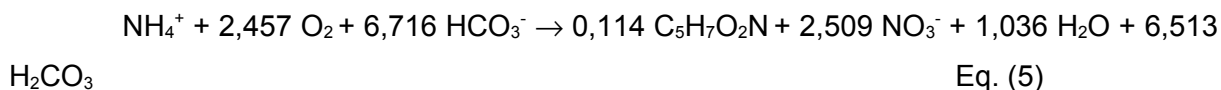


Nota-se, pelas equações 2, 3 e 4, que o processo de nitrificação não remove nitrogênio da água residuária, apenas altera o estado de oxidação dos compostos de nitrogênio.

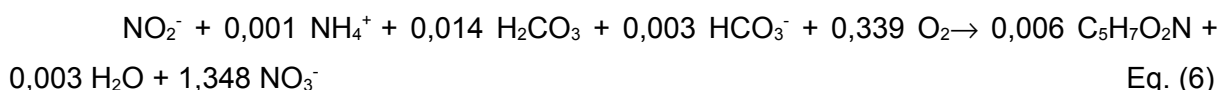
Baseado na equação de oxidação total (4), Metcalf & Eddy (2003) afirmam que o oxigênio requerido para a completa oxidação da amônia é de 4,57 g de O_2 /g N oxidado, sendo 3,43 consumidos na formação de nitrito e 1,14 na formação de nitrato.

Grady *et al.* (1999) apresentam as equações, com base na estequiometria, para a nitrificação.

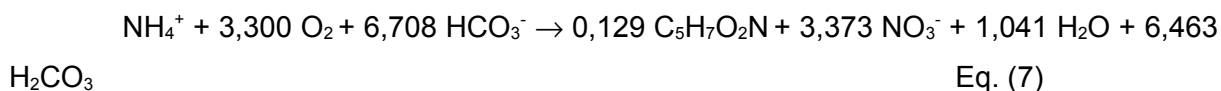
Para *Nitrosomonas*, com NH_4^+ como base, a equação é:



Quando NO_2^- é a base, a equação para *Nitrobacter* é:



Combinando as duas equações, obtém-se a estequiometria geral:



A partir destas equações, verifica-se que uma grande quantidade de alcalinidade (HCO_3^-) é consumida durante a oxidação da amônia a nitrato: 6,708 g HCO_3^- / g N-NH_4^+ removido. Isto corresponde a 7,07 g de alcalinidade (expressa em CaCO_3) por g N-NH_4^+ removido pelas bactérias nitrificantes. Segundo Metcalf & Eddy (2003), o valor de 7,07 g de alcalinidade, expressa em CaCO_3 / g nitrogênio amoniacal, foi calculado sem considerar a conversão de parte da amônia a nitrogênio celular.

As bactérias quimioautotróficas são responsáveis pela oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrato, em muitos processos biológicos de tratamento de águas residuárias. Essas bactérias, chamadas nitrificantes, consistem nos gêneros *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. Outros gêneros de bactérias autotróficas, além da *Nitrosomonas*, capazes de obter energia a partir da oxidação da amônia a nitrito, podem estar presentes, como o *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosolobus* e *Nitrosorobrio* (Metcalf & Eddy, 2003). Além da *Nitrobacter*, o nitrito é oxidado a nitrato por outras bactérias autotróficas, como *Nitrospira*, *Nitrococcus* e *Nitrosocystis* (Henze *et al.*, 2001).

A taxa de produção celular para *Nitrossomonas* varia de 0,05 a 0,29 mg SSV / mg N-NH_3 e para *Nitrobacter* de 0,02 a 0,08 mg SSV / mg N-NH_3 , com o valor de 0,15 mg SSV / mg N-NH_3 geralmente adotado para fins de projeto (Eckenfelder, 2000). A *Nitrobacter* possui taxa de reações bioquímicas superior a *Nitrossomonas*, conseqüentemente não haverá acúmulo de nitrito no processo e a taxa de reação das *Nitrossomonas* controlará a reação global da nitrificação (WEF *et al.*, 2005).

As bactérias nitrificantes são caracterizadas por uma baixa taxa de crescimento (Henze *et al.*, 2001). Admitindo-se que a biomassa bacteriana possa ser representada pela fórmula empírica $C_5H_7O_2N$, estima-se que para cada g de NH_4^+ removido apenas 0,129 g de biomassa será formada.

De acordo com Hammer & Hammer (2007), o processo de nitrificação não remove o nitrogênio, apenas altera o seu estado de oxidação. Somente a nitrificação-desnitrificação reduz o teor de nitrogênio total, convertendo o nitrato a nitrogênio gasoso.

2.3 DESNITRIFICAÇÃO

A desnitrificação é o processo de conversão biológica de compostos oxidados de nitrogênio, como nitrito e nitrato a formas mais reduzidas. Esta conversão é realizada por bactérias heterotróficas facultativas, em condições anóxicas, que utilizam o nitrato e o nitrito comoceptor de elétrons (Benefield & Randall, 1980). As reações de redução do nitrato envolvem as seguintes etapas de redução, de nitrato (NO_3^-) para (NO_2^-), óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N_2O) e gás nitrogênio (N_2), como representado na Eq. 8 (Metcalf & Eddy, 2003).



Os três últimos produtos são liberados na forma gasosa, mas somente a redução a N_2 é capaz de evitar os prejuízos decorrentes da presença de compostos nitrogenados no meio líquido.

Lemaire *et al.* (2006) afirmam que alguns fatores podem interferir no processo de desnitrificação, ocasionando o acúmulo de óxido nitroso (N_2O), tais como as baixas relações DQO:N (2,6; 3,5), baixos valores de pH (6,5) e a concentração de oxigênio.

A desnitrificação, segundo Hammer & Hammer (2007), possui vários benefícios, incluindo a recuperação de aproximadamente 60% da energia gasta durante a nitrificação e cerca de 50% da alcalinidade consumida pela nitrificação.

É um processo que consome, aproximadamente, 3,7 g DQO por g $N-NO_3^-$ reduzido e produz 0,45 g SSV e 3,57 g de alcalinidade por g $N-NO_3^-$ reduzido (Eckenfelder, 2000).

A conversão do nitrato em nitrogênio gasoso é realizada por várias bactérias, incluindo os seguintes gêneros: *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Hypomicrobium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Propionibacterium*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirillum* e *Vibrio*, dentre

eles destaca-se o gênero *Pseudomonas* (Metcalf & Eddy, 2003). Segundo Duncan (2004), os gêneros *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Micrococcus*, *Pseudomonas* e *Thiobacillus*, também atuam.

Wang *et al.* (2007) isolaram os gêneros *Pseudomonas*, *Delftia*, *Herbaspirillum* e *Comamonas*, quando trabalharam com processo de desnitrificação aeróbia em reatores em bateladas sequenciais.

Além dos microorganismos, quatro enzimas estão envolvidas na desnitrificação: nitrato redutase, nitrito redutase, redutase do óxido nítrico e redutase do óxido nitroso (Grady *et al.*, 1999).

2.4 FATORES QUE INTERFEREM NOS PROCESSOS DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO

De acordo com Henze *et al.* (2001), existem diversos fatores que podem afetar os processos de nitrificação e desnitrificação, tais como, alcalinidade, pH, temperatura, relação carbono:nitrogênio, oxigênio e fontes de energia, entre outros.

Alcalinidade

De acordo com Grady *et al.* (1999), enquanto o processo de nitrificação consome alcalinidade, a desnitrificação é um processo que gera alcalinidade. Se ambos os processos ocorrerem no mesmo tanque, como em um SBR (reator em bateladas sequenciais), a alcalinidade efluente será o resultado global da alcalinidade consumida na nitrificação e da alcalinidade gerada na desnitrificação. Teoricamente, a diferença entre alcalinidade afluente e efluente (expressa como CaCO_3) é $7,14 - 3,57 = 3,57 \text{ mg.L}^{-1}$ por mg.L^{-1} de N removido (Li & Irvin, 2007).

Durante a nitrificação se não for fornecida alcalinidade suficiente, tem início a queda do pH, que pode descer a níveis tóxicos, causando a inibição dos microorganismos e levando à interrupção do processo de nitrificação (WEF *et al.*, 2005). A quantidade de alcalinidade que pode ser adicionada depende da concentração inicial de alcalinidade e da quantidade de N-NH_4 a ser oxidado. A alcalinidade pode ser fornecida ao sistema na forma de bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CaCO_3) e hidróxidos (OH^-) de cálcio, magnésio e sódio (Metcalf & Eddy, 2003; Wiesmann *et al.*, 2007). Normalmente nos sistemas de tratamento biológicos, é regulada em valores maiores que $80\text{-}100 \text{ mg.L}^{-1}$, para manter uma capacidade tampão suficiente (Li & Irvin, 2007).

Temperatura

WEF *et al.* (2005) afirmam que a nitrificação pode ocorrer em águas residuárias com temperaturas entre 4 e 45 °C, com um ótimo na faixa de temperatura de 35 a 42 °C. Fontenot *et al.* (2007), testando diferentes temperaturas (22, 28, 37 e 45 °C) no tratamento de efluentes de aquicultura de camarão com uso de RBS, observaram que as temperaturas em uma faixa ampla de 22 a 37 °C, promoveram desempenho semelhante com redução de todas as espécies de nitrogênio avaliadas (nitrito, nitrato e nitrogênio amoniacal) e carbono, superiores a 89%.

Estudos relatados por Eckenfelder (2000) mostram que organismos nitrificantes são menos tolerantes, às variações de temperatura que os organismos heterotróficos, responsáveis pela remoção de DBO e desnitrificação.

De acordo com Henze *et al.* (2001), a taxa de desnitrificação é muito baixa, abaixo de 5 °C e aumenta com o aumento da temperatura até 35 °C. No entanto, a maioria das plantas de tratamento de efluentes líquidos opera com temperatura entre 20 e 30 °C.

pH

Segundo Metcalf & Eddy (2003), a taxa de nitrificação decresce significativamente em valores de pH inferiores a 6,8 e, em valores de pH próximos a 5,8 e 6,0, a taxa de nitrificação pode ser 10 a 20% do valor da taxa em pH 7,0. Taxas ótimas de nitrificação ocorrem em valores de pH na faixa de 7,5 a 8,0, pois o pH influencia diretamente a taxa de desenvolvimento, tanto dos microrganismos nitrificantes quanto dos desnitrificantes.

De acordo com Wiesmann *et al.* (2007), a faixa de pH ótima para o desenvolvimento dos microrganismos nitrificantes varia de 7,2 a 8,0; e valores de pH inferiores a 5,5 e superiores a 9,0 diminuem significativamente as taxas de nitrificação. WEF *et al.* (2005) sugerem um pH ótimo para nitrificação de 6,5 a 8,0.

Segundo Benefield & Randall (1980), parâmetros típicos de projeto para processos biológicos nitrificação-desnitrificação, empregando a nitrificação em estágio separado, empregam valores de pH na faixa de 6,0 a 8,0. Metcalf & Eddy (2003) afirmam que o pH ótimo para as bactérias desnitrificantes varia entre 6,5 e 7,5.

A operação de desnitrificação deve ser realizada em valores elevados de pH, pois, para valores abaixo de 7, ocorre uma produção mais acentuada de óxidos de nitrogênio, altamente tóxicos (Henze *et al.*, 2001).

Relação Carbono/nitrogênio

A fração de organismos nitrificantes decresce à medida que a relação C/N aumenta. Segundo WEF *et al.* (2005), um excessivo aumento da relação C/N, resulta em um aumento da biomassa heterotrófica que captura o nitrogênio que poderia ser nitrificado.

Para valores de DBO/NTK superiores a 5, o processo é classificado como de oxidação de carbono e nitrificação. Quando o valor desta relação for inferior a 3, ocorre praticamente somente o processo de nitrificação (Metcalf & Eddy, 2003).

Fontenot *et al.* (2007), trabalhando com efluente de aquicultura de camarão em RBS, com nitrificação e desnitrificação ocorrendo em um único reator, obtiveram desempenho superior a 90%, na redução de todas as espécies de nitrogênio avaliadas (nitrito, nitrato e nitrogênio amoniacal), com relação C:N = 10. Valores semelhantes foram obtidos com C:N = 5, para valores acima destas relações, a remoção não se apresentou satisfatória.

Chiu *et al.* (2007), avaliaram o efeito da relação C:N em efluentes sintéticos, testando as relações C:N = 6,3; 11,1 e 19,7, visando à nitrificação e desnitrificação simultâneas em reator em batelada sequencial (SND-SBR) e observaram melhores resultados com a relação C:N = 11,1, que permitiu um equilíbrio entre as reações de nitrificação e desnitrificação.

De acordo com Chang & Hao (1996), a remoção de nitrogênio de águas residuárias que contenham altas concentrações de amônia ou baixa relação C:N é, frequentemente, limitada pela falta de fonte de carbono orgânico, disponível na fase anóxica, para sustentar uma alta taxa de desnitrificação. Consequentemente é comum a prática de introduzir uma fonte de carbono externo na fase anóxica, sendo que esta correção pode ser efetuada pela adição de etanol (Guo *et al.*, 2007), sacarose, metanol ou acetato (WEF *et al.*, 2005).

Oxigênio Dissolvido

Segundo Ferreira (2000), taxas ótimas de nitrificação podem ser obtidas com níveis de OD superiores a 4,0 mg.L⁻¹, desde que exista uma população de bactérias nitrificantes. Seixo *et al.* (2004) utilizaram na fase de reação, etapa aeróbia, concentração de OD de 5,5 a 6,0 mg.L⁻¹, que se mostrou satisfatória. Na prática, é geralmente aceito que valores acima de 2,0 mg.L⁻¹ não limitem a nitrificação (WEF *et al.*, 2005).

Nos sistemas desnitrificantes, a manutenção de baixas concentrações de oxigênio dissolvido é importante para que bons níveis de redução de nitrato sejam alcançados. Segundo Ferreira (2000), o oxigênio pode inibir a atividade das enzimas desnitrificadoras, bastando uma concentração de 0,2 mg.L⁻¹ para inibir culturas puras. Para a desnitrificação é usual e aceitável trabalhar com 0,5 mg.L⁻¹, com máximo de 1,0 mg.L⁻¹ de OD.

Para sistemas de lodos ativados, a desnitrificação pode ser inibida para concentrações de 0,3 a 1,5mg.L⁻¹, tendo em vista o crescimento aglomerado das células na forma de flocos, conforme indicado por U.S. EPA (1993).

3 NOVAS CONFIGURAÇÕES APLICADAS PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

Além dos sistemas de tratamento biológico convencionais, já citados para remoção de nutrientes, podem ser efetuadas melhorias nos mesmos, otimizando-os ou, ainda, utilizar novos processos com configurações alternativas, como *Sharon*, *Anammox*, nitrificação e desnitrificação simultâneas (SND), nitrificação heterotrófica e desnitrificação aeróbia, processo NO_x de desnitrificação por nitrificantes, entre outros.

3.1 SHARON (SINGLE-REACTOR HIGH-ACTIVITY AMMONIA REMOVAL OVER NITRITE)

Segundo Metcalf & Eddy (2003), o *Sharon* baseia-se na oxidação parcial da amônia a nitrito, sendo a principal vantagem deste processo, a eliminação da etapa de oxidação de nitrito a nitrato (nitração) e da etapa de redução de nitrato a nitrito, resultando na redução dos custos operacionais, pela redução do consumo de energia, causado pela diminuição do consumo de oxigênio na etapa aeróbia e da redução de demanda por fonte de carbono exógeno, na etapa de desnitrificação.

O processo *Sharon*, de acordo com o *Department of Environmental Protection Pennsylvania* - USA (2002), permite poupar 25% na transferência de oxigênio e 40% no consumo de carbono, desnitrificando com um crescimento bacteriano comparado a processos convencionais, com uso de temperaturas acima de 15 °C, em particular de 30 a 40 °C.

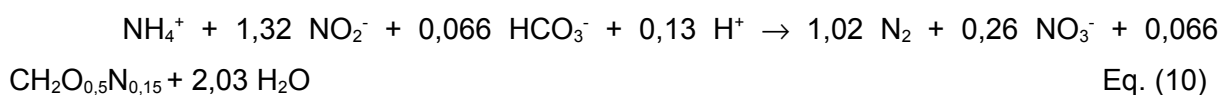
Em um reator em batelada sequencial, a nitrificação via nitrito (*Sharon*) pode ser alcançada trabalhando-se com uma alta concentração de amônia em uma faixa apropriada de pH (Galí *et al.*, 2007).

3.2 ANAMMOX (ANAEROBIC AMMONIA OXIDATION)

O processo *Anammox* é uma alternativa para remover os compostos nitrogenados de águas residuais com alta carga de nitrogênio e baixo teor de matéria orgânica, substituindo o processo tradicional de nitrificação seguida de desnitrificação (Arrojo *et al.*, 2006).

De acordo com Jin *et al.* (2007), o processo *Anammox* ocorre sob condições anóxicas em que NH_4^+ é oxidado a N_2 gasoso usando nitrito (NO_2^-) como aceptor de elétrons, com pequena produção de NO_3^- . O principal produto é o N_2 gasoso, contudo cerca de 10% do nitrogênio alimentado (amônia e nitrito) é convertido a nitrato. É um processo equivalente ao processo clássico de desnitrificação, mas usa amônia como doador de elétrons, para redução do nitrito, ao invés de compostos orgânicos (Galí *et al.*, 2007). Não requer fonte de carbono para a remoção de nitrogênio, por se tratar de um processo litoautotrófico.

Segundo Schmidt *et al.* (2000), é provado que as bactérias autotróficas pertencentes à ordem Planctomycetales realizam reações *anammox*, como é mostrado nas equações (9) e (10).



Do ponto de vista da aplicabilidade industrial, a principal desvantagem deste processo é que ele depende da taxa de crescimento lenta, dos microrganismos *anammox* (Arrojo *et al.*, 2006).

3.3 NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS

A nitrificação e desnitrificação simultâneas (*Simultaneous nitrification and denitrification*) ocorrem pela oxidação do nitrogênio amoniacal em condições aeróbias e a redução de compostos oxidados de nitrogênio, em um mesmo reator, sob condições de aeração.

Isto é possível, segundo Chiu *et al.* (2007), porque os microrganismos nitrificantes são ativos em áreas de alta concentração de oxigênio dissolvido (OD), enquanto os desnitrificantes são ativos em áreas com baixa concentração de OD. Essa distribuição desigual de oxigênio dentro da biomassa permite a proliferação simultânea de bactérias nitrificantes e desnitrificantes.

4 CONCLUSÕES

A remoção biológica convencional de nitrogênio, pela nitrificação seguida da desnitrificação, pode ser afetada por diversos fatores, tais como temperatura, pH, alcalinidade, oxigênio e fontes de energia (carbono).

Novos conceitos e configurações alternativas, como o processo *Sharon*, foram desenvolvidos devido à necessidade de estações de tratamento para, por exemplo, tratar águas residuárias com alta carga de nitrogênio. Outros, como *Anammox*, requerem menor demanda de oxigênio e matéria orgânica em relação ao processo convencional de nitrificação-desnitrificação.

Assim, conclui-se que não há processo único que melhor se adapte a todas as situações de remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes, em cada caso, é necessária a avaliação, a fim de escolher o processo mais adequado.

REFERÊNCIAS

- Arrojo, B.; Mosquera-Corral, A.; Campos, J. L.; Méndez, R. (2006), Effects of mechanical stress on Anammox granules in a sequencing batch reactor (SBR). *Journal of Biotechnology*, **123**, 453-463.
- Benefield, L. D.; Randall, C. W. (1980), *Biological process design for wastewater treatment*. Prentice-Hall Inc., USA.
- Braile, P.M.; Cavalcanti, J.W.A. (1993). *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. CETESB, São Paulo.
- Brasil. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. (2005), 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 Republica Federativa do Brasil, Poder Legislativo, Brasília, DF.
- Chiu, Y. C.; Lee, L. L.; Chang, C. N; Chao, A. C. (2007), Control of carbon and ammonium ratio for simultaneous nitrification and denitrification in a sequencing batch bioreactor. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **59**, 1-7.
- Chang, C.H.; Hao, O.J. (1996), Sequencing batch reactor system for nutrient removal: ORP and pH profiles. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. **67**, 27-38.

- Del Pozo, R.; Diez, V. (2005), Integrated anaerobic-aerobic fixed-film reactor for slaughterhouse wastewater treatment. *Water Research*. **39**, 1114-1122.
- Departament of Environmental Protection Pennsylvania, USA. (2002), The SHARON® High-rate nitrogen removal system: an innovative wastewater treatment process. Available on http://www.dep.state.pa.us/dep/deputate/watermgt/WSM/WSM_TAO/InnovTech/ProjReviews/SharonHiRate.htm. Accessed May 29, 2008.
- Duncan, M. (2004), *Domestic wastewater treatment in developing countries*. Sterling VA, Earthscan London.
- Eckenfelder Jr, W. W. (2000), *Industrial water pollution control*. 3. ed. McGraw-Hill, USA.
- Ferreira, E. S. (2000), Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e denitrificação biológica. Paper presented at 27th Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.
- Fontenot, Q.; Bonvillain, C.; Kilgen, M.; Boopathy, R. (2007), Effects of temperature, salinity, and carbon: nitrogen ratio on sequencing batch reactor treating shrimp aquaculture wastewater. *Bioresource Technology*, **98**, 1700-1703.
- Galí, A.; Dosta, J.; Van Loosdrecht, M. C. M.; Mata-Alvarez, J. (2007), Two ways to achieve an anammox influent from real reject water treatment at lab-scale: Partial SBR nitrification and SHARON process. *Process Biochemistry*. **42**, 715-720.
- Grady, C. P. L., Daigger, G. T.; Lim, H. C. (1999), *Biological wastewater treatment*. 2. ed. Marcel Dekker, New York.
- Guo, J.; Yang, Q.; Peng, Y.; Yang, A.; Wang, S. (2007), Biological nitrogen removal with real-time control using step-feed SBR technology. *Enzyme and Microbial Technology*. **40**, 1564-1569.
- Hammer, M. J.; Jr Hammer, M. J. (2007), *Water and Wastewater Technology*. 6ed. Prentice Hall International Inc, New Jersey.
- Henze, M.; Harremoës, P.; Arvin, E.; La Cour Jansen, J. (2001), *Wastewater treatment: biological and chemical processes*. 3. ed. Springer, Berlin, Germany.
- Jin, R.C.; Zheng, P.; Hu, A. H.; Mahmood, Q.; Hu, B. L.; Jilani, G. (2007), Performance comparison of two anammox reactors: SBR and UFB. *Chemical Engineering Journal*. 1-7.
- Lemaire, R. ; Meyer, R. ; Taske, A. ; Crocetti, G. R. ; Keller, J. ; Yuan, Z. (2006) Identifying causes for N₂O accumulation in a lab-scale sequencing batch reactor performing simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal. *Journal of Biotechnology*. **122**, 62-72.

- Li, B.; Irvin, S. (2007), The comparison of alkalinity and ORP as indicators for nitrification as denitrification in a sequencing batch reactor (SBR). *Biochemical Engineering Journal*. **34**, 248-255.
- Metcalf, L.; Eddy, H. (2003), *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4. ed. Revisado por George Tchobanoglous, Franklin L. Burton, H. David Stensel. McGraw-Hill, New York.
- Schmidt, M.; Wathmann, M. K.; Strous, M.; Juretschko, S.; Jetten, M. S. M.; Metzger, J. W.; Schleifer, K. H., Wagner, M. (2000), Molecular evidence for genus level diversity of bacteria capable of catalyzing anaerobic ammonium oxidation, *System. Appl. Microbiol.* **23**, 93-106.
- Seixo, J.; Varela, M. H.; Coutinho, J. A. P.; Coelho, M. A. Z. (2004), Influence of C/N ratio on autotrophic biomass development in a sequencing batch reactor. *Biochemical Engineering Journal*. **21**, 131-139.
- United States Environmental Protection Agency - EPA. (1993), Process Design Manual. Nitrogen Control. Report number: 625/R-93/010. Washington D.C., pp. 311. Available on <http://nepis.epa.gov/EPA/html/Pubs/pubtitleORD.htm>. Accessed May 26, 2008.
- United States Environmental Protection Agency - EPA.(1999), Wastewater technology fact sheet sequencing batch reactors. Report number: 832/F-99/073. Washington D.C., pp. 8. Available on <http://nepis.epa.gov/EPA/html/Pubs/pubtitleORD.htm>. Accessed May 26, 2008.
- United States Environmental Protection Agency - EPA.(2002), Development document for the proposed effluent limitations guidelines and standards for the meat and poultry products industry point source category (40 CFR 432). Office of Water Mail Code 4303 T. Washington, DC.
- Wang, P.; Li, X.; Xiang, M.; Zhai, Q. (2007), Characterization of efficient aerobic denitrifiers isolated from two different sequencing batch reactors by 16S-rRNA analysis. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. **103**, 563-567.
- Water Environment Federation - WEF; American Society of Civil Engineers - ASCE; Environmental Water Resources Institute - EWRI. (2005), [*Biological nutrient removal \(BNR\) operation in wastewater treatment plants \(Asce Manual and Reports on Engineering Practice\)*](#). McGraw-Hill, New York.
- Wiesmann, U.; Choi, I. S.; Dombrowski, E. M. (2007), *Fundamentals of biological wastewater treatment*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, Germany.
- Zenatti, D. C. (2007), *Avaliação da nitrificação de efluente de abatedouro de tilápia em reator em batelada sequencial com biomassa imobilizada*. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel - PR.

EFEITO DA RELAÇÃO CARBONO:NITROGÊNIO E DO TEMPO DE CICLO NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO EM RBS OPERADO COM E SEM PRÉ-DESNITRIFICAÇÃO

RESUMO

Esta pesquisa teve por objetivo avaliar a influência do tempo de ciclo (TC) 8, 12 e 16 horas, e da relação carbono:nitrogênio ($DQO/N-NO_2^-+N-NO_3^-$) 3, 6 e 9, ajustada pela adição de manipueira, no desempenho de um RBS, operado com e sem pré-desnitrificação, na remoção de nitrogênio de água residuária de processo de abate e industrialização de aves. Na operação do sistema utilizaram-se as etapas de enchimento, reação, sedimentação, descarte e repouso, em duas condições distintas: condição I com a etapa de reação composta pelas fases aeróbia/anóxica e condição II com a etapa de reação composta pelas fases anóxica I/aeróbia/anóxica II. O reator em bateladas sequenciais, com volume de trabalho de 5 L, foi operado em escala de bancada com efluente pré-tratado anaerobiamente por lagoa de estabilização anaeróbia. Para tal, utilizou-se um planejamento fatorial completo (3^2), análise de variância ($\alpha = 0,05$) e significância dos modelos para as variáveis resposta: remoção de $N-NH_4^+$ (%) na etapa de nitrificação; remoção de $N-NO_2^-$ e de $N-NO_3^-$ (%) nas etapas de pré-desnitrificação e desnitrificação e a remoção de nitrogênio inorgânico total ($N-NH_4^++N-NO_2^-+N-NO_3^-$) (%) no processo completo. Foram monitorados os parâmetros, temperatura, pH, alcalinidade, potencial redox, salinidade e condutividade elétrica, como indicadores dos processos de nitrificação e desnitrificação. Os maiores percentuais de remoção de nitrogênio inorgânico total foram obtidos, para ambas as condições testadas (I e II), nas faixas de TC de 12 a 16 horas e relação C/N de 3 a 6, com valores médios de eficiências de 80,76 e 85,57% na condição I e 90,99 e 91,09% na condição II, respectivamente. Apesar da condição II ter apresentado um percentual de remoção de nitrogênio inorgânico total, superior à condição I, apenas a condição I apresentou regressão estatisticamente significativa e preditiva, para todas as etapas envolvidas na remoção de nitrogênio.

Palavras-chave: pós-tratamento, remoção de nutrientes, nitrificação e desnitrificação, processamento de aves.

1 INTRODUÇÃO

A avicultura mundial e também a brasileira desenvolveram-se e modernizaram-se rapidamente, alcançando níveis elevados de produtividade nos últimos 30 anos. Segundo a ABEF (2008), o Brasil conquistou um espaço significativo na produção mundial de carne de frango, passando de 1,4% em 1961 para, aproximadamente, 15% em 2008, calculada em 74 milhões de toneladas.

Com este aumento de produção, houve um aumento significativo na quantidade de efluentes gerados no abate. De acordo com Machado *et al.* (2004), é requerido um volume de 20 a 40 L de água por ave abatida. A Inspeção Federal do Ministério da Agricultura e do Abastecimento recomenda um consumo médio de 30 L de água por ave abatida (Brasil, 2010).

O lançamento destes efluentes não tratados ou tratados inadequadamente tem sido a causa de sérios danos ao meio ambiente. Uma das consequências dos impactos antrópicos nos ecossistemas aquáticos é a ocorrência de acelerados processos de eutrofização, causados pelo enriquecimento artificial desses ecossistemas com nutrientes, principalmente, compostos nitrogenados e fosfatados. De acordo com Grady *et al.* (1999), nas águas residuárias o nitrogênio se compõe principalmente de nitrogênio amoniacal e orgânico (aminoácidos, proteínas, nucleotídeos, entre outros constituintes) e, ocasionalmente, ocorrem traços de suas formas oxidadas, nitrito e, principalmente, nitrato.

Convencionalmente, os processos biológicos aplicados para remoção de compostos nitrogenados de efluentes, contemplam a nitrificação e a desnitrificação, em reatores distintos. A nitrificação ocorre, em meio aeróbio, sob a ação de bactérias autotróficas que oxidam o nitrogênio amoniacal a nitrito e nitrato, respectivamente, e a desnitrificação, em que as bactérias heterotróficas reduzem as formas oxidadas do nitrogênio a nitrogênio gasoso, utilizando uma fonte de carbono, em ambiente caracterizado pela ausência de oxigênio (Metcalf e Eddy, 2003).

A fonte de carbono, matéria orgânica biodegradável, doadora de elétrons para o processo de desnitrificação é um fator crítico e limitante, relacionado à eficiência do processo. Segundo Han *et al.* (2008), várias medidas têm sido utilizadas para corrigir esta limitação, como a adição de químicos facilmente biodegradáveis, tais como o etanol (Guo *et al.*, 2007), o glicerol e o acetato (De Schryver e Verstraete, 2009), a sacarose (Queiroz *et al.*, 2007) ou, ainda, a manipueira, resíduo líquido originado na industrialização da mandioca e que apresenta alta carga orgânica e baixa concentração de nutrientes (Kummer, 2008). Além da adição de fonte de carbono, outras medidas são contempladas como o uso de pré-desnitrificação (Rene *et al.*, 2007; Han *et al.*, 2008) e de modificações no padrão de alimentação - enchimento escalonado (Zhu *et al.*, 2009).

Recentemente, tem-se buscado a aplicação de processos conjugados, como os reatores em bateladas sequenciais (RBS), incorporando alternadamente períodos aeróbios e anóxicos, com operações sequenciais ao longo do tempo. De acordo com a U.S. EPA (1999), os RBS têm despertado interesse devido à redução de custos que estes sistemas oferecem, em relação aos processos contínuos como, por exemplo, os lodos ativados convencionais e à alta eficiência atingida na redução de nutrientes e matéria orgânica, de 85 a 95%, além de maior flexibilidade e controle operacional.

Moreira *et al.* (2002), avaliando a operação de RBS aplicado para remoção de matéria carbonácea e nutrientes de águas residuárias de abatedouro avícola, obtiveram valores médios de remoção de matéria orgânica, amônia, nitrito e nitrato de 81, 83, 54 e 72%, respectivamente, com ciclo operacional de 12,25 h (4 h de alimentação aerada, 7,25 h de reação aerada e 1h de sedimentação).

Li *et al.* (2008), ao avaliarem a operação de um RBS, com ciclos de 8 horas, aplicado para remoção de matéria orgânica e nutrientes de efluentes de abatedouros, obtiveram eficiências médias de 96%, tanto para remoção de matéria orgânica (DQO) quanto para a remoção de nitrogênio total (NT). Resultados similares foram obtidos por Ra *et al.* (2000), aplicando RBS para remoção de nutrientes e matéria orgânica em águas residuárias de suinocultura.

Apesar da comprovada eficiência, a remoção biológica de nitrogênio em RBS é influenciada por uma série de fatores, que podem afetar os processos de nitrificação e desnitrificação, dentre eles temperatura, pH, potencial redox, alcalinidade, salinidade, concentrações de oxigênio e de substrato, relação carbono:nitrogênio, tempo de detenção hidráulico e tempo de retenção celular (Kargi e Uygur, 2004; Fontenot *et al.*, 2007; Guo *et al.*, 2007; Meng *et al.*, 2008; Hu *et al.*, 2009).

Neste contexto esta pesquisa teve por objetivo avaliar a influência do tempo de ciclo (TC) e da relação carbono:nitrogênio (C/N) no desempenho de um RBS, operado com e sem pré-desnitrificação, na remoção de nitrogênio de água residuária de processo de abate e industrialização de aves.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 COMPOSIÇÃO DOS SUBSTRATOS

A água residuária utilizada foi proveniente do setor de abate e industrialização de aves, localizado na região Sudoeste do estado do Paraná (Brasil) e a manípueira, utilizada

como fonte de carbono, foi coletada em uma indústria de fécula de mandioca, localizada na região Oeste do estado do Paraná (Brasil). As amostras foram coletadas, nas respectivas indústrias, de acordo com as recomendações da NBR 9898/1987 (ABNT, 1987) e armazenadas a cerca de 5 °C negativos para preservação até o momento de sua utilização no reator.

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentados os valores médios dos parâmetros físico-químicos de caracterização do efluente, pré-tratado anaerobiamente, utilizado no experimento e a caracterização da manipueira, utilizada como fonte de carbono. Os dados foram obtidos a partir de seis amostras.

Tabela 1 - Caracterização do efluente da lagoa de estabilização anaeróbia do processo de abate e industrialização de aves

Parâmetros	Valores (Média ± Desvio padrão)	
	Condição I (aeróbia/anóxica)	Condição II (anóxica I/aeróbia/anóxica II)
NTK (mg.L ⁻¹)	143,17 ± 6,05	175,35 ± 13,44
N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	135,12 ± 4,07	168,14 ± 15,64
N-NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	3,17 ± 0,90	4,50 ± 1,50
N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	8,08 ± 1,76	9,58 ± 2,19
DQO (mg.L ⁻¹)	383,75 ± 50,57	355,67 ± 20,70
pH	6,93 ± 0,03	6,75 ± 0,14
ST (mg.L ⁻¹)	586,00 ± 21,80	589,80 ± 24,61
SSV (mg.L ⁻¹)	138,17 ± 7,58	140,96 ± 7,35
Potencial redox (mV)	-44,23 ± 44,63	-19,33 ± 4,43
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	740,93 ± 18,32	751,76 ± 10,42
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	1384,33 ± 37,62	1410,67 ± 118,88
Salinidade (%)	0,69 ± 0,02	0,70 ± 0,05
Temperatura (°C)	21,92 ± 3,91	21,50 ± 0,85

Tabela 2 - Caracterização da manipueira

Parâmetros	Valores (Média ± Desvio padrão)	
	Condição I (aeróbia/anóxica)	Condição II (anóxica I/aeróbia/anóxica II)
pH	4,52 ± 0,12	3,90 ± 0,09
N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	3,46 ± 0,65	3,57 ± 0,34
DQO (mg. L ⁻¹)	6767,71 ± 577,04	7017,71 ± 500,21

2.2 REATOR EM BATELADA SEQUENCIAL E CONDIÇÕES OPERACIONAIS

A pesquisa foi desenvolvida em escala de bancada no laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, *campus* Medianeira/PR (Brasil). O reator em bateladas sequenciais foi confeccionado em polietileno em formato cilíndrico com diâmetro de 185 mm, volume total de 7 L e volume de trabalho de 5 L, com 1,25 L de biomassa retida no reator após a etapa de sedimentação e descarte, ou seja, 25% do volume total de

trabalho. Inicialmente o reator foi inoculado com lodo ativo proveniente de outro RBS, com concentração inicial de sólidos suspensos voláteis (SSV) de 2000 mg.L^{-1} , correspondendo a uma concentração inicial de 740 mg.L^{-1} de sólidos suspensos voláteis dispersos na massa líquida do reator (MLSSV).

O sistema de aeração usado na fase aeróbia constituiu-se de um aerador (marca modelo A-420), acoplado a um fluxômetro para controle da vazão de entrada de ar, ajustada manualmente para $3,0 \text{ L.min}^{-1}$ para um volume de efluente de 5 L, sendo a difusão feita por duas pedras porosas. Nas fases anóxicas, utilizou-se um agitador mecânico acionado à velocidade de 25 rpm, apenas para manter o sistema homogeneizado. A Figura 1 apresenta o esquema geral do reator.

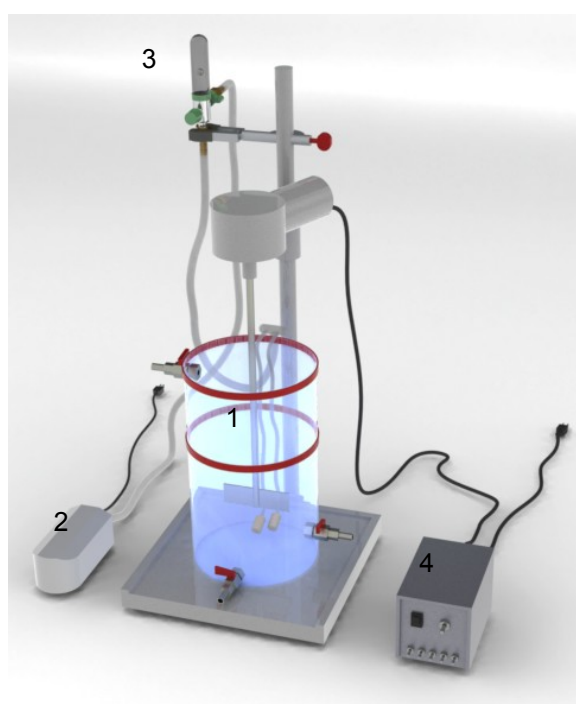


Figura 1 - Esquema do reator em bateladas sequenciais. (1) reator RBS; (2) sistema de aeração; (3) fluxômetro; (4) sistema de agitação.

A correção da alcalinidade na fase aeróbia, quando necessária, foi efetuada pela adição do bicarbonato de sódio (NaHCO_3), com o objetivo de manter a razão de alcalinidade/ N-NH_4^+ superior à estequiometria de 7,14 mg de CaCO_3 por mg de amônio oxidado (Li e Irvin, 2007), considerando que 1 g de alcalinidade na forma de CaCO_3 equivale a 1,22 g HCO_3^- . Escolheu-se o NaHCO_3 como fonte de alcalinidade, por este apresentar maior solubilidade que o CaCO_3 .

O reator (RBS) foi operado com as etapas enchimento, reação, sedimentação, descarte e repouso, em duas condições distintas (I e II). Na condição I a etapa de reação foi composta pelas fases aeróbia/anóxica e na condição II, composta pelas fases anóxica I/aeróbia/anóxica II.

O sistema foi mantido em sala climatizada à temperatura de 26 °C (± 1 °C). A concentração de sólidos suspensos voláteis dispersos na massa líquida do reator (MLSSV) foi mantida a $2600,31 \pm 7,54$ mg.L⁻¹ na condição I e a $2605,90 \pm 5,20$ mg.L⁻¹ na condição II. A U.S. EPA (1999) recomenda que a concentração de SSV no reator esteja entre 2000 e 4000 mg.L⁻¹. Para o ajuste da concentração de SSV, adotou-se a metodologia baseada na densidade óptica traçando-se uma curva padrão da densidade óptica *versus* concentração de SSV, determinada em espectrofotômetro a 700 nm (Damasceno *et al.*, 2003), efetuando-se descartes periódicos de lodo ao final de cada batelada, com base nos valores obtidos.

Foram avaliados os fatores tempo de ciclo (TC), com ciclos de 8, 12 e 16 horas e a relação carbono:nitrogênio ($\text{DQO}/\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$) ajustada no início do processo de desnitrificação, com valores de 3, 6 e 9. Adicionou-se, para o ajuste destes valores de relação C/N, volumes de manipueira nas faixas de 270 a 310 mL, 570 a 610 mL e 950 a 1000 mL, na condição I e volumes nas faixas de 280 a 300 mL, 560 a 580 mL e 880 a 900 mL, na condição II, respectivamente. Compuseram-se 9 tratamentos, com 4 repetições por tratamento para a condição I e 3 repetições para a condição II, resultando em 36 e 27 ensaios (bateladas), respectivamente, realizados de forma aleatória. Entre cada tratamento distinto, efetuaram-se dois ensaios intermediários, para adaptação e ajuste da nova condição a ser testada, sem coleta estatística de dados.

A Tabela 3 apresenta a distribuição dos TC nas etapas operacionais do reator.

Tabela 3 - Tempos de ciclo (TC) avaliados, divididos nas etapas operacionais de funcionamento do reator

Etapas operacionais	Tempos de ciclo (TC) – Condição I		
	8 h (480 min)	12 h (720 min)	16 h (960 min)
Alimentação	instantânea	instantânea	instantânea
Reação aeróbia	4,5 h (270 min)	7,35 h (440 min)	10,15 h (610 min)
Reação anóxica	2,0 h (120 min)	3,15 h (190 min)	4,35 h (260 min)
Sedimentação	1 h (60 min)	1 h (60 min)	1 h (60 min)
Descarte	0,1 h (6 min)	0,1 h (6 min)	0,1 h (6 min)
Repouso	0,4 h (24 min)	0,4 h (24 min)	0,4 h (24 min)
Etapas operacionais	Tempos de ciclo (TC) – Condição II		
	8 h (480 min)	12 h (720 min)	16 h (960 min)
Alimentação	instantânea	instantânea	instantânea
Reação anóxica I	0,65 h (40 min)	1,05 h (65 min)	1,45 h (85 min)
Reação aeróbia	4,55 h (270 min)	7,35 h (440 min)	10,15 h (610 min)
Reação anóxica II	1,30 h (80 min)	2,1 h (125 min)	2,9 h (175 min)
Sedimentação	1 h (60 min)	1 h (60 min)	1 h (60 min)

Descarte	0,1 h (6 min)	0,1 h (6 min)	0,1 h (6 min)
Repouso	0,4 h (24 min)	0,4 h (24 min)	0,4 h (24 min)

2.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

As amostras foram coletadas no início e término de cada fase que compuseram as etapas de reação da condição I (aeróbia/anóxica) e da condição II (anóxica I/aeróbia/anóxica II) e, após a etapa de sedimentação, com auxílio de uma seringa de 80 mL. Após a coleta, as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm por 10 minutos (Fontenot *et al.*, 2007) e analisadas quanto aos parâmetros nitrogênio amoniacal, nitrato, nitrito e demanda química de oxigênio. Além destes parâmetros, a cada batelada, monitorou-se o pH, o potencial redox, a condutividade elétrica, a salinidade, a alcalinidade total e a temperatura. Ao final de cada batelada determinou-se a concentração de sólidos suspensos voláteis no lodo do reator.

Seguiram-se os procedimentos descritos pelo *Standard Methods* (APHA, 1998) para sólidos suspensos voláteis (Método 2540E), nitrogênio amoniacal total (Método 4500F), demanda química de oxigênio (Método 5220D) e alcalinidade total (Método 2320B). Nitrato e nitrito foram analisados, respectivamente, pelos métodos da redução do cádmio e do sulfato ferroso, com kits *Hach* para análises de águas e águas residuárias (*Hach*, DR 2010). O pH, o potencial redox, a condutividade, a salinidade e a temperatura foram mensurados com auxílio de uma sonda multiparâmetros (modelo HI 769828, *Hanna Instruments*).

2.4 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Para a análise dos resultados obtidos no processo de remoção de nutrientes, utilizou-se um planejamento fatorial completo (3^2), em que foram consideradas como variáveis independentes o tempo de ciclo (TC) e a relação carbono:nitrogênio (C/N), cujos respectivos níveis estão apresentados na Tabela 4. As variáveis dependentes ou respostas analisadas foram remoção de N-NH_4^+ (%) na etapa de nitrificação, remoção de N-NO_2^- e de N-NO_3^- (%) nas etapas de pré-desnitrificação e desnitrificação e remoção de nitrogênio inorgânico total ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$) no processo completo (%). O nível de significância considerado foi de 5%. Para validação dos modelos foi utilizada a análise de variância, verificando-se o coeficiente de determinação (R^2) e o teste F, obtidos com auxílio do software *STATISTICA for Windows* versão 7.0, da *STATSOFT*™.

Tabela 4 - Fatores experimentais e variáveis codificadas do delineamento experimental

Fatores experimentais	Variáveis codificadas		
	- 1	0	+ 1
TC (horas)	8	12	16
Relação C/N (DQO/N-NO ₂ ⁻ +N-NO ₃ ⁻)	3	6	9

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 REMOÇÃO DE NITROGÊNIO EM FUNÇÃO DOS FATORES TEMPO DE CICLO (TC) E RELAÇÃO C/N NA CONDIÇÃO I

A Tabela 5 apresenta a matriz do delineamento experimental, com os níveis de cada fator (TC e relação C/N) e as variáveis respostas obtidas quanto à remoção de nitrogênio, nas etapas de nitrificação e desnitrificação, no decorrer dos ensaios realizados.

Tabela 5 - Delineamento experimental com valores codificados e respostas quanto à eficiência de remoção de nitrogênio

Ensaio	Fatores		Variáveis resposta			
	TC (horas)	Relação C/N	Nitrificação	Desnitrificação		Processo completo*
			Remoção de N-NH ₄ ⁺ (%)	Remoção de N-NO ₂ ⁻ (%)	Remoção de N-NO ₃ ⁻ (%)	Remoção de N-inorgânico (%)
1	-1 (8)	-1 (3)	68,65	94,55	97,43	75,01
2	-1 (8)	-1 (3)	70,93	90,00	93,64	75,61
3	-1 (8)	-1 (3)	66,60	93,33	95,60	73,07
4	-1 (8)	-1 (3)	59,48	92,00	94,81	65,52
5	-1 (8)	0 (6)	73,94	88,00	93,63	69,00
6	-1 (8)	0 (6)	60,42	84,00	92,86	53,63
7	-1 (8)	0 (6)	64,32	84,00	90,86	62,24
8	-1 (8)	0 (6)	68,00	80,00	86,93	61,48
9	-1 (8)	+1 (9)	57,52	70,00	70,75	47,11
10	-1 (8)	+1 (9)	50,91	20,00	22,67	42,65
11	-1 (8)	+1 (9)	40,59	30,00	20,00	41,49
12	-1 (8)	+1 (9)	41,79	20,00	14,00	45,39
13	0 (12)	-1 (3)	80,47	60,00	96,00	79,43
14	0 (12)	-1 (3)	83,07	70,00	96,86	83,09

15	0 (12)	-1 (3)	85,74	60,00	97,10	85,75
16	0 (12)	-1 (3)	84,91	66,67	96,94	80,98
17	0 (12)	0 (6)	89,13	92,73	95,15	81,60
18	0 (12)	0 (6)	87,63	92,73	95,23	81,96
19	0 (12)	0 (6)	85,84	84,00	93,53	77,64
20	0 (12)	0 (6)	84,89	84,00	95,24	81,82
21	0 (12)	+1 (9)	83,93	80,00	81,89	73,30
22	0 (12)	+1 (9)	83,55	76,00	76,63	68,82
23	0 (12)	+1 (9)	79,19	70,00	70,33	57,63
24	0 (12)	+1 (9)	78,64	33,33	33,33	67,50
25	+1 (16)	-1 (3)	88,09	95,56	92,14	75,35
26	+1 (16)	-1 (3)	92,58	96,00	98,68	87,15
27	+1 (16)	-1 (3)	92,85	98,18	98,90	90,43
28	+1 (16)	-1 (3)	90,59	96,36	98,82	89,34
29	+1 (16)	0 (6)	95,11	87,50	92,91	82,65
30	+1 (16)	0 (6)	99,19	82,50	91,57	81,13
31	+1 (16)	0 (6)	99,86	84,44	94,00	85,40
32	+1 (16)	0 (6)	97,97	85,45	93,13	77,15
33	+1 (16)	+1 (9)	95,94	68,57	83,30	63,90
34	+1 (16)	+1 (9)	99,96	72,50	85,62	72,59
35	+1 (16)	+1 (9)	99,96	65,00	68,47	54,90
36	+1 (16)	+1 (9)	99,87	64,00	72,32	59,77

*Ciclo completo do RBS (nitrificação + desnitrificação).

Com os resultados experimentais obtidos nas etapas de nitrificação e de desnitrificação, a partir do planejamento fatorial completo, obtiveram-se os valores dos efeitos estimados de cada parâmetro (TC e relação C/N) sobre as variáveis resposta (Tabela 5). Os valores que apresentaram p-valor inferior a 0,05 foram considerados significativos para o intervalo de 95% de confiança. A partir dos valores significativos, obtiveram-se equações matemáticas do modelo de regressão quadrático, que melhor se ajustaram aos dados. Na Tabela 6 são apresentadas as equações obtidas, assim como os coeficientes de determinação (R^2) e os valores da razão de F (F_{cal}/F_{tab}), gerados a partir da análise de variância.

Tabela 6 - Modelos de regressão quadráticos obtidos para remoção de nitrogênio (%), na condição I

Modelo de regressão quadrático	R^2	F_{cal}/F_{tab}
(Eq.1) Remoção de $N-NH_4^+$ (%) = $80,06 + 17,87TC + 2,89(TC)^2 - 2,17C/N + 2,85(C/N)^2 + 6,65 TC \times C/N$	0,952	29,0
(Eq.2) Remoção de $N-NO_2^-$ (%) = $75,32 + 6,26TC - 14,30C/N + 7,85(C/N)^2 + 7,12TC \times C/N + 10,98 (TC)^2 \times C/N$	0,783	5,2
(Eq.3) Remoção de $N-NO_3^-$ (%) = $82,54 + 8,20TC - 19,07C/N + 7,79(C/N)^2 + 10,95TC \times C/N - 5,46TC \times (C/N)^2$	0,800	5,8
(Eq.4) Remoção de N-inorgânico no processo completo (%) = $70,87 + 8,65TC + 4,31(TC)^2 - 11,07C/N + 2,83(C/N)^2 + 2,49(TC)^2 \times C/N$	0,889	11,7

O coeficiente de determinação R^2 , apresentado na Tabela 6, quantifica a qualidade do ajuste, pois fornece uma medida da proporção da variação, explicada pela equação de regressão, em relação à variação total das respostas. O teste F apresenta a razão entre o F calculado e o F tabelado, sendo que, quando esta relação for superior a 1, a regressão é considerada estatisticamente significativa, havendo relação entre as variáveis independentes e dependentes. Segundo Barros Neto *et al.* (2007), para que uma regressão seja, não apenas estatisticamente significativa, mas também útil para fins preditivos, o valor da razão deve ser no mínimo maior que 4.

3.1.1 REMOÇÃO DE N-NH_4^+ (%) NA ETAPA DE NITRIFICAÇÃO

O modelo de regressão quadrático, apresentado na Eq. 1 (Tabela 6) ajustado para os dados da eficiência de remoção de N-NH_4^+ , apresentou $R^2 = 0,952$, significando que 95,2% da variação na eficiência de remoção de N-NH_4^+ é explicada pelo modelo apresentado.

Na obtenção da Eq. 1 foram considerados apenas os valores significativos ($p\text{-valor} < 0,05$), sendo estes, os fatores TC linear e quadrático, a relação C/N linear e quadrática e a interação linear entre os fatores TC e C/N. Na Figura 2 é apresentada a estimativa dos efeitos lineares, quadráticos e da interação das variáveis independentes. Considera-se no diagrama de Pareto que os efeitos que estão além da linha tracejada ($p\text{-valor} = 0,05$) são significativos para um intervalo de confiança de 95%.

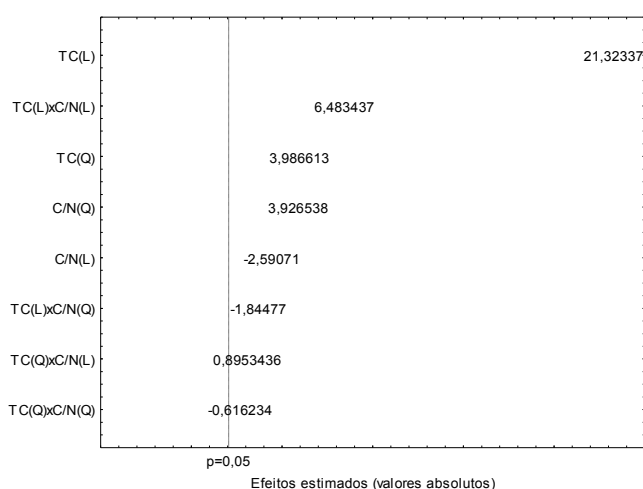


Figura 2 - Diagrama de Pareto para a variável eficiência de remoção de N-NH_4^+ (%).

Para o ajuste do modelo aos dados, foi necessária a análise de variância (ANOVA). A partir dos resultados obtidos, verificou-se que a regressão foi significativa para descrever os resultados experimentais e que o modelo quadrático é válido para prever o comportamento do processo, pois, para o intervalo de confiança de 95%, o $F_{\text{cal}} = 67,415$, foi maior do que o $F_{\text{tab}} (8;27;0,05) = 2,324$, o que torna o modelo passível de ser usado para estimar valores da eficiência de remoção de N-NH_4^+ (%), na etapa da nitrificação.

A utilização do planejamento fatorial possibilita a pesquisa das duas variáveis (TC e relação C/N) simultaneamente e a determinação de regiões de máxima eficiência de remoção de N-NH_4^+ (%). Na Figura 3 é apresentado o gráfico de contorno da resposta em função do TC e da relação C/N.

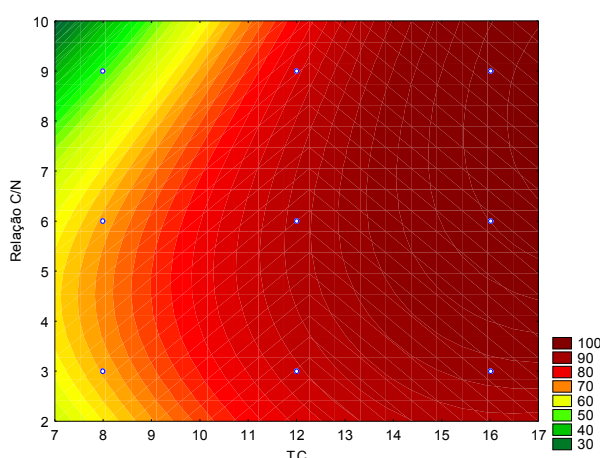


Figura 3 Gráfico de contorno para a eficiência de remoção de N-NH_4^+ (%) em função do TC e da relação C/N.

Na Figura 3 verifica-se que o TC apresentou efeito positivo, indicando que um aumento do TC, em horas, promove maiores percentuais de eficiência de remoção de N-NH_4^+ (%).

Os melhores valores de eficiência de remoção de N-NH_4^+ foram obtidos com TC de 16 horas e com as relações C/N entre 6 e 9. Nestas faixas de investigação, a eficiência de remoção de N-NH_4^+ ficou entre 95,11 e 99,87%, com valores médios de 98,03% para relação C/N 6 e 98,93% para relação C/N 9. Quando o TC em estudo foi de 8 e 12 h, para qualquer relação C/N testada, a remoção de N-NH_4^+ foi em torno de 60% e 80%, respectivamente.

Li e Irvin (2007) testaram os TDH 2; 3,6 e 9 dias no tratamento de efluente sintético em RBS, visando à remoção de matéria orgânica e nitrogênio e observaram que, tanto a remoção de DQO quanto a de nitrogênio [N-NH_4^+], foram afetadas pelo menor valor de TDH. A eficiência de remoção de nitrogênio decaiu substancialmente, para valores inferiores a

5%, com o menor TDH testado (2 dias), já para os TDH de 3,6 e 9 dias a eficiência atingida foi de praticamente 100%.

Kargi e Uygur (2004) avaliaram o desempenho do sistema RBS, aplicado para remoção de nutrientes e matéria orgânica em efluente sintético, simulando esgoto sanitário, com idade do lodo fixa em 10 dias e tempo de detenção hidráulico (TDH) variável, entre as fases que compõem a etapa de reação (anaeróbia/anóxica I/aeróbia I/ anóxica II/aeróbia II), totalizando valores de TDH total na faixa de 8 a 12 horas. Os melhores resultados de remoção de nutrientes foram obtidos com TDH de 2 h na fase anaeróbia, 1 h na fase anóxica I, 4,5 h na fase aeróbia I, para efetiva redução de DQO e nitrificação e 1,5 h para as fases anóxica II e aeróbia II, para remoção residual de nutrientes e matéria orgânica. O TDH ótimo total na etapa de reação foi de 10,5 horas (2/1/4,5/1,5/1,5), onde se obtiveram remoções médias de 96% de DQO e 87% de N-NH_4^+ . Observa-se que o TDH ótimo obtido pelos autores, para a fase aeróbia I (nitrificação) foi de 4,5 h, suficiente para nitrificação do efluente que apresentou uma concentração inicial de nitrogênio total de 50 mg.L^{-1} , tempo que não foi suficiente para o efluente avícola em estudo, que apresentou uma concentração inicial de nitrogênio total três vezes superior.

3.1.2 REMOÇÃO DE N-NO_2^- E N-NO_3^- (%) NA ETAPA DE DESNITRIFICAÇÃO

As equações empíricas (Eq. 2 e 3), apresentadas na Tabela 6, mostraram razoáveis coeficientes de determinação de 0,783 e 0,800, respectivamente, para as remoções de N-NO_2^- e de N-NO_3^- (%). Na obtenção dessas equações foram considerados apenas os fatores significativos ($p\text{-valor} < 0,05$). Para a Eq. 2, os fatores foram TC linear, a relação C/N linear e quadrática, a interação linear entre os fatores TC e a relação C/N e a interação entre os fatores TC(Q) e relação C/N(L). Para Eq. 3, os fatores significativos foram o TC linear, a relação C/N linear e quadrática, a interação linear entre os fatores TC e C/N e a interação TC (L) e C/N (Q).

Na Figura 4 é apresentado o diagrama de Pareto que ilustra a estimativa dos efeitos, em relação à eficiência de remoção de N-NO_2^- (A) e de N-NO_3^- (B).

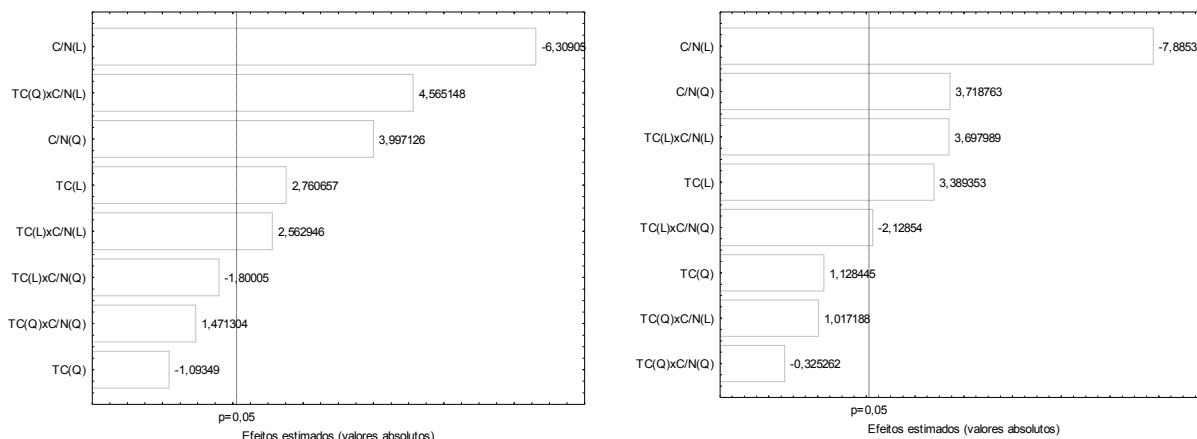


Figura 4 - Diagrama de Pareto para variável eficiência (%) de remoção de N-NO_2^- (A) e N-NO_3^- (B).

Para verificação da adequação dos modelos de remoção de N-NO_2^- e N-NO_3^- aos dados, foi necessária a análise de variância (ANOVA) e, a partir dos resultados apresentados nesta análise, verificou-se que a regressão apresentou valores significativos e preditivos, tanto para a remoção de N-NO_2^- (%) quanto para a remoção de N-NO_3^- (%), para o intervalo de 95% de confiança. O $F_{\text{cal}} = 12,176$ foi maior do que o $F_{\text{tab}} (8;27;0,05)=2,324$ para a remoção de N-NO_2^- (%), assim como, o $F_{\text{cal}} = 13,510$ foi maior do que o $F_{\text{tab}} (8;27;0,05)=2,324$ para a remoção de N-NO_3^- (%), indicando que o modelo quadrático é válido para descrever o comportamento do processo, no intervalo de 95% de significância.

Nas Figuras 5 (A) e 5 (B), é apresentado o comportamento do processo, quanto à eficiência de remoção de N-NO_2^- e de N-NO_3^- , respectivamente, na etapa de desnitrificação, através dos gráficos de contorno.

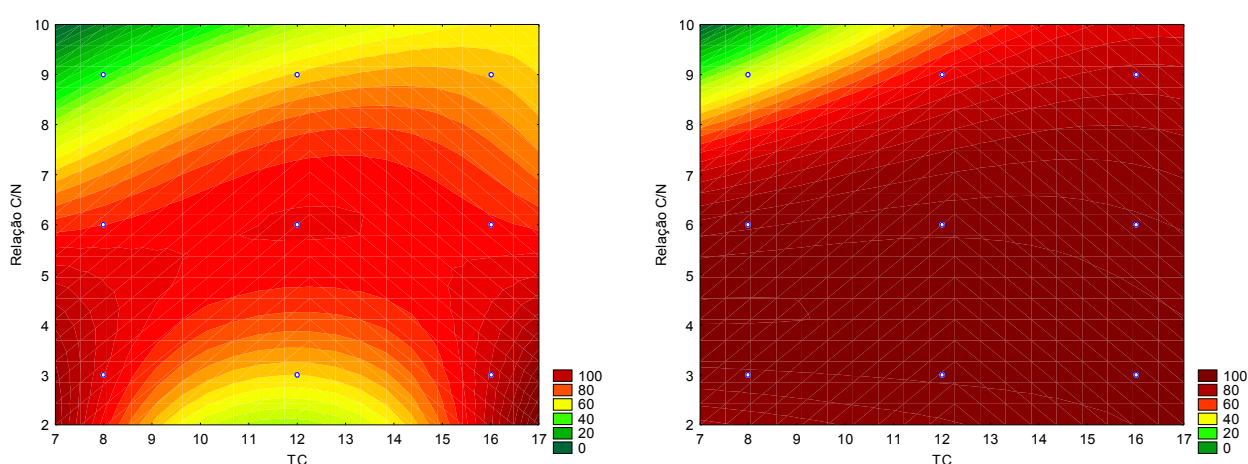


Figura 5 - Gráfico de contorno para eficiência de remoção (%) de N-NO_2^- (A) e de N-NO_3^- (B), em função do TC e da relação C/N.

Na Figura 5 (A), observa-se que a eficiência de remoção de N-NO_2^- (%), nos dois fatores e nos seus níveis, apresentou valores médios entre 35,00 e 96,53%. Os melhores valores de eficiência de remoção, em média de 84,97 e 96,53%, foram obtidos com TC de 16 h nas relações C/N de 6 e 3, respectivamente. No entanto, no TC de 8 h também foram obtidos resultados satisfatórios, em média de 84,00 e 92,47 %, respectivamente para as relações C/N de 6 e 3.

Observa-se na Figura 5 (B) que a remoção de N-NO_3^- , nos dois fatores e nos seus níveis, apresentou valores médios entre 31,85 e 97,14%. Os melhores valores de eficiência de remoção de N-NO_3^- , em média 97,14; 96,73 e 95,37 %, foram obtidos, respectivamente, nos TC de 16 h, 12 h e 8 h com a relação C/N de 3. Na relação C/N de 6, também foram obtidos resultados satisfatórios para todos os TC avaliados (16 h, 12 h e 8 h), com média de 92,90; 94,79 e 91,07%, respectivamente.

As menores eficiências de remoção de N-NO_3^- foram obtidas com a relação C/N de 9, com valores médios de 79,13; 65,55 e 31,55% para os TC de 16 h, 12 h e 8 h, respectivamente. De acordo com Chiu e Chung (2003), a relação DQO/nitrato ótima, para que o processo de desnitrificação convencional ocorra, deve estar entre 6 e 8.

Optou-se pelo ajuste da relação C/N ($\text{DQO}/(\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$) no início da fase anóxica, pois, durante a desnitrificação, uma fonte de carbono orgânico é requerida como doadora de elétrons para que ocorra a redução do nitrito e nitrato a nitrogênio gasoso. Segundo Lemaire *et al.* (2006), quando a quantidade de carbono orgânico é insuficiente, podem ocorrer falhas na desnitrificação, como por exemplo, o acúmulo de óxido nitroso (N_2O).

3.1.3 REMOÇÃO DE NITROGÊNIO INORGÂNICO TOTAL NO PROCESSO COMPLETO (%)

O modelo de regressão quadrático apresentado na Eq. 4 (Tabela 6) descreve, em 88,9% ($R^2=0,889$), a variação observada nos dados de eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$) no processo completo (nitrificação-desnitrificação), ao nível de 5% de significância. Na obtenção da Eq. 4, consideraram-se apenas os fatores que influenciaram de forma significativa a eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$), no processo completo.

A análise de variância foi necessária para o ajuste do modelo aos dados. Verificou-se, pela ANOVA, que o modelo quadrático é válido para descrever o comportamento do processo, visto que o valor do $F_{\text{cal}} = 27,102$ foi maior do que o $F_{\text{tab}}(8;27;0,05) = 2,324$.

Na Figura 6, através do gráfico de superfície de resposta, é apresentado o comportamento do processo, quanto à eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$) no processo completo.

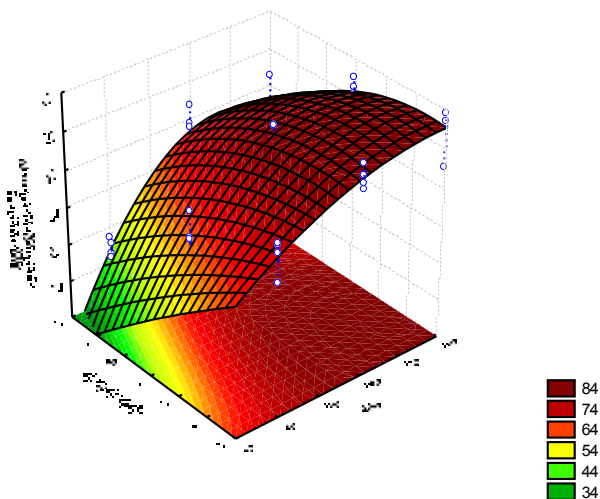


Figura 6 - Superfície de resposta para a eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total em função do TC e relação C/N, na condição I.

Observa-se na Figura 6 e Eq. 4 que o TC foi o fator de maior importância no processo de remoção de nitrogênio inorgânico total. O seu valor positivo indica que a remoção de nitrogênio é favorecida pelo aumento do TC.

Os melhores resultados de eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total foram obtidos para os valores de TC entre 12 e 16 h e valores de relação C/N entre 3 e 6, com médias entre 80,76 e 85,57%. Para os mesmos valores de TC e relação C/N de 9, as eficiências de remoção obtidas foram de 66,81 e 62,79%, respectivamente. Em condições de TC de 8 h para os valores de relações C/N 3, 6 e 9, as médias de eficiência de remoção obtidas foram 72,30; 61,59 e 44,16%, respectivamente.

Dallago (2009) também observou um efeito positivo do fator TC, avaliando o desempenho do sistema RBS aplicado para remoção de nutrientes e matéria orgânica em efluente avícola, sob diferentes TCs (12, 16 e 20 horas) e concentrações iniciais de N-NH_4^+ (80, 100 e 120 mg.L^{-1}), concluiu que as remoções ótimas de nitrogênio inorgânico total durante os processos de nitrificação-desnitrificação, em média 73 e 78%, foram obtidas com TCs entre 16 e 20 horas, nas concentrações de N-NH_4^+ entre 80 e 100 mg.L^{-1} , respectivamente.

Hu *et al.* (2009) avaliaram em escala laboratorial a influência de diferentes valores de relação C/N (0,5; 1; 2; 4; 8 e 16) na remoção de nitrogênio amoniacal de efluente sintético simulando águas residuárias municipais, sob os TCs de 12 e 24 h. Observaram que houve aumento na eficiência de remoção de nitrogênio total (NT) com o aumento do tempo

de ciclo, com valores médios de eficiência de remoção de NT, no TC de 24 h, de 31, 18, 24, 65, 59 e 62% para as relações C/N de 0,5; 1; 2; 4; 8 e 16, respectivamente. Observa-se que o maior percentual de remoção de nitrogênio, 65%, foi alcançado com valores de relação C/N até 4, no presente estudo os maiores percentuais foram atingidos com valores de C/N até 6, apresentando um efeito negativo na remoção de nitrogênio inorgânico total, como pode ser observado na Tabela 6.

Estudos de Meng *et al.* (2008), com um biorreator à membranas de fluxo contínuo, aplicado na remoção de nitrogênio total em efluente sintético simulando esgoto doméstico, apontaram que o aumento nos valores da relação C/N influenciou os processos de nitrificação e desnitrificação. Com a aplicação de valores de relações C/N de 4,77 e 10,04, obtiveram eficiências médias de remoção de nitrogênio total superiores a 70% e com a relação C/N de 15,11 obtiveram valores inferiores a 50%.

Fontenot *et al.* (2007), trabalhando com efluente de aquicultura de camarão em RBS, com nitrificação e desnitrificação ocorrendo em um único reator e tempo de ciclo total fixo em 8 dias, obtiveram desempenho superior a 91%, na redução de todas as espécies de nitrogênio avaliadas (N-NO_2^- , N-NO_3^- e N-NH_4^+), para a relação C/N de 10 e 5. Para valores testados acima destas relações (20 e 30), as remoções obtidas foram inferiores a 50%, tanto para N-NO_2^- quanto para N-NO_3^- .

Tanto para as eficiências de remoção de N-NH_4^+ e de nitrogênio inorgânico total (%) quanto para as eficiências de remoção de N-NO_2^- e de N-NO_3^- (%), verificou-se que a distribuição dos resíduos em função dos valores observados apresentou-se de forma aleatória e distribuída de forma independente, sem interferências ou sinal de tendência. A probabilidade normal dos resíduos apresentou ajuste satisfatório, com os resíduos distribuídos em torno de uma reta e sem a presença de *outliers*. De acordo com Barros Neto *et al.* (2007), a análise de variância só deve ser aplicada a um conjunto de observações, se forem satisfeitas as pressuposições de independência e normalidade dos erros.

3.1.4 COMPORTAMENTO DOS PARÂMETROS MONITORADOS NOS PROCESSOS DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO

Durante os ensaios realizados foram monitorados parâmetros como temperatura, alcalinidade, pH, potencial redox (ORP), condutividade (CE) e salinidade, tendo em vista que eles podem influenciar nos processos de nitrificação e desnitrificação.

A temperatura média da água residuária no reator variou entre $25,2 \pm 0,26^\circ\text{C}$ e $27,8 \pm 0,54^\circ\text{C}$, o que favoreceu o desenvolvimento tanto dos micro-organismos nitrificantes quanto dos desnitrificantes. De acordo com Wiesmann *et al.* (2007), a temperatura ótima para a nitrificação encontra-se na faixa de 28 a 32°C , sendo que, as *Nitrossomonas* são

capazes de se desenvolver em temperaturas entre 5 e 30 °C e a *Nitrobacter* de 5 a 40 °C. Já, a desnitrificação pode-se desenvolver na faixa de temperatura de 5 a 35 °C, com aumento na taxa à medida que se aumenta a temperatura.

Os parâmetros pH e alcalinidade apresentaram o comportamento esperado, com consumo de alcalinidade e redução no pH durante a fase aeróbia e produção de alcalinidade e aumento do pH durante a fase anóxica. Ao final da fase aeróbia (nitrificação) foram encontrados os menores valores de alcalinidade ($100 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) e de pH (6,00), para os ensaios que apresentaram as maiores eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal. Segundo Guo *et al.* (2007), esta queda nos valores de pH ocorre devido à redução da alcalinidade e à produção dos íons H^+ , durante a oxidação do nitrogênio amoniacal.

Ao final da fase anóxica (desnitrificação), para os tratamentos que obtiveram as melhores taxas de desnitrificação, foram encontrados valores médios de pH próximos a 8 e de alcalinidade próximos a $400 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Han *et al.* (2006) afirmam que a redução das formas oxidadas de nitrogênio, nitrito e nitrato, a nitrogênio gasoso e a produção de hidroxilas (OH^-), durante a desnitrificação, contribuem para as variações do pH.

Na Figura 7 pode-se observar o comportamento da salinidade, durante as fases aeróbias e anóxicas dos nove tratamentos testados.

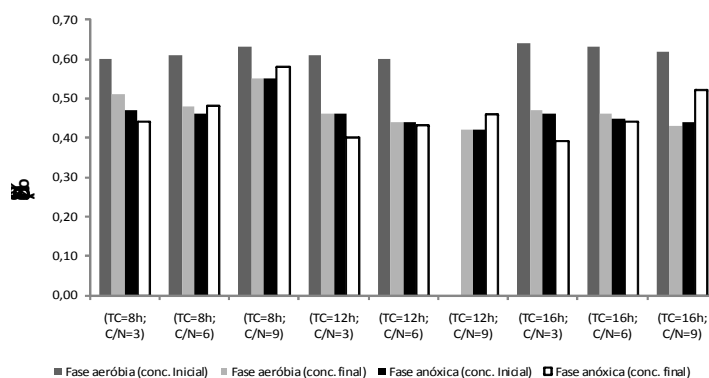


Figura 7 - Comportamento da salinidade durante os processos de nitrificação e desnitrificação.

Observa-se na Figura 7 que a concentração inicial de sais foi inferior a 0,65%, para todos os tratamentos. Estudos de Rene *et al.* (2007), avaliando a influência da salinidade (0,5; 1 e 2%) na remoção de nutrientes em efluente sintético, apontaram que o aumento da salinidade diminuiu, significativamente, a remoção de nitrogênio, principalmente, para a salinidade de 2%.

De acordo com Fontenot *et al.* (2007), os níveis de salinidade causam um impacto evidente na comunidade dos microrganismos presentes nas águas residuárias, podendo afetar os processos de nitrificação e desnitrificação.

O potencial redox (ORP), monitorado durante as fases aeróbias e anóxicas, serviu como um indicativo da ocorrência dos processos de nitrificação e desnitrificação, ao longo dos diferentes tratamentos testados. A Figura 8 apresenta o comportamento do ORP.

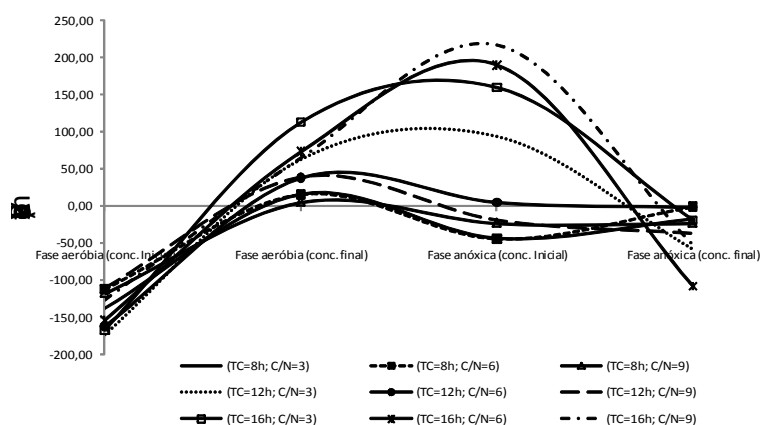


Figura 8 - Comportamento do potencial redox (ORP), durante os processos de nitrificação e desnitrificação.

Observa-se um aumento do ORP durante a fase aeróbia (nitrificação) para todos os tratamentos, principalmente para os TC de 12 e 16 h, indicando um bom processo de nitrificação. Já os tratamentos com TC de 8 h, apesar de apresentarem valores de ORP positivos, foram inferiores a 17 mV.

Na fase anóxica a queda do ORP foi mais acentuada para o TC de 16h na relação C/N de 6 (-107,80 mV), contudo todos os tratamentos testados atingiram valores de ORP negativos, indicando uma boa eficiência na etapa de desnitrificação. Li e Irvin (2007) afirmam que uma boa desnitrificação diminui o potencial redox (ORP), quando há uma quantidade suficiente de carbono, enquanto que uma baixa disponibilidade de carbono, indicada pelo ORP positivo, causa falhas na desnitrificação.

O comportamento da condutividade elétrica (CE), durante os processos de nitrificação e desnitrificação, ao longo dos diferentes tratamentos testados, pode ser observado na Figura 9.

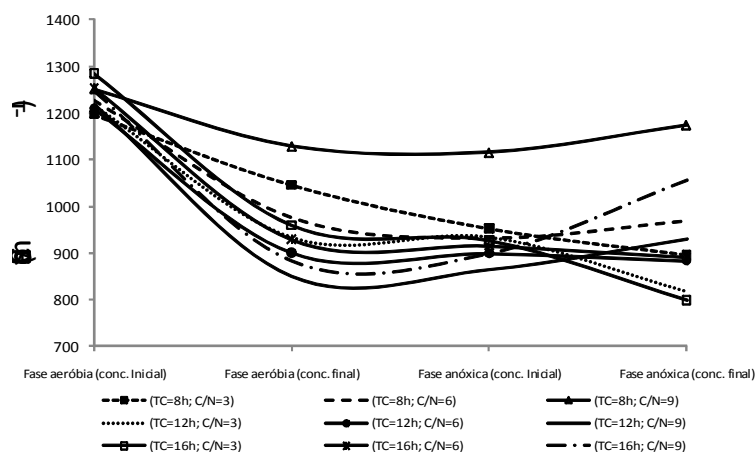


Figura 9 - Comportamento da condutividade elétrica (CE) durante os processos de nitrificação e desnitrificação.

Todos os tratamentos apresentaram comportamentos semelhantes de condutividade elétrica durante a fase aeróbia e a anóxica. No processo de nitrificação, de acordo com Metcalf e Eddy (2003), ocorre a oxidação da amônia (NH_3 , -III) ou íon amônio (NH_4^+ , -III) a íon nitrito (NO_2^- , +III) e então a íon nitrato (NO_3^- , +V) e, na desnitrificação, as formas oxidadas são reduzidas a nitrogênio gasoso (N_2 , 0). Estas alterações no número de íons, ocasionadas pela oxidação e posterior redução das formas de nitrogênio, acarretam variação na condutividade elétrica, levando à redução da condutividade da água residuária tratada, ao final da desnitrificação.

Observa-se, na Figura 8, que o tratamento TC=8h e C/N=9 que apresentou o menor valor de eficiência de remoção de N-NO_2^- (35,00%) e de N-NO_3^- (31,85%), apresentou o maior valor de condutividade ($1173,25 \text{ mS.cm}^{-1}$).

3.2 REMOÇÃO DE NITROGÊNIO EM FUNÇÃO DOS FATORES TC E RELAÇÃO C/N NA CONDIÇÃO II

Os dados experimentais obtidos na condição II (anóxica I/aeróbia/anóxica II) foram ajustados para obtenção de modelos de regressão quadráticos, relacionando as eficiências de remoção de N-NO_2^- e de N-NO_3^- , nos processos de pré-desnitrificação e desnitrificação, de N-NH_4^+ no processo de nitrificação e de remoção global de nitrogênio inorgânico ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$).

A Tabela 7 apresenta os coeficientes de determinação e os valores obtidos com o teste F, para os modelos de regressão quadrática, na condição II.

Tabela 7 - Coeficientes de determinação e teste F obtidos com a análise de variância, dos modelos de regressão quadráticos da condição II

Etapas de reação		R ²	F _{cal} (95%)	F _{tab} (95%)	F _{cal} /F _{tab}
Pré-desnitrificação (anóxica I)	N-NO ₂ ⁻	0,639	3,99	2,53	1,58
	N-NO ₃ ⁻	0,239	0,71	2,53	0,28
Nitrificação (aeróbia)	N-NH ₄ ⁺	0,987	166,08	2,53	65,6
Desnitrificação (anóxica II)	N-NO ₂ ⁻	0,538	2,62	2,53	1,04
	N-NO ₃ ⁻	0,803	9,19	2,53	3,63
Processo completo	N-inorgânico total	0,975	87,85	2,53	34,7

Observa-se na Tabela 7 que a razão do F_{cal} pelo F_{tab} (8;18;0,05) da regressão, apresentou valores estatisticamente significativos e preditivos apenas para a nitrificação e para a remoção global de nitrogênio inorgânico (N-NH₄⁺+N-NO₂⁻+N-NO₃⁻), com valores da razão F_{cal}/F_{tab} superiores a 4. Diferente dos resultados obtidos com a condição I (aeróbia/anóxica), em que todas as razões de F_{cal}/F_{tab} foram estatisticamente significativas e preditivas, como mostrado na Tabela 6.

O maior percentual de remoção de N-NO₂⁻, obtido durante a pré-desnitrificação (anóxica I), foi, em média, de 37,78% com o TC=16h e C/N=3. Para o N-NO₃⁻, os maiores percentuais de remoção obtidos foram, em média, 18,42% e 20,42% para o TC=16h e C/N=3 e TC=12h e C/N=3, respectivamente.

Durante a nitrificação, os melhores valores de remoção de N-NH₄⁺ foram obtidos com TC de 16 horas nas relações C/N de 6 e 9, com valores médios de 94,58% e 99,11%, respectivamente. Para o TC de 12 h com a relação C/N de 3, a remoção média de N-NH₄⁺ foi de 94,67%. Na desnitrificação, os melhores valores de eficiência de remoção de N-NO₂⁻ e de N-NO₃⁻, foram obtidos com TC de 16 horas nas relações C/N de 6 e 3, com valores médios de 90,37% e 86,77% para N-NO₂⁻ e 95,94% e 95,73% para N-NO₃⁻, respectivamente.

O modelo de regressão quadrático ajustado para os dados da eficiência de remoção de nitrogênio, apresentado na Eq. 5, descreve em 97,50% a variação para os dados da eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total (N-NH₄⁺ + N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) na condição II (anóxica I/aeróbia/ anóxica II), ao nível de 5% de significância.

$$\begin{aligned} \text{Remoção de N-inorgânico no processo completo (\%)} = & 75,87 + 19,15\text{TC} + 8,99(\text{TC})^2 \\ & - 2,01(\text{TC})^2 \times \text{C/N} \quad \text{Eq. (5)} \end{aligned}$$

Na obtenção da Eq. 5 foram considerados apenas os fatores TC linear e quadrático e a interação entre os fatores TC(Q) e C/N(L), que influenciaram de forma significativa a eficiência da remoção de nitrogênio inorgânico total.

Na Figura 10 é apresentada a superfície de resposta da variação da remoção de nitrogênio inorgânico total, em que se observam os pontos experimentais e sua distribuição sobre a superfície, que propõe o modelo ajustado.

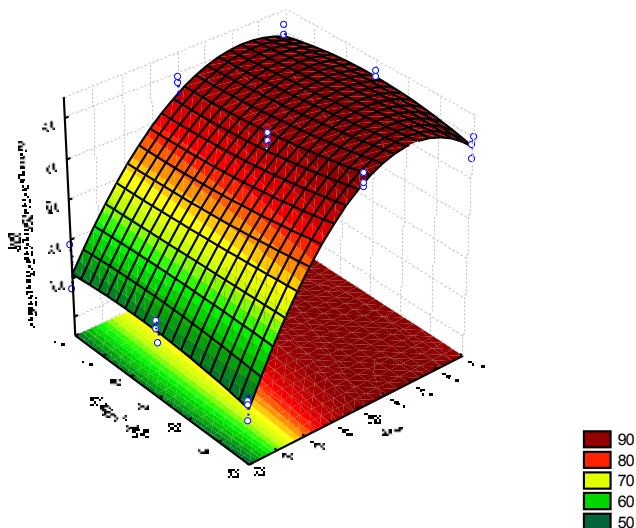


Figura 10 - Superfície de resposta para a eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total, na condição II.

Observa-se na Figura 10 e Eq. 5 que o fator de maior importância no processo de remoção de nitrogênio inorgânico total, na condição II, foi o TC, assim como na condição I. Os maiores valores de remoção de nitrogênio inorgânico total, 91,09%, 90,99% e 88,04%, foram observados com TC de 16h (C/N=6), TC de 12h (C/N=3) e TC de 16h (C/N=9), respectivamente.

Estudos de Rene *et al.* (2007) testaram diferentes relações C/N (3 e 6) e concentrações de sais (0,5; 1 e 2%), no tratamento de efluente sintético em RBS, visando à redução de matéria orgânica (DQO) e nitrogênio total (NT), com idade do lodo fixa em 100 dias e tempo de ciclo de 12 horas (2h - anóxica I/ 4h - aeróbia/ 4h - anóxica II). Os resultados indicaram que as remoções ótimas de nitrogênio, superiores a 95%, foram alcançadas com a relação C/N 6, com salinidade variando entre 0,5 e 1%. Este comportamento confirma os resultados obtidos no presente estudo, em que a salinidade variou de 0,5 a 0,8% e a relação C/N que apresentou maior percentual de remoção de nitrogênio foi 6. Já o TC requerido foi superior a 12 h, pois a concentração inicial de nitrogênio total, no presente estudo, foi de, aproximadamente, 190 mg.L⁻¹, bem superior à concentração inicial de NT, de 50 a 100 mg.L⁻¹, utilizada por Rene *et al.* (2007).

Zhu *et al.* (2009), investigaram a aplicação de diferentes relações C/N em um RBS utilizado no tratamento de efluente sintético simulando esgoto doméstico, operado com fluxo contínuo e enchimento escalonado, com 25% da vazão distribuída no início de cada uma

das quatro fases anóxicas. Os autores observaram que houve remoção de nitrogênio total de 84,3% para relação C/N de 6,09.

Contrariando os resultados obtidos no presente estudo, He *et al.* (2009) observaram um efeito positivo quando avaliaram o fator relação C/N na remoção de NT, em um biorreator com membranas. Os autores obtiveram remoção de NT de 18,05% para relação (DQO/N-NH₃) ajustada, inicialmente, a 6,12 e valores de remoção superiores a 70%, apenas com o ajuste da relação C/N inicial superior a 15. Estes resultados podem ser atribuídos, de acordo com Kim *et al.* (2008), a um rápido déficit de carbono causado pela aplicação de uma baixa relação C/N afluyente. O que ocasionaria uma quantidade de carbono insuficiente para a ocorrência da desnitrificação, afetando, consequentemente, a remoção de nitrogênio total.

A condição II (anóxica I/aeróbia/anóxica II) apresentou um percentual de remoção de nitrogênio inorgânico total (N-NH₄⁺ + N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) no processo completo, aproximadamente, 5% superior à condição I (aeróbia/anóxica). Contudo, os baixos coeficientes de determinação (R²) obtidos nos modelos de regressão ajustados para as etapas de pré-desnitrificação e desnitrificação, na condição II (Tabela 7), indicaram que mais de 50% da variação observada nos dados de eficiência de remoção de N-NO₂⁻ e de N-NO₃⁻, não é explicada pelos modelos ajustados para essas etapas.

Visando à otimização dos resultados obtidos em ambas as condições, I e II, observa-se que a condição I mostrou-se mais interessante, uma vez que apresentou regressão estatisticamente significativa e preditiva, com valores de F_{cal}/F_{tab} superiores a 4, para todas as etapas envolvidas na remoção de nitrogênio.

4 CONCLUSÕES

O sistema RBS, aplicado na remoção de nitrogênio, mostrou-se viável para o tratamento de efluente de abatedouro e frigorífico de aves, visto que apresentou níveis elevados de remoção de nitrogênio, superiores a 85% para a condição I (aeróbia/anóxica) e 90% para a condição II (anóxica I/aeróbia/anóxica II), para TC de 16 horas e relação C/N 6.

Ambos os fatores avaliados, TC e relação C/N (DQO/N-NO₂⁻+N-NO₃⁻), apresentaram efeitos significativos nos processos de nitrificação e desnitrificação, sendo o TC o fator de maior importância no processo de remoção de nutrientes, tanto para a condição I, quanto para a condição II, apresentando um efeito positivo.

Os melhores percentuais de remoção de nitrogênio inorgânico total (N-NH₄⁺+N-NO₂⁻+N-NO₃⁻), tanto para a condição I quanto para a condição II, foram obtidos usando as faixas TC de 12 a 16 horas e relação C/N de 3 a 6.

Apesar da condição II ter apresentado um percentual de remoção de nitrogênio inorgânico total superior à condição I, apenas a condição I apresentou regressão estatisticamente significativa e preditiva, para todas as etapas envolvidas na remoção de nitrogênio.

REFERÊNCIAS

- American Public Health Association - APHA, 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20. ed. American Public Health Association/ American Water Works Association/ Water Environment Federation, Washington, DC, USA.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, 1987. Norma NBR 9898 - Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Associação Brasileira de Normas Técnicas Águas e Efluentes Líquidos, Rio de Janeiro, BR.
- Associação Brasileira dos Exportadores de Frango - ABEF. Relatório Anual 2008. 2008. Disponível em: <<http://www.abef.com.br>>. Acesso em: 10 mar. de 2009.
- Barros Neto, B.; Scarmino, I. S.; Bruns, R. E., 2007. Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3. ed. Editora da Unicamp, Campinas, São Paulo.
- Brasil. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Regulamento da inspeção tecnológica e higiênico-sanitária de carne de aves. Disponível em: <[http:// extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta](http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta)>. Acesso em: 10 abr. 2010.
- Chiu, Y.-C.; Chung, M.-S., 2003. Determination of optimal COD/Nitrate ratio for biological denitrification. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 51, 43-49.
- Dallago, R. C., 2009. Remoção biológica de nitrogênio de efluente avícola usando reator em batelada sequencial. 84p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental)- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel/PR.
- Damasceno, S.; Cereda, M. P.; Pastore, G. M.; Oliveira, J. G., 2003. Production of volatile compounds by *Geotrichum fragrans* using cassava wastewater as substrate. *Process Biochemistry*. 39, 411-414.
- De Schryver, P.; Verstraete, W., 2009. Nitrogen removal from aquaculture pond water by heterotrophic nitrogen assimilation in lab-scale sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*. 100, 1162-1167.
- Fontenot, Q.; Bonvillain, C.; Kilgen, M.; Boopathy, R., 2007. Effects of temperature, salinity, and carbon:nitrogen ratio on sequencing batch reactor treating shrimp aquaculture wastewater. *Bioresource Technology*. 98, 1700-1703.
- Grady, C.P.L.; Daigger, G.T.; Lim, H.C., 1999. *Biological Wastewater Treatment*. 2. ed. Marcel Dekker, New York.
- Guo, J.; Yang, Q.; Peng, Y.; Yang, A.; Wang, S., 2007. Biological nitrogen removal with real-time control using step-feed SBR technology. *Enzyme and Microbial Technology*. 40, 1564-1569.
- Han, Z.; Wu, W.; Zhu, J.; Chen, Y., 2008. Oxidization–reduction potential and pH for optimization of nitrogen removal in a twice-fed sequencing batch reactor treating pig slurry. *Biosystems Engineering*. 99, 273-281.

- He, S.-b.; Xue, G.; Wang, B.-z. 2009. Factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND) and its kinetics model in membrane bioreactor. *Journal Hazardous Materials*. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.099.
- Hu, J.; Li, D.; Liu, Q.; Tao, Y.; He, X.; Wang, X.; Li, X. Gao, P., 2009. Effect of organic carbon on nitrification efficiency and community composition of nitrifying biofilms. *Journal of Environmental Sciences*. 21, 387-394.
- Kargi, F.; Uygur, A., 2004. Hydraulic residence time effects in biological nutrient removal using five-step sequencing batch reactor. *Enzyme and Microbial Technology*. 35, 167-172.
- Kim, D.; Kim, T.-S.; Ryu, H.-D.; Lee, S.-I., 2008. Treatment of low carbon-to-nitrogen wastewater using two-stage sequencing batch reactor with independent nitrification. *Process Biochemistry*. 43, 406-413.
- Kummer, A.C.B. 2008. Desnitrificação de efluente de abatedouro de tilápia utilizando manipueira como fonte de carbono. 56p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do oeste do estado do Paraná, Cascavel/PR.
- Lemaire, R.; Meyer, R.; Taske, A.; Grocetti, G.R.; Keller, J.; Yuan, Z., 2006. Identifying causes for N₂O accumulation in a lab-scale sequencing batch reactor performing simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal.). *Journal of Biotechnology*. 122, 62-72.
- Li, B.; Irvin, S., 2007. The comparison of alkalinity and ORP as indicators for nitrification as denitrification in a sequencing batch reactor (SBR). *Biochemical Engineering Journal*. 34, 248-255.
- Li, J. P.; Healy, M. G.; Zhan, X. M.; Rodgers, M., 2008. Nutrient removal from slaughterhouse wastewater in an intermittently aerated sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*. 99, 7644-7650.
- Machado, E. L.; Dullius, A. G.; Marquardt, L.; Kist, L. T.; El Moutaqi, S., 2007. Gestão do uso das águas em unidade de abate de aves e suínos visando produção mais limpa. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. ABES. Belo Horizonte/MG, Brasil.
- Meng, Q.; Yang, F.; Liu, L.; Meng, F., 2008. Effects of COD/N ratio and DO concentration on simultaneous nitrification and denitrification in an airlift internal circulation membrane bioreactor. *Journal of Environmental Sciences*. 20, 933-939.
- Metcalf, L.; Eddy, H., 2003. *Wastewater Engineering: Treatment, disposal and reuse*. 3. ed., McGraw Hill, New York.
- Moreira, M.P.; Yamakawa, C.S.; Alegre, R.M., 2002. Adição de Fonte de Carbono no Início as Fase Anóxica na Remoção de Macronutrientes e DQO por Lodo Ativado usando RBS no Tratamento de Água Residuária Avícola. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*. 7 (1), 16-20.
- Queiroz, M.I.; Lopes, E.J.; Zepka, L.Q.; Bastos, R.G.; Goldbeck, R., 2007. The kinetics of the removal of nitrogen and organic matter from parboiled rice effluent by cyanobacteria in a stirred batch reactor. *Bioresource Technology*. 98, 2163-2169.
- Ra, C. S.; Lo, K. V.; Shin, J. S.; Oh, J. S.; Hong, B. J., 2000. Biological nutrient removal with an internal organic carbon source in piggery wastewater treatment. *Water Resource*. 34, 965-973.
- Rene, E. R.; Kim, S.J.; Park, H.S., 2007. Effect of COD/N ratio and salinity on the performance of sequencing batch reactors. *Bioresource Technology*. doi:10.1016/j.biortech. 2007.01.037.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. *Wastewater Technology Fact Sheet Sequencing Batch Reactors*. Report number: 832/F-99/073. Washington D.C.,

set.,1999. 8p. Disponível em <http://nepis.epa.gov/EPA/html/Pubs/pubtitleORD.htm>. Acesso em: 26 mai. 2008.

Wiesmann, U.; Choi, I.S.; Dombrowski, E.M., 2007. Fundamentals of Biological Wastewater Treatment. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, Germany.

Zhu, G.; Peng, Y.; Zhai, L.; Wang, Y.; Wang, S., 2009. Performance and optimization of biological nitrogen removal process enhanced by anoxic/oxic step feeding. Biochemical Engineering Journal. 43, 280-287.

APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO DE EFLUENTE DO ABATE E INDUSTRIALIZAÇÃO DE AVES

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi utilizar o planejamento experimental e a análise de superfície de resposta para verificar a influência das variáveis tempo de ciclo (TC) e relação carbono:nitrogênio ($DQO/N-NO_2^-+N-NO_3^-$), na remoção biológica de nitrogênio de efluente do abate e industrialização de aves, bem como, otimizar o processo com o emprego de um delineamento composto central rotacional (DCCR) e validar a condição otimizada. O reator em bateladas sequenciais com volume de trabalho de 5 L, foi operado em escala de bancada e mantido a temperatura de 25 °C (± 1 °C), com concentração de sólidos suspensos voláteis dispersos na massa líquida do reator (MLSSV) de $2605,28 \pm 7,56$ mg.L⁻¹. Os níveis avaliados para a variável tempo de ciclo foram 8, 12, 13, 16, 19 e 20 horas e para a relação carbono:nitrogênio, ajustada pela adição de manipueira, de 3, 4, 6, 8 e 9. Elaborou-se um planejamento fatorial (2^2) com cinco repetições no ponto central e, para otimizar as condições obtidas com esta modelagem inicial, utilizou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR), tipo estrela ($\alpha = 45^\circ$), constituído de uma parte fatorial, com pontos centrais e uma parte axial, em função das variáveis resposta: remoção de $N-NH_4^+$ (%) na etapa de nitrificação; de $N-NO_2^-$ e de $N-NO_3^-$ (%) na etapa de desnitrificação e de nitrogênio inorgânico total ($N-NH_4^++N-NO_2^-+N-NO_3^-$) no processo completo (%). Os modelos obtidos foram estatisticamente significativos, ao nível de 95% de significância. Os maiores valores de remoção de nitrogênio foram alcançados com o tempo de ciclo de 16h e relação C/N de 6, validados experimentalmente, com remoção de nitrogênio inorgânico, no processo completo (nitrificação-desnitrificação), de $85,83 \pm 0,87\%$, com baixo coeficiente de variação (1,01%).

Palavras-chaves: reator em bateladas sequenciais, delineamento composto central rotacional, nitrificação, desnitrificação.

1 INTRODUÇÃO

O nitrogênio está presente nos ambientes aquáticos sob várias formas, entre elas: nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), amônia (NH_3), íon amônio (NH_4^+), óxido nitroso (N_2O), nitrogênio molecular (N_2), nitrogênio orgânico dissolvido (peptídeos, purinas, aminas, aminoácidos, nucleotídeos, entre outros constituintes) e nitrogênio orgânico particulado (bactérias, fitoplâncton, zooplâncton e detritos). Nas águas residuárias, de acordo com Grady *et al.* (1999), o nitrogênio se compõe principalmente de nitrogênio orgânico e amoniacal e, ocasionalmente, ocorrem traços de suas formas oxidadas, nitrito e nitrato.

Compostos nitrogenados, como a amônia e o nitrito, podem ser tóxicos à vida aquática, enquanto o nitrato pode causar a metahemoglobinemia. Além disso, a presença de compostos nitrogenados pode causar a depleção do oxigênio nos cursos hídricos e levá-los à eutrofização (Jin *et al.*, 2007).

Segundo Wu *et al.* (2008), um típico sistema de remoção biológica de nitrogênio compreende a nitrificação, em condições aeróbias e a desnitrificação, em condições anóxicas. As bactérias nitrificantes autotróficas realizam a nitrificação em duas etapas, nitrificação e nitratação. Na nitrificação ocorre a oxidação do íon amônio (NH_4^+) a nitrito (NO_2^-), pelas bactérias autotróficas oxidantes de amônia e na nitratação, o nitrito é oxidado a nitrato (NO_3^-). Durante a desnitrificação, bactérias heterotróficas reduzem as formas oxidadas, nitrito e nitrato, a nitrogênio gasoso (N_2). De acordo com Ferreira (2000), para que a desnitrificação ocorra nos processos conjugados, como nos reatores em bateladas sequenciais (RBS), que incorporam alternadamente períodos aeróbios e anaeróbios/anóxicos, é necessário que o nitrato esteja presente juntamente com uma fonte de carbono, que atuará como doadora de elétrons no processo de desnitrificação. Esta fonte de carbono, segundo U.S. EPA (1993), pode ser o etanol, o metanol, o acetato, as águas residuárias, ou ainda, de acordo com Dallago (2009), a manipueira, resíduo líquido proveniente do processamento da mandioca.

Os RBSs promovem condições para que os processos de nitrificação e desnitrificação ocorram em um único reator, com operações sequenciais ao longo do tempo. Segundo Artan & Orhon (2005), esta flexibilidade operacional é uma das principais vantagens dos RBS. Esses sistemas, assim como os de operação contínua, estão sujeitos a uma série de fatores que influenciam os processos de nitrificação e desnitrificação, tais como: temperatura, pH, oxigênio, concentração de substrato, relação carbono:nitrogênio, tempos de detenção hidráulico e de retenção celular (Kargi & Uygur, 2002; Kargi & Uygur, 2004; Fontenot *et al.*, 2007).

A ferramenta do planejamento experimental e análise de superfície de resposta torna possível a investigação da influência desses fatores e a forma de interação entre eles, bem como obter os valores que permitam otimizar o processo.

De acordo com Montgomery (2004), a metodologia de superfície de resposta (MSR) é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas, úteis na modelagem e na análise, em aplicações em que a resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis e o objetivo é otimizar a resposta. A primeira etapa dessa técnica consiste na modelagem, feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais, obtidos por meio de planejamentos fatoriais com ou sem ampliação. Após essa etapa, é possível deslocar-se sobre a superfície de resposta ajustada, a fim de localizar regiões que satisfaçam condições de interesse (Barros Neto *et al.*, 2007).

Para a validação experimental dos resultados nas condições ótimas de operação, Rodrigues & Iemma (2005) recomendam a repetição de pelo menos cinco ensaios na condição otimizada, antes de colocar o processo em escala industrial.

O objetivo deste trabalho foi utilizar o planejamento experimental e a análise de superfície de resposta, para verificar a influência das variáveis, tempo de ciclo e relação carbono:nitrogênio, na remoção biológica de nitrogênio de efluente do abate e industrialização de aves, bem como, otimizar o processo de remoção de nitrogênio, com o emprego de um delineamento composto central rotacional (DCCR) e validar a condição otimizada.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 COMPOSIÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA E MÉTODOS ANALÍTICOS

A água residuária utilizada nesse experimento foi coletada na saída da lagoa anaeróbia de um abatedouro e frigorífico de aves, localizado na região Sudoeste do estado do Paraná (Brasil), onde são abatidas e industrializadas diariamente 80.000 aves, com um consumo médio de 18 a 20 L de água por ave abatida, gerando aproximadamente $1.500 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de efluentes líquidos. A manipueira, utilizada como fonte de carbono no processo de desnitrificação, foi proveniente de uma indústria de fécula de mandioca, localizada na região Oeste do estado do Paraná (Brasil), que processa em média $250 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ de raiz.

As amostras de águas residuárias foram coletadas e preservadas seguindo-se as recomendações da NBR 9898/1987 (ABNT, 1987), armazenadas a cerca de 5 °C negativos, para preservação até o momento de sua utilização.

A Tabela 1 apresenta os valores médios dos parâmetros físico-químicos de caracterização do efluente avícola pré-tratado anaerobiamente por lagoas de estabilização anaeróbias e da manipueira, após ser submetida a um tratamento preliminar, para remoção dos sólidos grosseiros e cascas, e as respectivas metodologias utilizadas para a caracterização.

Tabela 1 - Caracterização da água residuária do abatedouro e frigorífico de aves e da manipueira e, respectivas metodologias utilizadas

Parâmetros	Água residuária avícola	Manipueira	Método (APHA, 1998)
NTK (mg.L ⁻¹)	149,50 ± 15,23	-	4500-Norg C - Semi Micro Kjeldahl
N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	142,57 ± 17,64	4,69 ± 0,76	4500-NH ₃ F - Colorimétrico
N-NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	3,50 ± 1,02	-	Kit HACH - Colorimétrico
N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	7,46 ± 2,09	-	Kit HACH - Colorimétrico
DQO (mg.L ⁻¹)	392,00 ± 48,21	6466,13 ± 419,14	5220 D - Colorimétrico
pH	6,78 ± 0,06	4,31 ± 0,05	Potenciométrico
ST (mg.L ⁻¹)	637,84 ± 17,14	-	2540 B - Gravimétrico
SSV (mg.L ⁻¹)	140,37 ± 9,57	-	2540 E - Gravimétrico
Alcalinidade (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	735,70 ± 21,14	-	2320 B - Titulométrico
Potencial Redox (mV)	-54,17 ± 19,32	-	
Condutividade (MS.cm ⁻¹)	1344,60 ± 153,49	-	Sonda multiparâmetros: modelo HI
Salinidade (%)	0,69 ± 0,04	-	769828, <i>Hanna Instruments</i> .
Temperatura (°C)	20,59 ± 1,56	-	

Médias aritméticas de dez repetições ± desvio padrão.

2.2 START UP E CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO SISTEMA RBS

Um reator operado em bateladas sequenciais (RBS), em escala de bancada, confeccionado em polietileno em formato cilíndrico, com diâmetro de 185 mm, altura de 310 mm e volume de trabalho de 5 L, foi utilizado neste estudo.

O sistema foi inicialmente inoculado com lodo ativo proveniente de outro RBS, aplicado para o tratamento de efluente proveniente do abate e industrialização de aves, adicionando-se 1,5 L de inóculo, com concentração inicial de sólidos suspensos voláteis (SSV) de 2000 mg.L⁻¹. Após a inoculação, o reator foi submetido à aeração constante (3,0 L.min⁻¹), por um período de 5 semanas sem troca do efluente e, posteriormente, por mais 4 semanas, com trocas semanais de efluente, monitorando-se o pH, a alcalinidade e a concentração de nitrogênio amoniacal. Esse longo período foi necessário para o

desenvolvimento da biomassa nitrificante, já que as bactérias oxidadoras de amônio são caracterizadas pela baixa taxa de crescimento (Grunditz & Dalhammar, 2001).

Após este período, durante 3 semanas, foram realizados ciclos com o tempo de 3 dias (72 h), com 48 h de fase aeróbia (nitrificação) e 24 h de fase anóxica (desnitrificação), visando ao desenvolvimento e à aclimação da biomassa desnitrificante. Nessa etapa, além da avaliação da estabilidade do processo de nitrificação pela concentração de nitrogênio amoniacal, observou-se o desenvolvimento da biomassa desnitrificante, pelo acompanhamento das concentrações de nitrito e nitrato, monitorando-se durante ambas as etapas o pH e a alcalinidade. Concluído o período de adaptação, aproximadamente 3 meses, foram avaliados os efeitos dos fatores tempo de ciclo (TC) e relação C/N ($\text{DQO}/\text{N-NO}_3^- + \text{N-NO}_2^-$), ajustada com manipueira no início da fase anóxica, no desempenho e otimização do RBS, aplicado para remoção de nutrientes.

O sistema foi mantido a 25 °C (± 1 °C), com ciclos operacionais compostos pelas seguintes etapas: enchimento, reação (aeróbia/anóxica), sedimentação, descarte e repouso.

A aeração, na fase aeróbia, foi fornecida por uma bomba de ar (Big-Air, A-420) com vazão de 3 L.min⁻¹, para um volume de efluente de 5 L. Nesta fase, efetuou-se, inicialmente, a correção da alcalinidade e do pH pela adição de bicarbonato de sódio, na proporção de 0,61 mg de NaHCO₃ por mg de N-NH₄⁺ oxidado (Jang *et al.*, 2004). Na fase anóxica, utilizou-se um agitador mecânico acionado à velocidade de 25 rpm.

Durante os ciclos, a concentração de sólidos suspensos voláteis dispersos na massa líquida do reator (MLSSV) foi mantida a 2605,28 $\pm$ 7,56 mg.L⁻¹. Para o ajuste desta concentração adotou-se a metodologia baseada na densidade óptica, determinada em espectrofotômetro a 700 nm, efetuando-se descartes periódicos de lodo ao final de cada batelada, com base nos valores obtidos. Como inóculo, para as bateladas posteriores, manteve-se um volume de 25% (1,25L) de lodo retido no reator, após as etapas de sedimentação e descarte.

Na Tabela 2 é apresentada a distribuição dos TC nas etapas operacionais do reator.

Tabela 2- Tempos de ciclo (TC) avaliados, divididos nas etapas operacionais de funcionamento do reator

Etapas operacionais	Tempos de ciclo (TC)					
	8 h	12 h	13 h	16 h	19 h	20 h
Alimentação	instantânea	instantânea	instantânea	instantânea	instantânea	instantânea
Reação aeróbia	4,5 h	7,35 h	8,05 h	10,15 h	12,25 h	12,95 h
Reação anóxica	2,0 h	3,15 h	3,45 h	4,35 h	5,25 h	5,55 h
Sedimentação	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h
Descarte	0,1 h	0,1 h	0,1 h	0,1 h	0,1 h	0,1 h
Repouso	0,4 h	0,4 h	0,4 h	0,4 h	0,4 h	0,4 h

Após o início e término de cada fase (aeróbia e anóxica), que compuseram as etapas de reação e de sedimentação foram coletadas amostras, que foram submetidas à centrifugação a 5000 rpm por 10 minutos (Fontenot *et al.*, 2007), para a determinação dos parâmetros nitrogênio amoniacal, nitrato, nitrito e demanda química de oxigênio. Além destes, a cada batelada, monitorou-se o pH, o potencial redox, a condutividade elétrica, a salinidade, a alcalinidade total, a temperatura e, ao final de cada batelada, a concentração de sólidos suspensos voláteis nas amostras de lodo.

2.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Com o intuito de verificar a influência dos fatores (variáveis independentes) tempo de ciclo (TC) e relação C/N ($\text{DQO}/\text{N-NO}_3^- + \text{N-NO}_2^-$), na remoção biológica de nitrogênio de efluente avícola, foi elaborado um planejamento fatorial (2^2) com 5 repetições no ponto central, totalizando 9 ensaios experimentais. Os níveis das variáveis independentes utilizadas, em ordem crescente (-1,0,+1), foram 8, 12 e 16 horas para o tempo de ciclo e 3, 6 e 9 para relação C/N. Como variável de resposta (dependente) foi avaliada a remoção global de nitrogênio inorgânico ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$) no processo completo (%).

Para otimizar as condições obtidas com a modelagem inicial efetuada pelo planejamento fatorial (2^2), utilizou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR), tipo estrela ($\alpha = 45^\circ$), que compreende um fatorial (2^2) com os níveis (-1 e +1), os pontos axiais (-1,414 e +1,414) e cinco repetições no ponto central (0), resultando em 13 ensaios. O ponto central fornece uma média para estimar o erro experimental e a falta de ajuste, os pontos axiais estimam a curvatura do modelo (Barros Neto *et al.*, 2007). O DCCR e os níveis das variáveis, cujos valores foram ampliados em função dos resultados obtidos com o planejamento inicial, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores codificados e reais do delineamento experimental (DCCR)

Variáveis independentes	Níveis				
	(- α)	(-1)	(0)	(+1)	(+ α)
Relação C/N ($\text{DQO}/\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$)	3	4	6	8	9
TC (horas)	12	13	16	19	20

$\alpha = (2^N)^{1/4} = 1,414$; N = número de variáveis independentes.

A validação experimental dos modelos propostos para remoção de nitrogênio foi realizada em quintuplicata nas condições ótimas, de TC e relação C/N, estabelecidas para remoção global de nitrogênio inorgânico total (nitrificação-desnitrificação).

O *software* STATISTICA, versão 7.0 (Statsoft™, USA), foi utilizado para a determinação dos efeitos das variáveis independentes, o cálculo dos coeficientes de regressão, a análise de variância (ANOVA) e a obtenção dos gráficos de superfícies de resposta e de contorno, ao nível de 5% de significância.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PLANEJAMENTO INICIAL: FATORIAL (2)²

A matriz experimental para o planejamento fatorial (2)² é ilustrada na Tabela 4, com os níveis de cada fator e as eficiências de remoção de nitrogênio inorgânico total no processo completo (nitrificação-desnitrificação), no decorrer dos 9 ensaios executados aleatoriamente.

Tabela 4 - Matriz do planejamento fatorial (2)² com os fatores (codificados e reais) e respostas, quanto à eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total

Ensaio	Fatores		Variável resposta
	TC (horas)	Relação C/N	Processo completo
			Remoção de N-inorgânico total (%)
1	-1 (8)	-1 (3)	73,07
2	+1 (16)	-1 (3)	89,34
3	-1 (8)	+1 (9)	42,65
4	+1 (16)	+1 (9)	72,59
5	0 (12)	0 (6)	81,96
6	0 (12)	0 (6)	75,75
7	0 (12)	0 (6)	76,96
8	0 (12)	0 (6)	75,76
9	0 (12)	0 (6)	70,54

Com os resultados experimentais obtidos (Tabela 4), ajustaram-se os dados para obtenção de um modelo de regressão linear, relacionando a eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$) no processo de nitrificação-desnitrificação, com os parâmetros avaliados. O modelo linear, ilustrado na Eq. 1, apresentou $R^2 = 0,871$, significando que 87,1 % da variação na eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total é explicada pelo modelo.

$$\text{Remoção de N-inorgânico total (\%)} = 73,18 + 11,55 \text{ TC} - 11,79 \text{ C/N} \quad (\text{Eq. 1})$$

Na obtenção da Eq. 1 foram considerados apenas os fatores que influenciaram de forma significativa, ou seja, aqueles com $p\text{-valor} < 0,05$. A estimativa dos efeitos em relação à eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total é ilustrada no diagrama de Pareto (Figura 1). Os efeitos que estão além da linha tracejada ($p\text{-valor} = 0,05$) são considerados significativos para um intervalo de confiança de 95%.

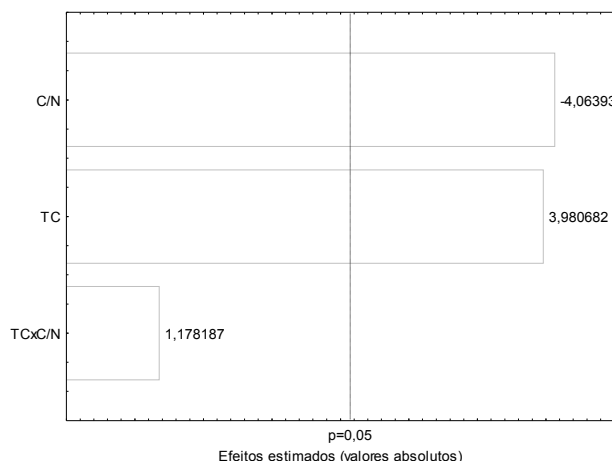


Figura 1 - Diagrama de Pareto para remoção de nitrogênio inorgânico total (%).

Observa-se na Figura 1 que o coeficiente da variável TC apresentou valor positivo, significando que o processo de remoção de nitrogênio inorgânico total foi favorecido com os maiores valores de TC aplicados, ou seja, o valor positivo deste coeficiente significa que a eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total no sistema em estudo, tende a aumentar com o aumento do TC. Já o coeficiente da variável relação C/N apresentou valor negativo, o que determina que a elevação do nível deste fator tenda a diminuir a eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total.

A análise de variância foi necessária para avaliar o ajuste do modelo aos dados obtidos experimentalmente. Verificou-se através da ANOVA, que o modelo linear pode ser usado para ilustrar o comportamento do processo, ao nível de 95% de confiança, visto que o valor do F calculado, de 11,25, foi maior do que o F tabelado ($3;5;0,05$) = 5,41.

A Figura 2 mostra o comportamento do processo de remoção de nitrogênio inorgânico total, pelo gráfico de contorno.

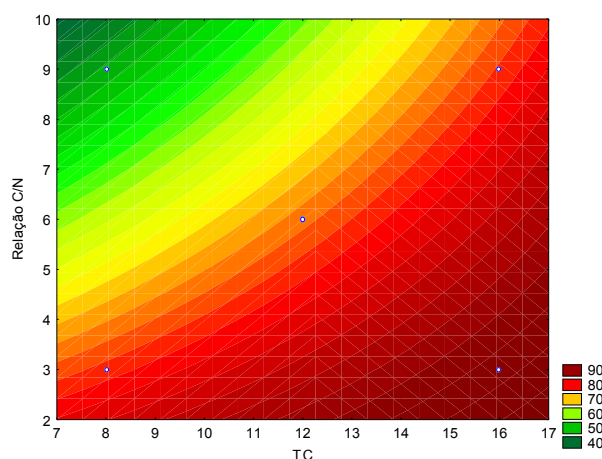


Figura 2 - Gráfico de contorno com o perfil da eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total (%).

Na Figura 2 observa-se que a eficiência na remoção de nitrogênio inorgânico total (%) apresentou valores médios entre 42,65 e 89,34%. Os melhores valores de eficiência de remoção, em média de 76,19 e 89,34%, foram obtidos com TC entre 12h e 16 h, nas relações C/N entre 6 e 3, respectivamente.

Hu *et al.* (2009) avaliaram em escala laboratorial, a influência de diferentes valores de relação C/N (0,5; 1; 2; 4; 8 e 16) na remoção de nitrogênio amoniacal de efluente sintético, simulando águas residuárias municipais, sob os TCs de 12 e 24 h. Observaram, como no presente estudo, que houve aumento na eficiência de remoção de nitrogênio total (NT) com o aumento do TC, com valores médios de eficiência de remoção de NT, no TC de 24 h, de 31, 18, 24, 65, 59 e 62% para as relações C/N de 0,5; 1; 2; 4; 8 e 16, respectivamente.

Visando à otimização das condições experimentais, obtidas com o planejamento inicial, utilizou-se um DCCR ampliando-se a faixa avaliada do fator TC, de 8 a 16 h para 12 a 20 h, visto que os maiores percentuais de remoção foram obtidos com TC de 16 h.

Para o fator relação C/N manteve-se a mesma faixa avaliada de 3 a 9, apesar deste fator apresentar um efeito negativo na eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total indicando uma redução da faixa avaliada, uma vez que, foram obtidos resultados satisfatórios para todas as relações C/N testadas, 3, 6 e 9 (Tabela 4). De acordo com Chiu & Chung (2003), a relação DQO/nitrato ótima para a ocorrência do processo de desnitrificação convencional deve estar entre 6 e 8. Çeçen & Gönenç (1995) recomendam uma relação C/N ótima de 5, para remoção de NO_x (NO_2^- e NO_3^-), durante a desnitrificação. O uso de uma relação C/N abaixo da ideal leva ao acúmulo de nitrito, em decorrência da falta de doadores de elétrons para promover a redução dos compostos oxidados (Her & Huang, 1995).

3.2 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL

A matriz experimental para o delineamento composto central rotacional (DCCR) é ilustrada na Tabela 5, com os níveis de cada fator e as variáveis resposta obtidas quanto à remoção de nitrogênio, nas etapas de nitrificação, desnitrificação e no processo completo (nitrificação-desnitrificação), no decorrer dos 13 ensaios executados aleatoriamente.

Tabela 5 - Matriz do planejamento DCCR com os fatores (codificados e reais) e respostas quanto à eficiência de remoção de nitrogênio

Ensaios	Fatores		Variáveis resposta			
	TC (horas)	Relação C/N	Nitrificação	Desnitrificação		Processo completo
			Remoção de N-NH_4^+ (%)	Remoção de N-NO_2^- (%)	Remoção de N-NO_3^- (%)	Remoção de N-inorgânico total (%)
1	-1 (13)	-1 (4)	88,47	83,00	90,74	82,70
2	1 (19)	-1 (4)	93,02	92,73	94,87	86,47
3	-1 (13)	1 (8)	88,92	87,00	91,67	81,16
4	1 (19)	1 (8)	95,37	86,67	91,25	85,45
5	-1,414 (12)	0 (6)	85,84	84,00	93,53	77,82
6	+1,414 (20)	0 (6)	94,68	90,91	94,28	86,05
7	0 (16)	-1,414 (3)	88,09	95,56	92,14	75,35
8	0 (16)	+1,414 (9)	97,97	85,45	93,13	77,15
9	0 (16)	0 (6)	92,20	93,33	96,43	85,43
10	0 (16)	0 (6)	95,62	93,33	95,82	88,06
11	0 (16)	0 (6)	95,60	93,33	95,44	87,89
12	0 (16)	0 (6)	96,44	91,43	94,84	91,90
13	0 (16)	0 (6)	93,94	94,55	96,34	88,24

Com os resultados experimentais obtidos nas etapas de nitrificação e de desnitrificação, a partir do DCCR, obtiveram-se os valores dos efeitos estimados de cada parâmetro (TC e relação C/N) sobre as variáveis resposta apresentadas na Tabela 5. Os valores que apresentaram p-valor inferior a 0,05 foram considerados significativos para o intervalo de 95% de confiança. A partir dos valores significativos, obtiveram-se equações matemáticas do modelo de regressão quadrático e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) (Tabela 6).

Tabela 6 - Modelos matemáticos e coeficientes de determinação (R^2) dos modelos ajustados para remoção de nitrogênio

Resposta	Modelo	R^2 (%)
Remoção de N-NH_4^+ (%)	$94,76 + 3,01\text{TC} - 2,54(\text{TC})^2 + 2,07\text{C/N}$	84,69
Remoção de N-NO_2^- (%)	$93,20 + 2,46\text{TC} - 3,67(\text{TC})^2 - 2,03\text{C/N} - 1,47(\text{C/N})^2 - 2,52 \text{TC} \times \text{C/N}$	88,07
Remoção de N-NO_3^- (%)	$95,78 - 1,43(\text{TC})^2 - 1,63(\text{C/N})^2 - 1,14 \text{TC} \times \text{C/N}$	83,83
Remoção global de N-inorg (%)	$88,29 + 2,52\text{TC} - 4,46(\text{C/N})^2$	76,94

Para verificar a qualidade de ajuste dos modelos, foi utilizada a análise de variância (ANOVA), avaliando os coeficientes de determinação (R^2) e o teste F (Tabela 7).

Observa-se na Tabela 7, que a razão do F calculado pelo F tabelado para a regressão apresentou valores estatisticamente significativos para todas as equações, fato evidenciado pelos valores superiores a 1. Não foi observada significância na falta de ajuste para nenhum modelo, pois a razão F_{cal}/F_{tab} para falta de ajuste foi inferior a 1 (Barros Neto *et al.*, 2007).

Tabela 7 - Análise de variância para remoção de nitrogênio

	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F_{cal} (95%)	F_{tab} (95%)	F_{cal}/F_{tab}
N-NH ₄ ⁺	Regressão (modelo)	145,716	5	29,143	7,75	3,97	1,95
	Resíduos	26,327	7	3,761	-	-	-
	Falta de ajuste	14,843	3	4,948	1,72	6,59	0,26
	Erro puro	11,494	4	2,874	-	-	-
	Total	172,043	12	-	-	-	-
N-NO ₂ ⁻	Regressão (modelo)	194,514	5	38,903	10,33	3,97	2,60
	Resíduos	26,358	7	3,765	-	-	-
	Falta de ajuste	21,352	3	7,117	5,69	6,59	0,86
	Erro puro	5,006	4	1,251	-	-	-
	Total	220,872	12	-	-	-	-
N-NO ₃ ⁻	Regressão (modelo)	38,718	5	7,744	7,26	3,97	1,83
	Resíduos	7,468	7	1,067	-	-	-
	Falta de ajuste	5,731	3	1,910	4,40	6,59	0,67
	Erro puro	1,737	4	0,434	-	-	-
	Total	46,186	12	-	-	-	-
N-inorg	Regressão (modelo)	227,699	5	45,539	4,67	3,97	1,18
	Resíduos	68,234	7	9,748	-	-	-
	Falta de ajuste	46,808	3	15,603	2,91	6,59	0,44
	Erro puro	21,426	4	5,356	-	-	-
	Total	295,933	12	-	-	-	-

A seguir serão apresentados os resultados de todas as variáveis resposta, utilizando-se a metodologia de superfície de resposta (MSR), que possibilita a pesquisa das duas variáveis simultaneamente e a determinação de regiões de máxima remoção de N-NH₄⁺ (%) na etapa de nitrificação, de N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻ (%) na etapa de desnitrificação e de nitrogênio inorgânico total (N-NH₄⁺ + N-NO₂⁻ + N-NO₃⁻) no processo completo (%).

Remoção de N-NH₄⁺ na etapa de nitrificação

Para a remoção de nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺), o R^2 mostra que 84,69% da resposta foi explicada pelo modelo. Os efeitos lineares do tempo de ciclo e da relação C/N foram os mais importantes para explicar esta resposta (Tabela 6).

Os maiores valores de remoção de N-NH₄⁺ (%) na etapa de nitrificação, ocorreram com TC de 16h (C/N=9), TC de 19h (C/N=8) e TC de 16h (C/N=6), com valores de 97,97%, 95,37% e 94,76%, respectivamente.

A Figura 3 mostra o comportamento do processo, quanto à eficiência de remoção de N-NH_4^+ (%) na etapa de nitrificação, através do gráfico de superfície de resposta.

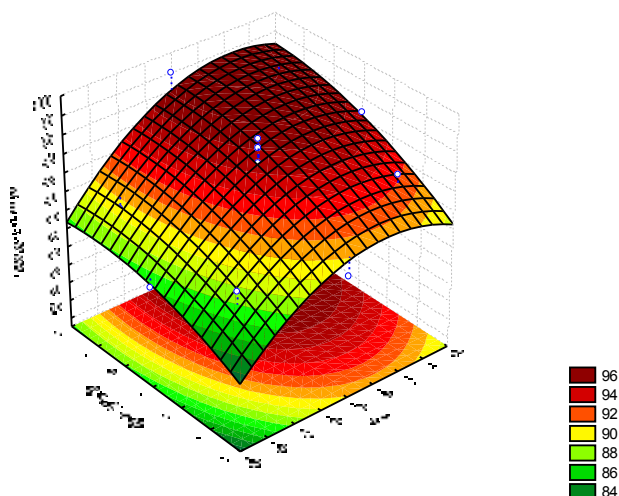


Figura 3 - Superfície de resposta para o efeito do TC e da relação C/N na remoção de N-NH_4^+ (%), na etapa de nitrificação.

Visualizando-se a Figura 3 e a Tabela 6, observa-se que ambas as variáveis, TC e relação C/N, apresentaram um efeito positivo na remoção de N-NH_4^+ na etapa de nitrificação, indicando que as maiores remoções de N-NH_4^+ foram alcançadas com o aumento linear dos níveis das variáveis TC e relação C/N testadas. Com os TCs em estudo (12, 13, 16, 19 e 20 h), as remoções de N-NH_4^+ obtidas, para quaisquer relações C/N, foram em média de 85,84%, 88,70%, 93,60%, 94,20% e 94,68%, respectivamente.

Dallago (2009), avaliando o desempenho do sistema RBS aplicado para remoção de nutrientes em efluente de abatedouro e frigorífico de aves, sob diferentes TCs (12, 16 e 20 h) e concentrações iniciais de N-NH_4^+ (80, 100 e 120 mg.L^{-1}), também observou um efeito positivo da variável TC na remoção de nitrogênio amoniacal, na etapa de nitrificação. A autora obteve valores médios de remoção de N-NH_4^+ para o TC de 12 h, em qualquer concentração inicial de N-NH_4^+ testada, de aproximadamente, 50%. Remoções maiores de N-NH_4^+ , em média 87 e 92%, foram obtidas com os TCs aplicados, entre 16 e 20 h, nas concentrações iniciais de N-NH_4^+ entre 80 e 100 mg.L^{-1} , respectivamente.

Kargi & Uygur (2002) avaliaram o desempenho do sistema RBS, aplicado para remoção de nitrogênio em efluente sintético, com concentração inicial de nitrogênio total de 60 mg.L^{-1} , com idade do lodo variando entre 5 e 30 dias e tempo de detenção hidráulico total (TDH) de 11 horas (10,5 h de reação e 0,5 h de sedimentação), com a etapa de reação consistindo em fases (anaeróbia/anóxica I/aeróbia I/ anóxica II/aeróbia II). Os melhores resultados na remoção de N-NH_4^+ , em média 84%, foram obtidos com idade do lodo de 10 dias, correspondendo a uma concentração de sólidos suspensos voláteis dispersos na

massa líquida do reator de, aproximadamente, 2400 mg.L⁻¹ MLSSV. Resultados semelhantes foram obtidos no presente estudo, para remoção de N-NH₄⁺ (85,84%) com tempo de ciclo total de 12 h e com concentração similar de biomassa no reator, de 2605,28±7,56 mg.L⁻¹ de MLSSV, porém com concentração inicial de nitrogênio total bem superior, de aproximadamente, 160 mg.L⁻¹ (Tabela 1).

Em estudo avaliando a influência da aeração e do tempo de reação, no processo de nitrificação de efluente de abatedouro de peixe, usando reator em batelada sequencial com biomassa imobilizada, Zenatti *et al.* (2009) obtiveram eficiência máxima de remoção de nitrogênio amoniacal de 81,90 ± 3,80%, quando o reator foi operado com Q_{Ar} de 6L min⁻¹ para um volume de 2,5 L de efluente e TC de 12 h na fase aeróbia. Tais resultados foram semelhantes aos obtidos no presente estudo, no entanto, a Q_{Ar} utilizada foi inferior (3L.min⁻¹) e no TC total de 12 h, a fase aeróbia aplicada foi menor, 7,35 h.

A influência do tempo de ciclo no processo de nitrificação foi investigada por diversos autores (Kargi & Uygur, 2004; Li & Irvin, 2007; Hu *et al.*, 2009), que avaliaram e confirmaram os efeitos deste fator, na remoção de matéria orgânica e nutrientes, no tratamento de efluentes sintéticos por reatores em batelada sequenciais.

Remoção de N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻ na etapa de desnitrificação

A remoção de N-NO₂⁻ foi afetada significativamente (p-valor<0.05) pelos dois fatores avaliados e suas interações. O modelo completo explicou 88,07% da variação observada na variável dependente. Os maiores valores de remoção de N-NO₂⁻, 95,56%, 93,19% e 92,73%, foram obtidos com TC de 16h (C/N=3), TC de 16h (C/N=6) e TC de 19h (C/N=4), respectivamente (Figura 4A).

A remoção de N-NO₃⁻ foi afetada significativamente (p-valor<0.05) somente pelos fatores quadráticos TC e relação C/N e pela interação linear entre os fatores TCxC/N. Para remoção de N-NO₃⁻, o R² de 83,83% foi considerado satisfatório, indicando adequação do modelo. Os maiores valores de remoção de N-NO₃⁻, 95,78%, 94,87% e 94,28%, foram obtidos com TC de 16h (C/N=6), TC de 19h (C/N=4) e TC de 20h (C/N=6), respectivamente (Figura 4B).

Kujawa & Klapwijk (1999), ao analisarem várias pesquisas sobre a desnitrificação, verificaram a influência de uma ampla faixa de relação DQO/N, de 4 a 15, no processo. Constataram que a relação C/N mínima necessária para ocorrência do processo de desnitrificação deve ser de 3,5 a 4, independente do tipo de matéria orgânica utilizada, confirmando os resultados obtidos neste estudo, em que os maiores percentuais de remoção de N-NO₃⁻ foram obtidos com as relações C/N de 4 e 6.

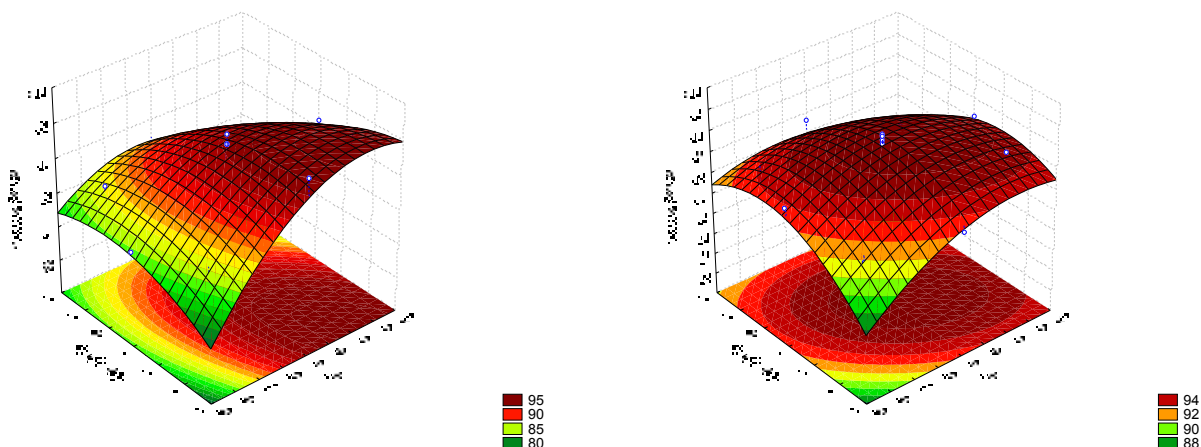


Figura 4 - Superfície de resposta para o efeito do TC e da relação C/N na remoção de N-NO_2^- (A) e de N-NO_3^- (B), na etapa de desnitrificação.

Callado & Foresti (2001) avaliaram a operação de um sistema anaeróbio/aeróbio composto por dois reatores em bateladas sequenciais, aplicados para o tratamento de efluentes sintéticos, simulando esgoto sanitário, utilizando acetato do sódio como fonte de carbono, com o objetivo de promover a remoção de matéria orgânica e nutrientes. Os autores obtiveram remoções satisfatórias de nitrogênio (NTK) e fósforo (P-PO_4), em média de 90 e 96%, na etapa de desnitrificação. Para 75% dos ciclos analisados, os efluentes apresentaram concentrações finais de fosfato total, NTK e N-NO_2^- inferiores a 1 mg.L^{-1} , $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. A presença de N-NO_3^- e N-NH_4^+ não foi detectada no efluente final do processo. O presente estudo, apesar das altas eficiências de remoção de N-NO_2^- (84,00%) e de N-NO_3^- (93,53%), obtidas na etapa de desnitrificação, com o mesmo TC total de 12 h, obteve concentrações finais de N-NO_3^- e N-NO_2^- detectáveis, com valores médios de $6,4 \text{ mg.L}^{-1}$ e $4,0 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Este fato deve ser devido, provavelmente, à alta concentração de nitrogênio total presente no efluente em estudo, de aproximadamente 160 mg.L^{-1} . Esta concentração é três vezes superior à testada por Callado & Foresti (2001).

Remoção de Nitrogênio inorgânico no processo global

A remoção de nitrogênio inorgânico total ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$) no processo completo (nitrificação-desnitrificação) foi afetada significativamente ($p\text{-valor} < 0,05$) pelo efeito linear do TC e pelo efeito quadrático da relação C/N, num intervalo de 95% de confiança. Como se demonstra na Figura 5, o coeficiente da variável relação C/N (quadrática) apresentou valor negativo, o que determina que a elevação do nível deste fator, tende a diminuir a eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total, na proporção do quadrado da

variação. Já, o coeficiente da variável TC linear apresentou valor positivo, indicando que a eficiência de remoção de nitrogênio inorgânico total deve aumentar com o aumento desta variável.

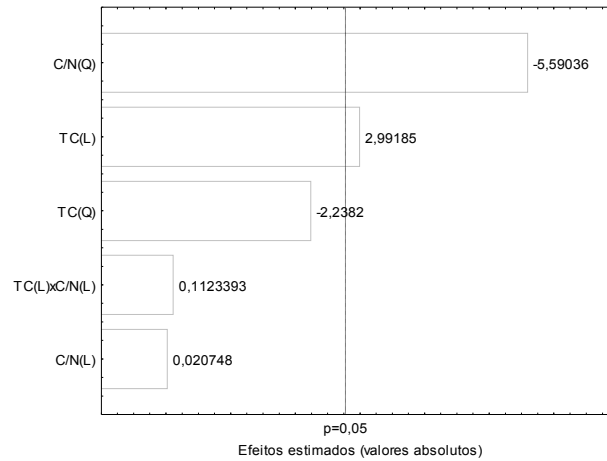


Figura 5 - Diagrama de Pareto para remoção de nitrogênio inorgânico total (%).

O modelo de regressão quadrático explicou 76,94% da variação na eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal total, no processo de nitrificação-desnitrificação.

Os maiores valores de remoção de nitrogênio inorgânico total, 88,30%, 86,47% e 86,05%, foram observados com TC de 16h (C/N=6), TC de 19h (C/N=4) e TC de 20h (C/N=6), respectivamente (Figura 6).

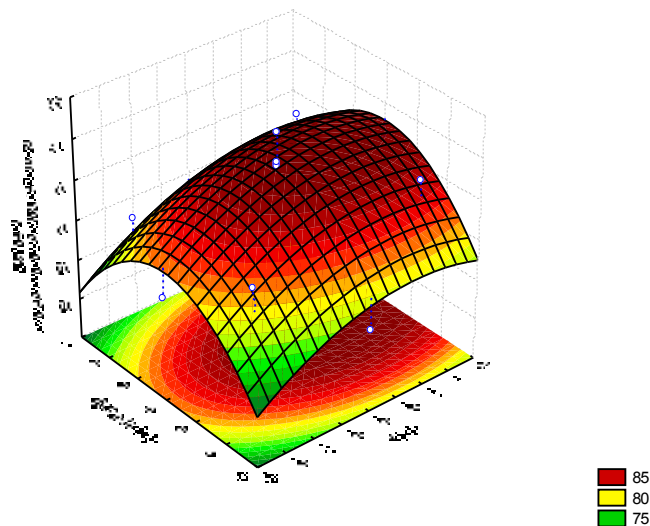


Figura 6 - Superfície de resposta para o efeito do TC e da relação C/N na remoção de nitrogênio inorgânico ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$) no processo completo (%).

Li *et al.* (2008), ao avaliarem a operação de um RBS com ciclos de 8 horas, aplicado para remoção de matéria orgânica e nutrientes de efluentes de abatedouros, obtiveram eficiências médias de 96%, tanto para remoção de matéria orgânica (DQO) quanto para a remoção de nitrogênio total (NT), com concentração de NT no efluente final de 15 mg.L^{-1} . O presente estudo, apesar de obter eficiências médias de remoção de nitrogênio inferiores, apresentou concentrações finais de nitrogênio semelhantes, de $17,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Estudos de Seixo *et al.* (2004), aplicando um RBS para o tratamento de efluente sintético com ciclo de 12 horas, na remoção de nitrogênio amoniacal, com a aplicação de diferentes relações C_{org}/N (3; 7,5; 8, 9 e 11), obtiveram aumento nas taxas de remoção de N-NH_4^+ , com o aumento da carga orgânica aplicada, até valores de relação C_{org}/N de 8. No presente estudo, as remoções máximas de N-NH_4^+ e de nitrogênio inorgânico total ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$), foram obtidas com aplicação de relações C/N até 6.

3.3 VALIDAÇÃO

A validação experimental dos modelos propostos para remoção de nitrogênio, foi realizada em quintuplicata nas condições otimizadas, X_1 - tempo de ciclo de 16h e X_2 - relação C/N de 6, estabelecidas para remoção global de nitrogênio inorgânico. Foram calculados a média, o desvio-padrão e o coeficiente de variação (CV).

A remoção global de nitrogênio inorgânico ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$) no processo completo (nitrificação-desnitrificação) foi $85,83 \pm 0,87\%$ com CV de 1,01%, confirmando a capacidade de reprodutibilidade do processo, constatada pelo baixo coeficiente de variação, o que indica a homogeneidade dos dados experimentais obtidos.

4 CONCLUSÕES

A otimização das variáveis TC e relação C/N , através do uso da metodologia de superfície de resposta, mostrou-se satisfatória, visto que foram obtidas condições ótimas para remoção de nitrogênio de efluente proveniente do abate e industrialização de aves, além de diminuir significativamente o número de ensaios, sem perder a qualidade dos dados, que apresentaram um baixo coeficiente de variação.

Os modelos obtidos para remoção de N-NH_4^+ na etapa de nitrificação, de N-NO_2^- e de N-NO_3^- na etapa de desnitrificação e para a remoção global de nitrogênio inorgânico

($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$) no processo completo, foram estatisticamente significativos, ao nível de 95% de significância.

Os maiores valores de remoção de nitrogênio foram alcançados com o tempo de ciclo de 16h e relação C/N de 6, os quais foram validados experimentalmente em quintuplicata, obtendo-se remoção global de nitrogênio inorgânico no processo completo (nitrificação-desnitrificação) de $85,83 \pm 0,87\%$.

REFERÊNCIAS

- APHA/AWWA/WEF (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 ed., Washington, DC, USA.
- Artan N; Orhon D (2005). Scientific and Technical Report series: Mechanism and Design of Batch Reactors for Nutrient Removal. Scientific and Technical Report nº. 19. IWA Publishing, London, UK.
- ABNT (1987). Norma NBR 9898 - Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Associação Brasileira de Normas Técnicas: Rio de Janeiro, Brasil.
- Barros Neto B; Scarmino I S; Bruns R E (2007). Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3. ed. Editora da Unicamp, Campinas/SP, Brasil.
- Callado N H; Foresti E (2001). Removal of organic carbon, nitrogen and phosphorus in sequential batch reactors integrating the anaerobic/aerobic processes. Water Science & Technology, **44** (4), 263-270.
- Chiu Y-C.; Chung M-S (2003). Determination of optimal COD/Nitrate ratio for biological denitrification. International Biodeterioration and Biodegradation. **51**, 43-49.
- Çeçen F; Gönenç I E (1995) Criteria for nitrification and denitrification of high strength wastes in two upflow submerged filters. Water Research, Alexandria, **67** (2), 132-142.
- Dallago R C (2009). Remoção biológica de nitrogênio de efluente avícola usando reator em batelada sequencial. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil. Dissertação de Mestrado.
- United States Enviromental Protection Agency - EPA (1993). Process Design Manual. Nitrogen Control. Report number: 625/R-93/010. Disponível em <http://nepis.epa.gov/EPA/html/Pubs/pubtitleORD.htm>.
- Ferreira E S (2000). Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e denitrificação biológica. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA

- SANITÁRIA E AMBIENTAL. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre/RS, Brasil.
- Fontenot Q; Bonvillain C; Kilgen M; Boopathy R (2007). Effects of temperature, salinity, and carbon: nitrogen ratio on sequencing batch reactor treating shrimp aquaculture wastewater. *Bioresource Technology*. USA: Elsevier **98**, 1700-1703.
- Grady C P L; Daigger G T; Lim H C (1999). *Biological Wastewater Treatment*. 2^a ed. Marcel Dekker, New York, USA.
- Grunditz C; Dalhammar G (2000). Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of nitrosomonas and nitrobacter. *Water Research*, **35** (2), 433-440. No texto está 2001
- Her J; Huang J (1995). Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. *Bioresource Technology*, **54**, 45-51.
- Hu J; Li D; Liu Q; Tao Y; He X; Wang X; LI X Gao (2009). P. Effect of organic carbon on nitrification efficiency and community composition of nitrifying biofilms. *Journal of Environmental Sciences*. **21**, 387-394.
- Kargi F; Uygur A (2002). Nutrient removal performance of a sequencing batch reactor as a function of the sludge age. *Enzyme and Microbial Technology*. Elsevier. **31**, 842-847.
- Kargi F; Uygur A (2004). Hydraulic residence time effects in biological nutrient removal using five-step sequencing batch reactor. *Enzyme and Microbial Technology*. Elsevier. **35**, 167-172.
- Kujawa K; Klapwijk B (1999). A method to estimate denitrification potential for predenitrification systems using NUR batch test. *Water Research*, Wageningen, **33** (10), 2291-2300.
- Jang J D; Barford J P; Lindawati; Renneberg R (2004). Application of biochemical oxygen demand (BOD) biosensor for optimization of biological carbon and nitrogen removal from synthetic wastewater in a sequencing batch reactor system. *Biosensors and Bioelectronics*. **19**, 805-812.
- Jin R-C; Zheng P; Hu A-H; Mahmood Q; Hu B-L; Jilani G (2007). Performance comparison of two anammox reactors: SBR and UBF. *Chemical Engineering Journal*, doi:10.1016/j.cej.2007.06.038.
- Li J P; Healy M G; Zhan X M; Rodgers M (2008). Nutrient removal from slaughterhouse wastewater in an intermittently aerated sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 7644-7650.
- Li B; Irvin S (2007). The comparison of alkalinity and ORP as indicators for nitrification as denitrification in a sequencing batch reactor (SBR). *Biochemical Engineering Journal*. Elsevier. **34**, 248-255.
- Montgomery D C (2004). *Introdução ao Controle Estatístico da Qualidade*. 4^a ed. LTC, Rio de Janeiro, Brasil.

- Rodrigues M I; Iemma A F (2005). Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: uma estratégia sequencial de planejamentos. 1ª. Ed. Casa do Pão Editora, Campinas/SP, Brasil.
- Seixo J; Varela M H; Coutinho J A P; Coelho M A Z (2004). Influence of C/N ratio on autotrophic biomass development in a sequencing batch reactor. Biochemical Engineering Journal. Elsevier. **21**, 131-139.
- Zenatti D C; Gomes S D; Fazolo A; Costanzi R N; Hasan S D M; Gentelini A L (2009). Nitrificação de efluente de abatedouro de tilápia em reator em função da aeração e tempo de reação. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e ambiental, Campina Grande. **13** (6), 750-754.
- Wu G; Rodgers M; Zhan X (2008). Nitrification in sequencing batch reactors with and without glucose addition at 11 °C. Biochemical Engineering Journal, **40**. 373-378.

ESTUDO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DA NITRIFICAÇÃO EM UM REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS USADO NO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE AVÍCOLA

RESUMO

Um reator em batelada sequencial com biomassa em suspensão e volume útil de 5L, aplicado para remoção de nutrientes e matéria orgânica, foi operado em escala de bancada nas condições ótimas obtidas a partir de um delineamento composto central rotacional (DCCR), tempo de ciclo (TC) de 16 h (10,15 h fase aeróbia e 4,35 h fase anóxica) e relação carbono:nitrogênio ($DQO/N-NO_2^-+N-NO_3^-$) de 6. Avaliaram-se 20 ciclos completos, nitrificação seguida de desnitrificação, com o objetivo de efetuar o estudo do comportamento cinético de degradação da matéria orgânica (DQO) e nitrogenada ($N-NH_4^+$, $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$) presentes no efluente proveniente do abate e industrialização de aves, e avaliar a estabilidade do reator por meio de gráficos de controle Shewhart para medidas individuais. Os resultados apontaram valores médios de remoção nitrogênio inorgânico total ($N-NH_4^+ + N-NO_2^- + N-NO_3^-$) de $84,32 \pm 1,59\%$ ($CV=1,89\%$) e de matéria orgânica (DQO) de $53,65 \pm 8,48\%$ ($CV= 15,81\%$), no processo completo (nitrificação-desnitrificação), estando o processo sob controle estatístico. A atividade nitrificante estimada, durante a fase aeróbia, pela determinação dos parâmetros cinéticos, apresentou valores médios para K_1 e K_2 , de $0,00381 \pm 0,00043 \text{ min}^{-1}$ e $0,00249 \pm 0,00056 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. A avaliação do comportamento cinético de conversão do nitrogênio indicou uma possível redução no TC da fase anóxica, uma vez que, foram alcançadas remoções de $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$, superiores a 90%, em apenas uma hora de desnitrificação.

Palavras-chaves: atividade nitrificante, constantes cinéticas, remoção de nutrientes, controle de qualidade, capacidade de processo.

INTRODUÇÃO

O nitrogênio apresenta-se na forma de muitos compostos, devido aos vários estados de oxidação que pode assumir e ao fato de que essas mudanças podem ser provocadas por organismos vivos. No meio ambiente, o nitrogênio encontra-se mais frequentemente na forma de amônia (NH_3), íon amônio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-) ou nitrogênio gasoso (N_2). A equação de equilíbrio amônia-amônio está representada na forma $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$. De acordo com METCALF & EDDY (2003), para valores ácidos de pH, a concentração de H^+ aumenta e em níveis de pH abaixo de 7, o íon amônio é predominante, para valores básicos de pH, a concentração de H^+ diminui e, em níveis de pH acima de 11, praticamente todo nitrogênio amoniacal aparece como gás de amônia.

Tradicionalmente, a eliminação de nitrogênio de águas residuárias é realizada por processos biológicos que contemplam a nitrificação seguida da desnitrificação. Na nitrificação, segundo LI & IRVIN (2007), a amônia ou íon amônio é oxidado a nitrito pelas bactérias autotróficas oxidantes de amônia, na nitratação, e, então, o nitrito é oxidado a nitrato, na nitratação. Na desnitrificação, o nitrato é convertido a nitrogênio gasoso, tendo como possíveis intermediários o óxido nítrico (NO) e o óxido nitroso (N_2O). O nitrato atua, sob condições de anaerobiose, como uma substância aceptora de elétrons (JEMOTO & SAIKI, 1996). De acordo com JULIASTUTI *et al.* (2003), a nitrificação é o processo mais sensível dentre os processos de remoção biológica de nutrientes de águas residuárias, sendo a biomassa autotrófica nitrificante, aproximadamente, 10 vezes mais sensível que a biomassa heterotrófica.

O processo nitrificante é realizado pela ação de dois grupos de bactérias, o primeiro grupo, pertencendo predominantemente ao gênero *Nitrosomonas*, responsável pela nitratação e o segundo grupo, pertencendo predominantemente ao gênero *Nitrobacter*, responsável pela nitratação (RAMALHO, 1996). Segundo GRUNDITZ & DALHAMMAR (2001), o fato das bactérias responsáveis pela nitrificação serem restritas a poucos gêneros, que apresentam crescimento celular lento, tornam esse processo mais susceptível à inibição.

Bioquimicamente, o processo de nitrificação envolve muito mais do que a oxidação sequencial do $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ a NO_2^- , pelas *Nitrosomonas* e do NO_2^- a NO_3^- , pela *Nitrobacter*. Várias reações intermediárias, enzimas e coenzimas, estão envolvidas no processo (GRADY *et al.*, 1999). Além disso, devem ser consideradas as respostas dos organismos nitrificantes a uma série de fatores como temperatura, pH, concentração de oxigênio e de substrato, entre outros (FONTENOT *et al.*, 2007; SEIXO *et al.*, 2006). Essas informações têm importância no projeto de sistemas de nitrificação, para que se assegure que os

microrganismos nitrificantes sejam capazes de apresentar atividades metabólicas eficientes (FERREIRA, 2000). Neste aspecto, o conhecimento cinético das reações de nitrificação e desnitrificação torna-se imprescindível nos projetos de reatores para remoção de nutrientes em águas residuárias, bem como para a escolha do tipo de processo a ser utilizado, suas peculiaridades e características de tratamento.

O estudo cinético em reatores, como nos reatores em bateladas sequenciais (RBS), pode ser feito a partir das velocidades de crescimento dos microrganismos, de consumo de substrato e da formação de produtos, ou ainda, relacionando todos esses fatores, que estão intrinsecamente ligados.

Para avaliação da estabilidade de processos, MONTGOMERY (2004) sugere a utilização do controle estatístico de qualidade, que permite a identificação dos pontos que estejam apresentando problemas e prejudicando o processo, além de, avaliar como está se comportando a variabilidade do processo. O controle da variabilidade, segundo WERKEMA (1995), pode ser feito por meio de ferramentas estatísticas como os gráficos de controle Shewhart para medidas individuais.

Esta pesquisa teve por objetivo efetuar o estudo do comportamento cinético da degradação da matéria orgânica carbonácea e matéria nitrogenada presente em efluente proveniente do abate e industrialização de aves, utilizando um RBS, bem como avaliar a estabilidade do reator através de gráficos de controle Shewhart para medidas individuais e o perfil cinético da nitrificação, com o cálculo das constantes cinéticas aparentes K_1 e K_2 .

MATERIAL E MÉTODOS

Reator em batelada sequencial e condições operacionais

O trabalho experimental foi desenvolvido em escala de bancada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, *campus* Medianeira. O reator em batelada sequencial (RBS) foi confeccionado em polietileno em formato cilíndrico com volume de trabalho de 5 L, utilizando como substrato a água residuária proveniente de um abatedouro e frigorífico de aves e a manipueira proveniente de uma indústria de fécula de mandioca. Inicialmente, o reator foi inoculado com lodo ativo proveniente de outro RBS, com concentração inicial de sólidos suspensos voláteis (SSV) de 2000 mg.L⁻¹. O sistema foi mantido em sala climatizada à temperatura de 25 °C (±1 °C), operando em ciclos compostos pelas etapas de enchimento, reação (aeróbia/anóxica), sedimentação, descarte e repouso.

Na fase aeróbia o fornecimento de ar foi efetuado com auxílio de pedras porosas ligadas a uma bomba marca Big-Air, modelo A-420, acoplada a um fluxômetro para controle

da vazão de ar, fixada em $3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ para um volume de efluente de 5 L. Nesta fase, efetuou-se, inicialmente, a correção da alcalinidade e do pH pela adição de bicarbonato de sódio na proporção de 0,61 mg de NaHCO_3 por mg de N-NH_4^+ oxidado (JANG *et al.*, 2004). Na fase anóxica utilizou-se um agitador mecânico, acionado à velocidade de, aproximadamente, 25 rpm.

Durante os ciclos, a concentração de sólidos suspensos voláteis dispersos na massa líquida do reator (MLSSV) foi mantida a $2600,07 \pm 6,84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Para o ajuste desta concentração adotou-se a metodologia baseada na densidade óptica, determinada no espectrofotômetro a 700 nm, efetuando-se descartes periódicos de lodo ao final de cada batelada. Como inóculo, para as bateladas posteriores, manteve-se um volume 1,25 L de lodo retido no reator, após as etapas de sedimentação e descarte.

Análise da estabilidade do reator a partir de gráficos de controle shewhart para medidas individuais

A partir de um delineamento composto central rotacional (DCCR), tipo estrela ($\alpha = 45^\circ$), que compreendeu um fatorial (2^2) com os níveis (-1 e +1), os pontos axiais ($-\sqrt{2}$ e $\sqrt{2}$) e cinco repetições no ponto central (0), otimizou-se o processo de remoção biológica de nutrientes de efluente de abatedouro de frigorífico de aves, obtendo-se como condição ótima o tempo de ciclo (TC) de 16 h e relação C/N de 6.

A coleta de dados foi efetuada em 20 ciclos de tratamento de 16 h (960 min), adotando-se a alimentação instantânea e tempo de ciclo (TC) de 10,15 h (610 min) para fase aeróbia, 4,35 h (260 min) para fase anóxica, 1 h (60 min) para etapa de sedimentação, 0,1 h (6 min) para a etapa de descarte e 0,4 h (24 min) para a de repouso. A relação carbono:nitrogênio ($\text{DQO}/\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$) foi ajustada para 6 no início da fase anóxica, adicionando-se cerca de 560 mL de manipueira com uma DQO de $6581,25 \pm 569,66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Avaliou-se a estabilidade do processo pela remoção de nitrogênio inorgânico total ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$) e da matéria orgânica (DQO) no processo completo (nitrificação-desnitrificação), construindo gráficos de controle Shewhart para medidas individuais, utilizando o *software* MINITAB 15.0, com os valores de média e amplitude, obtidos com os 20 ensaios realizados. Calculou-se, para construção dos gráficos, o limite inferior de controle (LIC), o limite superior de controle (LSC) e a linha média ($\bar{x}$), por meio da metodologia citada por MONTGOMERY (2004).

Para as formas de nitrogênio avaliadas, que possuem especificação quanto ao padrão de lançamento de efluentes em corpos d'água, de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, efetuou-se a avaliação da capacidade do processo (C_p), calculando-se o índice de capacidade do processo com limite de especificação superior (C_{ps}), (Eq. 1).

$$Cps = [LSE - \bar{X}] / 3\sigma \quad (\text{Eq.1})$$

em que:

LSE = limite superior de especificação;

$\bar{X}$ = a média;

σ = o desvio-padrão estimado.

Cinética da remoção de matéria orgânica e conversão de nitrogênio

Durante os ensaios de 16 horas, para estimativa de consumo da matéria orgânica e conversão do nitrogênio no RBS, a cada hora foram coletadas amostras, com auxílio de uma seringa de 80 mL, submetidas à centrifugação a 5000 rpm por 10 minutos (FONTENOT *et al.*, 2007), para determinação da demanda química de oxigênio (DQO) e das formas de nitrogênio N-NH_4^+ , N-NO_2^- e N-NO_3^- . Além desses parâmetros, monitorou-se o pH, o potencial redox, a salinidade e a temperatura.

Seguiram-se os procedimentos descritos pelo *Standard Methods* (APHA, 1998), para nitrogênio amoniacal total (Método 4500F) e demanda química de oxigênio (Método 5220D). Nitrato e nitrito foram analisados, respectivamente, pelos métodos da redução do cádmio e do sulfato ferroso, com *kits Hach* para análises de águas e águas residuárias (Hach, DR 2010). O pH, o potencial redox, a salinidade e a temperatura foram mensurados com auxílio de uma sonda multiparâmetros (modelo HI 769828, *Hanna Instruments*).

Determinação da atividade nitrificante

A conversão do nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato foi determinada por uma reação cinética de primeira ordem em série com um único intermediário, conforme modelo descrito por LEVENSPIEL (2000): $[N - \text{amon}] \xrightarrow{k_1} [N - \text{NO}_2^-] \xrightarrow{k_2} [N - \text{NO}_3^-]$. Considerando como base para equação a hipótese de que o carbono inorgânico e o oxigênio estão em excesso e que apenas o nitrogênio é limitante.

A atividade nitrificante foi estimada pela determinação dos parâmetros cinéticos, K_1 e K_2 , com base nos ajustes dos modelos cinéticos representados pelas equações de consumo do substrato N-NH_4^+ (Eq. 2), em função da produção das formas oxidadas (N-NO_2^- e N-NO_3^-), nas etapas de Nitritação (Eq. 3) e de Nitratação (Eq. 4).

$$[N - \text{amon}] = [N - \text{amon}]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (\text{Eq.2})$$

$$[N - NO_2^-] = [N - amon]_0 \cdot k_1 \left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right) \quad (\text{Eq.3})$$

$$[N - NO_3^-] = [N - amon]_0 \cdot k_1 \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (\text{Eq.4})$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do efluente tratado pelo RBS em estudo

A Tabela 1 apresenta os resultados do consumo da matéria orgânica, avaliada pela DQO, da remoção do nitrogênio, avaliada pela determinação das formas de nitrogênio $N-NH_4^+$, $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$, e os valores médios obtidos para os demais parâmetros monitorados: pH, temperatura, potencial redox e salinidade, durante a condução do experimento.

Tabela 1 - Resultados médios obtidos para os parâmetros monitorados, durante a condução do experimento

Variável	Afluente fase aeróbia	Efluente fase aeróbia	Afluente fase Anóxica	Efluente fase anóxica
$N-NH_4^+$ (mg.L ⁻¹)	133,26±8,99	10,87±2,07	12,23±2,08	10,45±1,96
$N-NO_2^-$ (mg.L ⁻¹)	5,90±2,00	57,00±9,38	47,00±9,65	4,95±0,60
$N-NO_3^-$ (mg.L ⁻¹)	11,80±3,65	178,03±28,24	137,50±26,23	8,21±1,06
DQO (mg.L ⁻¹)	297,69±36,00	154,44±24,60	1115,12±191,69	136,56±21,65
pH	7,23±0,19*	6,83±0,33	5,82±0,64*	7,61±0,12
Potencial Redox (mV)	-132,73±15,97	99,33±23,78	218,38±27,36	-59,77±18,61
Salinidade (%)	0,65±0,04	0,43±0,04	0,42±0,03	0,37±0,03
Temperatura (°C)	22,75±1,68	26,35±1,18	24,91±1,12	26,59±1,04
Relação carbono:nitrogênio	2,24±0,32	-	6,05±0,16	-

Médias aritméticas de vinte ciclos de 16 horas ± desvio padrão.

* Valores de pH sem correção, pós-correção manteve-se um pH de 7,5 a 8,0 na fase aeróbia (nitrificação) e, aproximadamente de 6,5 na fase anóxica (desnitrificação).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que a eficiência de remoção de $N-NH_4^+$, durante a etapa de nitrificação, variou de 89,51% a 93,71%, com um valor médio de remoção de 91,85±1,50% para o TC de 10,15 h, na fase aeróbia.

SEIXO *et al.* (2004), utilizando um sistema RBS para o tratamento de efluente sintético, obtiveram remoção de xxx xxx inferior ao presente estudo, de 69,8% para relação Corg/N ajustada a 3, porém com um tempo de ciclo inferior, na fase aeróbia, de 9 h.

Inicialmente, a relação C/N ($DQO/N-NH_4^+$) manteve-se, na etapa de nitrificação, em 2,24±0,32. Nos processos de nitrificação, segundo METCALF & EDDY (2003), para que

ocorra um bom desempenho das bactérias nitrificantes autotróficas, essa relação deve ser inferior a 3.

Similarmente, CARVALLO *et al.* (2002), testando diferentes valores de relações DQO/NTK, entre 1 e 8, obtiveram remoções de N-NH_4^+ entre 65% e 99%. Para relações DQO/NTK inferiores a 3 alcançaram remoção de N-NH_4^+ de 99,4%.

O efeito da relação C/N, em que o carbono é a fração biodegradável da carga orgânica, é um dos fatores críticos que afetam os sistemas de nitrificação (FERREIRA, 2000). Altas concentrações de matéria orgânica proporcionam condições favoráveis ao desenvolvimento de microrganismos heterotróficos, que competem com os autotróficos nitrificantes pelo oxigênio e nutrientes (FIGUEROA & SILVERSTEIN, 1992).

As eficiências de remoção de N-NO_2^- e N-NO_3^- , na etapa de desnitrificação, apresentaram valores médios de $88,93 \pm 3,09\%$ e $93,72 \pm 1,90\%$, respectivamente, para relação C/N de 6,05 ($\pm 0,16$) e o TC de 4,35 h, na fase anóxica.

KUMMER (2008), utilizando a manipueira como fonte de carbono na desnitrificação de efluente de abatedouro de peixes, em um RBS com tempo de ciclo de 24 horas, testou diferentes relações DQO/ NO_3^- (0,1;1,0;3,2;5,4 e 6,3) e obteve valores médios de remoção de nitrito e nitrato, de 66,7% e 85,6%, respectivamente, com a relação DQO/ NO_3^- de 6,3.

A remoção de nitrogênio inorgânico total ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$), no ciclo completo de tratamento (nitrificação-desnitrificação) com TC de 16 h, variou de 81,05% a 87,29%.

Durante os ensaios realizados também foram monitorados parâmetros como temperatura, pH, potencial redox e salinidade, pois podem influenciar nos processos de nitrificação e desnitrificação.

A temperatura da água residuária no reator, durante os ciclos de tratamento, apresentou valores médios de $22,75 \pm 1,68^\circ\text{C}$ a $26,59 \pm 1,04^\circ\text{C}$, o que favoreceu o desenvolvimento dos microrganismos nitrificantes. Segundo BAE *et al.* (2002), a temperatura ótima para crescimento de microrganismos nitrificantes encontra-se na faixa de 30 a 35°C , porém, os estudos de FONTENOT *et al.* (2007), testando diferentes temperaturas (22, 28, 37 e 45°C) no tratamento de efluentes de aquicultura de camarão com uso de RBS, mostraram que as temperaturas em uma faixa ampla de 22 a 37°C apresentaram semelhante desempenho com reduções, superiores a 89%, para todas as espécies de nitrogênio avaliadas (nitrito, nitrato e nitrogênio amoniacal). As altas temperaturas acarretam um alto consumo de oxigênio e de alcalinidade necessários à nitrificação e, em contrapartida, as baixas temperaturas diminuem a atividade nitrificante.

Em relação ao pH, segundo WIESMANN *et al.* (2007), os microrganismos responsáveis pela nitrificação desenvolvem-se melhor em condições levemente alcalinas, podendo atuar na faixa compreendida entre 7,2 a 8,0. Para manter essas condições, o pH foi ajustado, no início da fase aeróbia, a valores entre 7,5 e 8,0. De acordo com FERREIRA

(2000), a taxa de nitrificação pode cair significativamente para valores de pH abaixo da zona neutra, sendo o pH recomendado para o processo de nitrificação, na faixa de 6,5 a 8,0.

Observa-se na Tabela 1, que o efluente da fase aeróbia apresentou um valor médio de pH de $6,83 \pm 0,33$, consequência do consumo de alcalinidade na etapa de nitrificação. Segundo ANTHONISEN *et al.* (1976), a queda do pH decorrente da oxidação de amônia propicia o aumento da concentração de ácido nitroso (HNO_2), de acordo com a reação de equilíbrio $\text{NO}_2^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HNO}_2$. Os autores comentam que a presença de certas concentrações desse ácido são inibidoras, tanto para *Nitrosomonas* quando para *Nitrobacter*.

Quanto ao potencial redox (ORP), observou-se aumento durante a fase aeróbia (nitrificação), atingindo um valor médio de $99,33 \pm 23,78$ mV, valor próximo ao ótimo, recomendado por WANNER (1991), para nitrificação, de 100 a 300 mV.

Na fase anóxica a queda do potencial redox foi acentuada atingindo um valor médio de $-59,77 \pm 18,61$ mV. AKIN & UGURLU (2005) observaram que o valor adequado do potencial redox, utilizado como indicador do final do período anóxico, foi de -55,0 mV. Segundo WANNER (1991), a faixa ótima de ORP para desnitrificação é de -50,0 mV a 50,0 mV.

A concentração inicial de sais foi inferior a 0,7%, para todos os ciclos de tratamento. Estudos de UYGUR & KARGI (2004), avaliando a influência da salinidade (0 a 6%) na redução de nutrientes, em efluente sintético tratado por RBS, apontaram que a taxa de remoção de NH_4^+ não foi afetada significativamente para concentrações salinas abaixo de 1%. O percentual de remoção alcançado foi acima de 80%. A porcentagem de remoção de NH_4^+ caiu drasticamente quando a concentração salina variou de 0 a 6%, passando de 96% para 39%, o que corresponde a uma redução de mais de 50%.

De acordo com DALMACIJA *et al.* (1996), a salinidade é conhecida por afetar a atividade metabólica das bactérias, reduzindo o crescimento microbiano e a taxa de oxidação de amônia, além de diminuir a diversidade da população de microrganismos nitrificantes (GROMMEN *et al.*, 2005).

Análise da estabilidade do reator

A Figura 1 apresenta o gráfico de controle Shewhart para medidas individuais, para a remoção de nitrogênio inorgânico total, ao longo dos 20 ensaios.

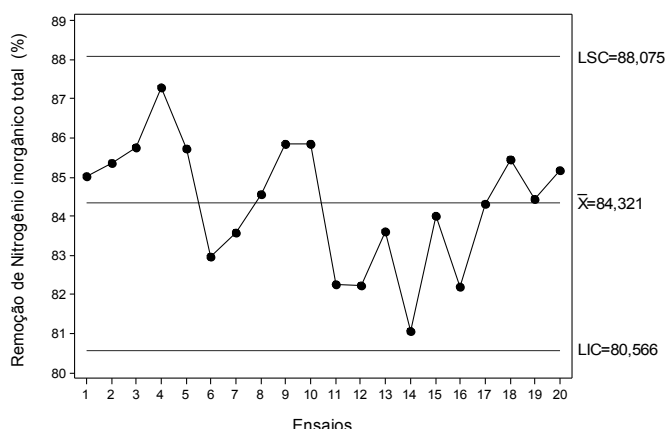


Figura 1 - Gráfico de controle Shewhart para medidas individuais, para remoção de nitrogênio inorgânico total ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$) no processo completo (nitrificação-desnitrificação).

Observa-se na Figura 1 que a eficiência de remoção global de nitrogênio inorgânico apresentou um valor médio de $84,32 \pm 1,59\%$ com coeficiente de variação (CV) de 1,89%, confirmando a capacidade de reprodutibilidade do processo biológico de tratamento, constatada pelo baixo coeficiente de variação, que indica a homogeneidade dos dados experimentais obtidos. O gráfico de Shewhart mostrou um limite inferior de controle (LIC) de 80,57% e limite superior de controle (LSC) de 88,08%, sendo que nenhum ponto se mostrou fora dos limites. Esse fato indica que estatisticamente os resultados são satisfatórios, estando o processo sob controle estatístico.

A Figura 2 apresenta o gráfico de controle Shewhart para medidas individuais para a remoção de DQO.

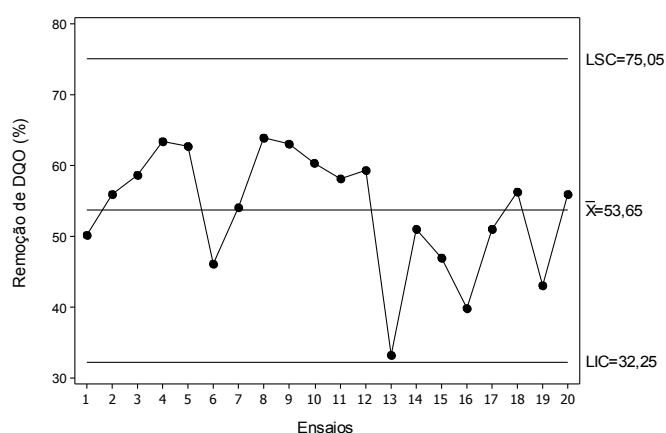


Figura 2 - Gráfico de *Shewhart* para remoção de DQO no processo completo (nitrificação-desnitrificação).

Quanto à remoção de DQO, no ciclo completo (nitrificação-desnitrificação), o valor médio de remoção obtido foi de $53,65 \pm 8,48\%$, com um coeficiente de variação de 15,81%.

Observa-se, na Figura 2, que nenhum dos ensaios extrapolou o limite superior de controle de 75,05%, o limite inferior de controle de 32,25% e não apresentou configuração do tipo sequência, ou seja, a presença de nove pontos consecutivos no mesmo lado da linha média ou seis pontos consecutivos ascendentes ou descendentes, indicando que o processo está sob controle do ponto de vista estatístico e da variabilidade.

Quanto à avaliação da capacidade de processo, calculou-se o C_{ps} , atendendo aos limites máximos estabelecidos (LSE) pela Resolução do CONAMA 357/2005, de 20 mg.L⁻¹ para a concentração de nitrogênio amoniacal (Figura 3).

De acordo com NELSON (1999), para a aplicação dos índices da capacidade de processo, é necessária a verificação da normalidade dos dados e o controle estatístico do processo. Para a verificação da normalidade dos dados, utilizou-se o teste de *Kolmogorov-Smirnov*, com o auxílio do *software* MINITAB 15.0, que indicou que os dados são normais ao nível de 5% de significância.

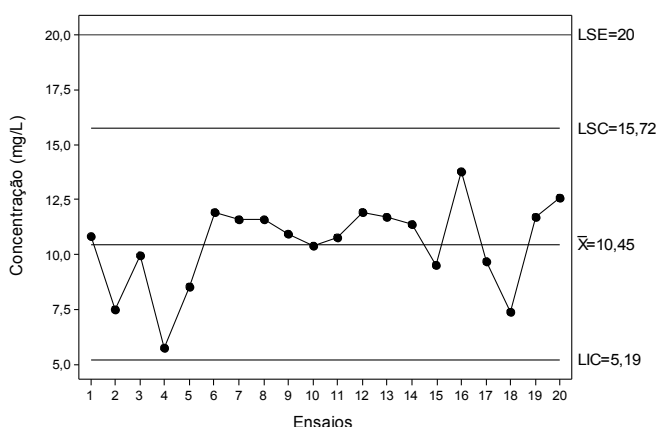


Figura 3 - Gráfico de controle Shewhart para medidas individuais, para a concentração de nitrogênio amoniacal (mg.L⁻¹) com a utilização do limite superior de especificação.

A concentração média de nitrogênio amoniacal final, após os processos de nitrificação e desnitrificação, foi de 10,45±1,96 mg.L⁻¹, com um coeficiente de variação de 18,76%. Na Figura 3, observa-se que tanto o limite superior de controle de 15,72 mg.L⁻¹ quanto o limite inferior de controle de 5,19 mg.L⁻¹ não foram extrapolados.

Obteve-se um C_{ps} de 1,81, indicando que o processo está atendendo às especificações desejadas. Segundo MONTGOMERY (2004), quando o valor de C_p é igual ou superior a 1,33, o processo é capaz ou adequado seguindo as especificações, quando o valor se encontra entre 1 e 1,33 o processo é aceitável e, para valores inferiores a 1, o processo é incapaz ou inadequado. De acordo com BOYLES (1991), o índice de capacidade de processo é amplamente utilizado para avaliar o potencial desempenho de um processo.

As concentrações finais de nitrito e nitrato foram de $4,95 \pm 0,60 \text{ mg.L}^{-1}$ ($CV=12,12\%$) e $8,21 \pm 1,06 \text{ mg.L}^{-1}$ ($CV=12,91\%$), respectivamente. Para essas formas de nitrogênio (N-NO_2^- e N-NO_3^-) não foram calculados os índices de capacidade do processo, uma vez que não foi possível especificar o LSE, de acordo com a legislação vigente.

Cinética da conversão de nitrogênio e da remoção de matéria orgânica

Nas Figuras 4 e 5 são apresentados os perfis de consumo de substrato nitrogenado e de matéria orgânica, conduzidos no RBS com TC total de 16 horas.

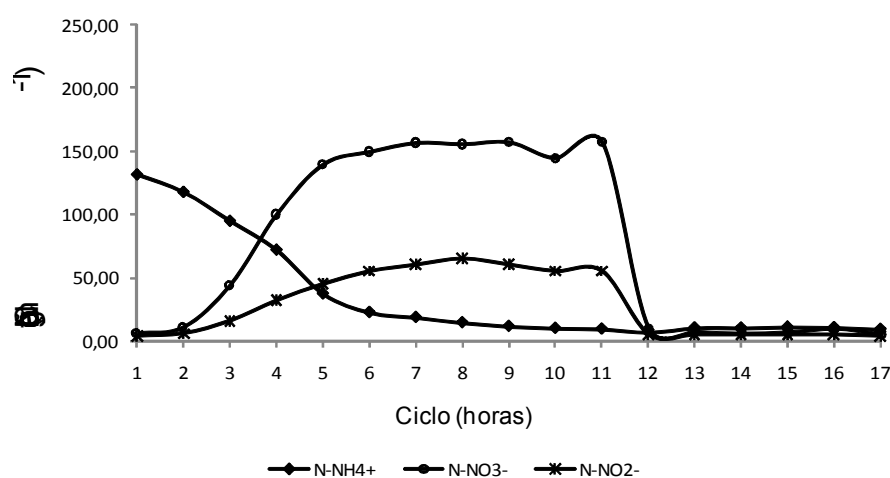


Figura 4 - Perfil de consumo de substrato nitrogenado (N-NH_4^+ , N-NO_2^- e N-NO_3^-).

Pela análise da Figura 4, verifica-se que o consumo mais acentuado de nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+) ocorreu no período inicial de 7 horas, sendo praticamente equimolar. Neste mesmo período, observou-se um progressivo aumento da concentração de nitrato (N-NO_3^-) de $6,2 \text{ mg.L}^{-1}$ para $157,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

Observando-se o comportamento das formas nitrogenadas (N-NO_2^- e N-NO_3^-), ao longo da fase anóxica, percebe-se que houve redução da concentração de N-NO_3^- de $157,50 \text{ mg.L}^{-1}$ para $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$ em apenas 1 hora de desnitrificação, ou seja, das 11 às 12 horas houve remoção de 93,65%. A concentração de N-NO_2^- também apresentou redução superior a 90%, neste mesmo período, indicando uma possível redução do TC da fase anóxica.

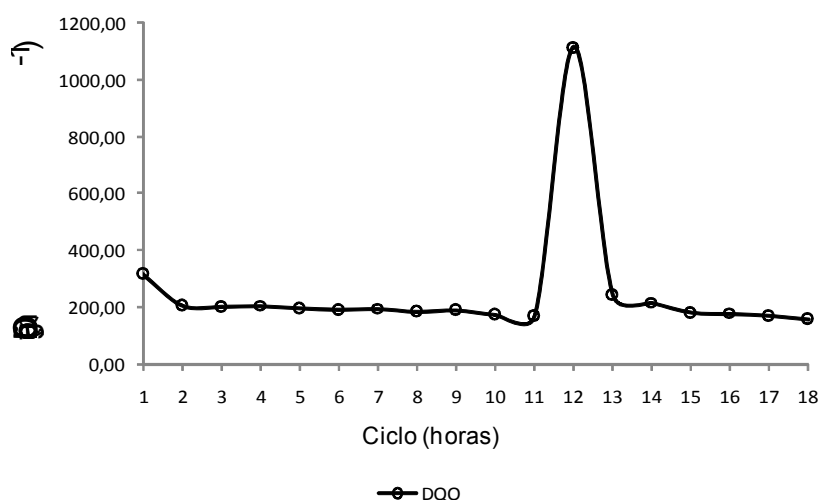


Figura 5 - Perfil de consumo de matéria orgânica (DQO).

Observa-se na Figura 5 que a concentração de matéria orgânica durante a fase aeróbia, TC total de 10,15 horas, sofreu redução de aproximadamente 50%, reduzindo de 316,25 mg.L⁻¹ para 168,74 mg.L⁻¹. Com a adição da manipueira no início da fase anóxica, para o ajuste da relação (DQO/N-NO₂⁻+N-NO₃⁻) a 6, a concentração de matéria orgânica atingiu valor máximo médio de 1115,12 mg.L⁻¹, reduzindo rapidamente para 242,50 mg.L⁻¹ na primeira hora de reação anóxica, chegando à concentração de 157,50 mg.L⁻¹ ao final da fase anóxica, com TC total de 4,35 h.

Observa-se que houve um residual de matéria orgânica remanescente após uma hora da adição da manipueira, concentração similar à encontrada ao final da fase aeróbia.

Estudo cinético da atividade nitrificante

A atividade nitrificante foi estimada pela determinação dos parâmetros cinéticos, com base nos ajustes dos modelos cinéticos representados pelas equações de consumo de nitrogênio amoniacal (Eq. 2), Nitritação (Eq. 3) e Nitratação (Eq. 4). Na Tabela 2 são apresentados os valores médios estimados para as constantes K₁ e K₂.

Tabela 2 - Valores estimados para K₁ e K₂

Nitrificação	Unidade	K ₁	K ₂	K ₂ /K ₁
TC 10,15h	min ⁻¹	0,00381±0,00043	0,00249±0,00056	0,65

Para conversão do nitrogênio, os valores iniciais de nitrogênio amoniacal variaram de 121,70 mg.L⁻¹ a 147,42 mg.L⁻¹. O ajuste para o modelo cinético de reações em série de

primeira ordem, descrito por LEVENSPIEL (2000), apresentou valores médios de $0,00381 \pm 0,00043 \text{ min}^{-1}$ e $0,00249 \pm 0,00056 \text{ min}^{-1}$ para K_1 e K_2 , respectivamente, com uma relação K_2/K_1 de 0,65, indicando que a conversão de nitrogênio amoniacal a nitrito não é a etapa limitante do processo. Segundo LEVENSPIEL (2000), quanto mais esse valor se distancia positivamente da unidade, menor será a velocidade de reação para formação do intermediário, que neste caso está representado pelo N-NO_2^- .

A nitrificação não foi limitante com relação à nitratação. Como era esperado, houve uma maior velocidade de formação e um pequeno acúmulo de nitrito. Possivelmente, devido a fatores interferentes como a ocorrência de reações intermediárias, condições favoráveis ao desenvolvimento de outros microrganismos que só reduzem nitrato para nitrito e o desequilíbrio na atividade enzimática de nitrato e nitrito redutase (MARTIENSSEN & SCHÖPS, 1999).

Em condições de nitrificação incompleta, o nitrito produzido durante a nitrificação, pelas *Nitrosomonas*, passa a exercer a função de inibidor do processo de nitrificação. O nitrito inibe a *Nitrobacter*, na nitratação, em função da reação deste composto com as enzimas envolvidas no processo de sua oxidação (WILD *et al.*, 1995).

Em estudo avaliando a influência da aeração e do tempo de reação no processo de nitrificação de efluente de abatedouro de peixes, usando reator em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada em escala de bancada, ZENATTI (2007) estimou os parâmetros cinéticos da nitrificação, obtendo para as constantes K_1 e K_2 , os valores médios de $0,00300 \pm 0,00030 \text{ min}^{-1}$ e $0,00298 \pm 0,00024 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, com uma relação K_2/K_1 próxima a 1, quando o reator foi operado com vazão de ar de 6 L.min^{-1} para um volume de efluente de 2,5 L e tempo de reação de 12 h. Valores similares aos obtidos no presente estudo, porém com uma vazão de ar superior.

FAZOLO *et al.* (2001), avaliando o desempenho de um reator aeróbio de leito fixo aplicado, em escala piloto, no pós-tratamento de efluente anaeróbio de esgoto sanitário, obtiveram valores médios das constantes cinéticas, K_1 e K_2 , de $0,00419 \pm 0,00095 \text{ min}^{-1}$ e $0,1104 \pm 0,01105 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, operando com vazões de ar variando entre 2 e 15 L.min^{-1} , para um volume de efluente de 10 L, em ciclos de 4,0; 6,0 e 8,0 horas. Valores superiores aos encontrados no presente estudo, para ambas as etapas de reação de nitrificação (nitrificação e nitratação). Isso se deve, possivelmente, a fatores como a configuração do reator, sistema de aeração utilizado, imobilização da biomassa, entre outros.

Segundo HENZE *et al.* (2001), diversos fatores como a temperatura, o pH, o oxigênio, o tipo de substrato e a presença de substâncias inibidoras têm influência no crescimento de microrganismos. E, portanto, influenciam a velocidade de consumo do substrato e a formação de produtos, de reações bioquímicas.

CONCLUSÕES

O estudo da estabilidade do RBS utilizando gráficos de Shewhart, aplicado para a remoção global de nitrogênio inorgânico e matéria orgânica, revelou que o processo está sob controle estatístico. A remoção de nitrogênio inorgânico total ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$) atingiu valores médios de $84,32 \pm 1,59\%$ ($\text{CV} = 1,89\%$) e a remoção de matéria orgânica (DQO) de $53,65 \pm 8,48\%$ ($\text{CV} = 15,81\%$), no processo completo (nitrificação-desnitrificação), durante os 20 ciclos avaliados.

O índice de capacidade superior do processo (C_{ps}) indicou que o processo de remoção de nitrogênio amoniacal é capaz de atender ao limite máximo de 20 mg.L^{-1} , estabelecido pela legislação.

A atividade nitrificante, estimada pela determinação dos parâmetros cinéticos de primeira ordem, apresentou valores médios para K_1 e K_2 , de $0,00381 \pm 0,00043 \text{ min}^{-1}$ e $0,00249 \pm 0,00056 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. A avaliação do comportamento cinético da remoção da matéria orgânica e, principalmente, da conversão do nitrogênio, indicou uma possível redução no TC da fase anóxica, uma vez que, foram alcançadas remoções de N-NO_2^- e N-NO_3^- , superiores a 90%, em apenas uma hora de desnitrificação.

REFERÊNCIAS

- AKIN, B. S.; UGURLU, A. Monitoring and control of biological nutrient removal in a sequencing batch reactor. *Process Biochemistry*. v. 40, n.8, p. 2873-2878, 2005.
- APHA. American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20^{ed}. Washington, 1998, 1.193p.
- ANTHONISEN, A.C.; LOHER, R.C.; PRAKASAM, T.B.S.; SRINATH, E. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal Water Pollution Control Federation*. v. 48, n.5, p. 835-852, 1976.
- BAE, W.; BAEK, S.; CHUNG, J.; LEE, Y. Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors. *Biodegradation*. v. 12, n.5, p.359–366, 2002.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. 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 Republica Federativa do Brasil, Poder Legislativo, Brasília, DF, 2005.
- BOYLES, R.A. The Taguchi Capability Index. *Journal of Quality Technology*, v. 23, p. 17-26, 1991.

- 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.
- DALMACIJA, B., KARLOVIC, E., TAMAS, Z., MISKOVIC, D. Purification of high salinity wastewater by activated sludge process. *Water Research*, v. 30, n. 2, p. 295-298, 1996.
- FAZOLO, A.; VIEIRA, G. T. L.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Estimativa dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa em um reator aeróbio de leito fixo utilizado no pós-tratamento de efluente anaeróbio. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Org.). Pós-tratamento de reatores anaeróbios. Belo Horizonte: Segrac Editora e Gráfica Ltda, 2001, v. 2, p.203-218.
- FERREIRA, E. S. Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e denitrificação biológica. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000, Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
- FIGUEROA, L.A.; SILVERSTEIN, J. The effect of particulate organic matter on biofilm nitrification. *Water Environment Research*, v. 64, n.5, p. 728-733, 1992.
- FONTENOT, Q.; BONVILLAIN, C.; KILGEN, M.; BOOPATHY, R. Effects of temperature, salinity, and carbon: nitrogen ratio on sequencing batch reactor treating shrimp aquaculture wastewater. *Bioresource Technology*. n.98, p. 1700-1703, 2007.
- GRADY, C. P. L.; DAIGGER, G. T.; LIM, H. C. *Biological Wastewater Treatment*. New York: Marcel Dekker, 1999, 1076 p.
- GROMMEN, R.; DAUW, L.; VERSTRAETE, W. Elevated salinity selects for a less diverse ammonia-oxidizing population in aquarium biofilters. *FEMS Microbiology Ecology*, v. 52, n. 1, p. 1-11, 2005.
- GRUNDITZ, C.; DALHAMMAR, G. Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of Nitrosomonas and Nitrobacter. *Water Research*, v. 35, n. 2, p. 433-440, 2001.
- HENZE, M.; HARREMOËS, P.; ARVIN, E.; LA COUR JANSEN, J. *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*. Berlin: Springer, 2001, 430 p.
- JANG, J.D.; BARFORD, J. P.; LINDAWATI; RENNEBERG, R. Application of biochemical oxygen demand (BOD) biosensor for optimization of biological carbon and nitrogen removal from synthetic wastewater in a sequencing batch reactor system. *Biosensors and Bioelectronics*. v.19, p.805-812, 2004.
- JULIASTUTI, S.R., BAEYENS, J., CREEMERS, C., BIXIO B., LODEWYCKX, E. The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, v. 100, n. 1, p. 271-283, 2003.
- KUMMER, A. C. B. Desnitrificação de efluente de abatedouro de tilápia utilizando manipueira como fonte de carbono. 2008. 53 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2008.
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das Reações Químicas*. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 2000, 584p.
- LI, B.; IRVIN, S. The comparison of alkalinity and ORP as indicators for nitrification as denitrification in a sequencing batch reactor (SBR). *Biochemical Engineering Journal*. n.34, p. 248-255, 2007.
- MARTIENSSEN, M.; SCHÖPS, R. Population dynamics of denitrifying bacteria in a model biocommunity. *Water Research*. v.33, n.3, p. 639-646, 1999.
- METCALF, L.; EDDY, H. *Wastewater Engineering: Treatment, disposal and reuse*. New York: McGraw Hill, 2003, 1335p.

- MONTGOMERY, D. C. *Introdução ao Controle Estatístico da Qualidade*. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2004, 513p.
- NELSON, L. S. Technical aids: The calculation of process capability indices. *Journal of Quality Technology*, v. 31, n. 2, p. 249-250, April 1999.
- RAMALHO, R. S. *Tratamento de Aguas Residuales*. Barcelona: Editora Reverte, 1996, 705p.
- SEIXO, J; VARELA M. H.; COUTINHO J. A. P.; COELHO, M. A. Z. Influence of C/N ratio on autotrophic biomass development in a sequencing batch reactor. *Biochemical Engineering Journal*. n.21, p. 131-139, 2004.
- ZENATTI, D. C. Avaliação da nitrificação de efluente de abatedouro de tilápia em reator em batelada sequencial com biomassa imobilizada. 2007. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2007.
- UEMOTO, H.; SAIKI, H. Nitrogen removal by tubular gel containing *Nitrosomonas europaea* and *Paracoccus denitrificans*. *Applied and Environmental Microbiology*. v. 62, n. 11, p. 4224-4228, 1996.
- UYGUR, A., KARGI, F. Salt inhibition on biological nutrient removal from saline wastewater in a sequencing batch reactor. *Enzyme and Microbial Technology*. v. 34, n. 3-4, p. 313-318, 2004.
- WANNER, J. Use of the routine biological analysis to check the performance of sewage treatment plants. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM BIOLOGICAL APPROACH TO SEWAGE TREATMENT PROCESS: CURRENT STATUS AND PERSPECTIVES. 1991, Perugia. *Anais...* Perugia: ed. Paolo Madoni, 1991, p.199-210.
- WERKEMA, M. C. C. *Ferramentas estatísticas básicas para o gerenciamento de processos*. Belo Horizonte: Fundação Cristiano Ottoni, Escola de Engenharia da UFMG, 1995, 404p.
- WIESMANN, U.; CHOI, I. S.; DOMBROWSKI, E. M. *Fundamentals of Biological Wastewater Treatment*. Weinheim, Germany:WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2007, 362 p.
- WILD, D.; SCHULTHESS, R.; GUJER, W. Structured modeling of denitrification intermediates. *Water Science and Technology*. v.31, n.2, p. 45-54, 1995.

ANEXOS

ANEXO A - AJUSTE DA CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA NO REATOR (SSV)

1) Determinação da concentração de SSV – Método 2540D (APHA, 1998)

Medida indireta da concentração de biomassa no lodo do reator em operação.

Procedimento (APHA, 1998):

1. Adaptar a membrana de fibra de vidro a um cadinho de *Gooch*;
2. Colocar o conjunto num Kitassato, ligar o vácuo da bomba;
3. Com auxílio de um bastão de vidro, adicionar 100 mL de água destilada e, aplicando sucção, fazer perfeita compactação da membrana. Deixar a água esgotar totalmente;
4. Secar o cadinho assim preparado na estufa a 105 °C por aproximadamente 30 minutos e, após, transferir o cadinho para a mufla a 560 °C ± 20 °C, por no máximo 20 minutos;
5. Transferir o cadinho de *Gooch* para dessecador, esfriar por no máximo 1 hora, pesar e anotar a massa (P_1) em gramas;
6. Agitar bem o frasco contendo a amostra. Filtrar a vácuo uma porção homogênea de amostra, medido com pipeta volumétrica ou proveta graduada, no cadinho de *Gooch* preparado anteriormente.
7. Obs.: O volume de amostra a ser medido dependerá da quantidade de sólidos suspensos visualmente percebidos. Usualmente para águas com níveis baixos de sólidos utiliza-se 20 mL. Na falta de membrana de fibra de vidro utilizar centrífuga ao invés de filtração a vácuo (centrifugar a 5000 rpm por 10 min, FONTENOT *et al*, 2007).
8. Transferir o cadinho de *Gooch* para a estufa a 105 °C ± 2 °C, por no mínimo 1 hora;
9. Transferir o cadinho para o dessecador, esfriar por no mínimo 30 minutos. Pesar em balança analítica e anotar a massa, em gramas, (P_2).

Cálculo:

$$\frac{(P_2 - P_1) \times 1.000 \times 1.000}{\text{volume da amostra (mL)}} = \text{mg.L}^{-1} \text{ de Sólidos Suspensos Totais}$$

Onde: P_1 = Peso do cadinho vazio; P_2 = Peso do cadinho + resíduo após estufa.

Sólidos Suspensos Fixos

1. Colocar o cadinho utilizado na determinação dos Sólidos Suspensos Totais em mufla a 560 °C +/- 20 °C, por no máximo 30 minutos;
2. Obs.: A mufla já deverá estar na temperatura de 560 °C.
3. Retirar o cadinho de *Gooch* da mufla. Colocar no dessecador, para esfriar, por no máximo 1 hora;
4. Pesar e anotar a massa em gramas (P_3).

Cálculo:

$$\frac{(P_3 - P_1) \times 1.000 \times 1.000}{\text{mL da amostra}} = \text{mg.L}^{-1} \text{ de Sólidos Suspensos Fixos}$$

Onde: P_1 = Peso do cadinho vazio; P_3 = Peso do cadinho + resíduo após mufla.

Sólidos Suspensos Voláteis

Cálculo: $\text{SSV} = \text{SST} - \text{SSF}$

Sólidos Suspensos Voláteis = Sólidos Suspensos Totais - Sólidos Suspensos Fixos

Exemplo (10 mL de amostra): $P_1 = 35,148 \text{ g}$; $P_2 = 35,280 \text{ g}$; $P_3 = 35,161 \text{ g}$

$\text{SST} = 13.200 \text{ mg. L}^{-1}$; $\text{SSF} = 1.300 \text{ mg. L}^{-1}$ e $\text{SSV} = 11.900 \text{ mg. L}^{-1}$.

2) Preparo da curva de calibração (SSV X ABS)

- Preparar no mínimo cinco soluções padrões com concentrações conhecidas de SSV, preparadas a partir de diluições do lodo retirado do reator em operação (exemplo: lodo com concentração de $\text{SSV} = 11.900 \text{ mg. L}^{-1}$);
- Fazer a leitura de absorbância das soluções padrões ($\lambda = 700 \text{ nm}$, FIORETTO, 1997 e DAMASCENO, 1999) e traçar a curva de calibração (SSV x Abs);
- Traçar o gráfico da curva de calibração (SSV x Abs) e/ou determinar a equação da reta ($y = bx + a$, sendo y a absorbância e x a concentração de SSV);
- Determinar a concentração da amostra analisada (para ajuste da concentração de SSV no reator), plotando no gráfico da curva de calibração o valor de absorbância obtido com a amostra e/ou através do cálculo utilizando a equação da reta;
- Com o valor da concentração de SSV obtido efetuar o ajuste da concentração de SSV no reator, de acordo com o valor fixado (estabelecido de acordo com literatura).

Exemplo: curva de calibração obtida durante o experimento.

(mL)	Concentração (mg. L ⁻¹)	Absorbância (duplicata)	Absorbância 700nm (média)
0	0	0,000/0,000	0,000
1	119,0	0,242/0,253	0,2475
1,5	178,5	0,342/0,365	0,3535
2	238,0	0,481/0,484	0,483
2,5	297,5	0,634/0,624	0,629
3	357,0	0,702/0,726	0,714
3,5	416,5	0,814/0,856	0,835
4	476,0	0,908/0,977	0,9425
4,5	535,5	0,990/0,990	0,990

$$y = b x + a$$

$$y = 0,0019 x + 0,00225$$

$$r = 0,9968;$$

$$a = 0,0225 \text{ (coeficiente linear);}$$

$$b = 1,9069 \times 10^{-3} \text{ (coeficiente angular).}$$

3) Ajuste da concentração de SSV no reator

- Fixar a concentração de SSV no lodo, adotar $SSV = 10.000 \text{ mg.L}^{-1}$, a ser mantida no lodo do reator no início de cada tratamento a ser testado. Esta concentração deve ser adotada para manter uma concentração de SSV na massa líquida do reator de aproximadamente 2.500 mg.L^{-1} , pois a U.S. EPA (1999), recomenda que a concentração de SSV no reator esteja entre 2000 e 4000 mg.L^{-1} .
- Ajustar a concentração de SSV: efetuando a diluição do lodo presente no reator, com água destilada, calculando a quantidade de água a ser adicionada:

Exemplo: Amostra de lodo retirada do reator – para ajuste da concentração de biomassa

Absorbância: 0,469 (diluição:50x)/absorbância: 0,260 (diluição:100x)

Curva de calibração: $y = 0,0019 x + 0,00225$ (equação)

$$11.750/12.500 = 12.125 \text{ (média)}$$

$$C_{SSV \text{ lodo}} \times V_{\text{lodo}} = C_{SSV \text{ fixada (ideal)}} \times V_{\text{final}}$$

$$12.125 \times 1,25 = 10.000 \times V_f == 1,515 \text{ L}$$

V_{H_2O} a ser adicionada = V_{final} necessário para manter SSV fixado - $V_{\text{lodo reator}}$

$$V_{H_2O} = 1,515 - 1,25 == 0,265 \text{ L: } \underline{265 \text{ mL}} \text{ (volume de água a ser adicionado)}$$

- Calculada a concentração de água a ser adicionada no reator, adicionar o volume requerido e ajustar o volume do reator a 25% (1,25 L) de sua capacidade (% de lodo a ser mantido no reator definido no material e métodos), descartando o volume excedente (superior a 25%).

**ANEXO B – RESULTADOS OBTIDOS DURANTE O MONITORAMENTO DAS
CONDIÇÕES I (aeróbia/anóxica) E II (anóxica I/aeróbia/anóxica II).**

Tabela 1- Valores médios dos parâmetros monitorados durante a Condição I (aeróbia/anóxica).

Ensaios	TC	Relação C/N	NITRIFICAÇÃO		DESNITRIFICAÇÃO				NITRIFICAÇÃO-DESNITRIFICAÇÃO	
			Afluente fase aeróbia N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	Efluente fase aeróbia N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	Afluente fase Anóxica N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	Efluente fase anóxica N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	Afluente fase Anóxica N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	Efluente fase anóxica N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	Afluente fase aeróbia N-inorg total (N-NH ₄ ⁺ + N-NO ₃ ⁻ + N-NO ₂ ⁻) (mg.L ⁻¹)	Efluente fase anóxica N-inorg total (N-NH ₄ ⁺ + N-NO ₃ ⁻ + N-NO ₂ ⁻) (mg.L ⁻¹)
1	8	3	108,34	33,97	167,5	4,3	55,0	3,0	121,44	30,35
2	8	3	124,79	36,28	110,0	7,0	40,0	4,0	142,69	34,8
3	8	3	107,76	35,99	75,0	3,3	30,0	2,0	116,46	31,36
4	8	3	108,92	44,13	67,5	3,5	25,0	2,0	122,02	42,07
5	8	6	105,74	27,56	67,5	4,3	25,0	3,0	118,04	36,59
6	8	6	84,95	33,62	70,0	5,0	25,0	4,0	96,65	44,82
7	8	6	87,84	31,34	52,5	4,8	25,0	4,0	101,04	38,15
8	8	6	103,43	33,10	37,5	4,9	25,0	5,0	117,33	45,19
9	8	9	111,23	47,25	40,0	11,7	20,0	6,0	125,53	66,39
10	8	9	119,20	58,51	15,0	11,6	10,0	8,0	135,1	77,48
11	8	9	121,62	72,25	7,5	6,0	10,0	7,0	138,22	80,87
12	8	9	127,11	73,99	5,0	4,3	10,0	8,0	149,01	81,37
13	12	3	120,46	23,53	130,0	5,2	10,0	4,0	129,66	26,67
14	12	3	108,71	18,40	140,0	4,4	10,0	3,0	126,61	21,41
14	12	3	94,79	13,52	145,0	4,2	10,0	4,0	107,29	15,29
16	12	3	95,72	14,44	180,0	5,5	15,0	5,0	108,42	20,62
17	12	6	105,61	11,48	152,5	7,4	55,0	4,0	117,91	21,7
18	12	6	105,90	13,10	142,5	6,8	55,0	4,0	117,3	21,16
19	12	6	108,10	15,31	85,0	5,5	25,0	4,0	118,7	26,54
20	12	6	106,23	16,05	105,0	5,0	25,0	4,0	119,83	21,78
21	12	9	100,67	16,18	47,5	8,6	25,0	5,0	115,47	30,83
22	12	9	104,38	17,17	47,5	11,1	25,0	6,0	119,58	37,29
23	12	9	114,58	23,84	60,0	17,8	30,0	9,0	131,78	55,84
24	12	9	113,96	24,34	15,0	10,0	15,0	10,0	141,16	45,88
25	16	3	100,98	12,03	140,0	11,0	45,0	2,0	111,08	27,38
26	16	3	108,09	8,02	227,5	3,0	50,0	2,0	119,09	15,3
27	16	3	95,72	6,80	182,5	2,0	55,0	1,0	105,42	10,09
28	16	3	91,08	8,57	170,0	2,0	55,0	2,0	102,78	10,96
29	16	6	108,09	5,29	110,0	7,8	40,0	5,0	117,79	20,44
30	16	6	88,92	0,72	117,5	9,9	40,0	7,0	108,72	20,52
31	16	6	118,29	0,16	155,0	9,3	45,0	7,0	138,59	20,23
32	16	6	105,31	2,14	195,0	13,4	55,0	8,0	123,01	28,11
33	16	9	101,59	4,12	115,0	19,2	35,0	11,0	116,49	42,05
34	16	9	101,90	0,04	117,5	16,9	40,0	11,0	129	35,36
35	16	9	90,47	0,04	85,0	26,8	40,0	14,0	111,67	50,36
36	16	9	122,00	0,16	125,0	34,6	50,0	18,0	148,2	59,62

Tabela 2- Valores médios dos parâmetros monitorados durante a Condição II (anóxica I/aeróbia/anóxica II).

Ensaio	TC	Relação C/N	NITRIFICAÇÃO-DESNITRIFICAÇÃO	
			Afluente fase aeróbia N-inorg total (N-NH ₄ ⁺ + N-NO ₂ ⁻ + N-NO ₃ ⁻) (mg.L ⁻¹)	Efluente fase anóxica N-inorg total (N-NH ₄ ⁺ + N-NO ₂ ⁻ + N-NO ₃ ⁻) (mg.L ⁻¹)
1	8	3	183,45	98,86
2	8	3	173,55	84,81
3	8	3	177,23	88,53
4	8	6	174,92	82,94
5	8	6	187,27	85,05
6	8	6	177,44	90,68
7	8	9	169,85	70,2
8	8	9	143,07	75,46
9	8	9	158,26	83,34
10	12	3	128,31	13,27
11	12	3	147,18	10,55
12	12	3	124,8	11,89
13	12	6	123,58	13,83
14	12	6	144,77	19,28
14	12	6	144,52	22,54
16	12	9	153,95	19,63
17	12	9	170,06	18,94
18	12	9	151,72	31,26
19	16	3	147,19	17,74
20	16	3	128,25	19,58
21	16	3	115,15	11,52
22	16	6	166,09	17,21
23	16	6	143,76	10,58
24	16	6	164,99	14,86
25	16	9	185,16	16,32
26	16	9	159,8	17,73
27	16	9	132,24	19,55

ANEXO C – RESULTADOS OBTIDOS DURANTE A OTIMIZAÇÃO

Tabela 3- Valores médios obtidos com o planejamento inicial: Fatorial (2)²

Ensaio	TC	Relação C/N	NITRIFICAÇÃO-DESNITRIFICAÇÃO	
			Afluente fase aeróbia N-inorg total (N-NH ₄ ⁺ + N-NO ₃ ⁻ + N-NO ₂ ⁻) (mg.L ⁻¹)	Efluente fase anóxica N-inorg total (N-NH ₄ ⁺ + N-NO ₃ ⁻ + N-NO ₂ ⁻) (mg.L ⁻¹)
1	8	3	116,46	31,36
2	16	3	102,78	10,96
3	8	9	135,1	77,48
4	16	9	129	35,36
5	12	6	117,3	21,16
6	12	6	114,46	27,76
7	12	6	101,83	23,46
8	12	6	100,87	24,45
9	12	6	94,68	27,89

Tabela 4- Valores médios obtidos com o DCCR

Ensaio	TC	Relação C/N	NITRIFICAÇÃO		DESNITRIFICAÇÃO				NITRIFICAÇÃO-DESNITRIFICAÇÃO	
			Afluente fase aeróbia N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	Efluente fase aeróbia N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	Afluente fase Anóxica N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	Efluente fase anóxica N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	Afluente fase Anóxica N-NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	Efluente fase anóxica N-NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	Afluente fase aeróbia N-inorg total (N-NH ₄ ⁺ + N-NO ₃ ⁻ + N-NO ₂ ⁻) (mg.L ⁻¹)	Efluente fase anóxica N-inorg total (N-NH ₄ ⁺ + N-NO ₃ ⁻ + N-NO ₂ ⁻) (mg.L ⁻¹)
1	13	4	107,37	12,39	115,0	10,65	25,0	4,0	120,57	20,86
2	19	4	125,09	8,73	150,0	7,7	55,0	4,0	139,49	18,87
3	13	8	109,69	12,15	165,0	13,74	50,0	6,0	118,88	22,40
4	19	8	127,11	5,88	120,0	10,5	45,0	6,0	146,41	21,30
5	12	6	109,73	15,54	167,5	10,84	50,0	8,0	120,93	26,82
6	20	6	121,91	6,48	145,0	8,3	55,0	5,0	139,31	19,43
7	16	3	128,26	15,27	182,5	14,34	50,0	2,0	146,26	36,05
8	16	9	110,36	2,24	80,0	5,50	25,0	4,0	125,96	28,78
9	16	6	127,39	9,94	185,0	6,6	60,0	4,0	141,39	20,60
10	16	6	130,86	5,73	170,0	7,1	60,0	4,0	146,76	17,52
11	16	6	120,47	5,30	160,0	7,3	60,0	4,0	134,97	16,34
12	16	6	119,60	4,26	95,0	4,9	35,0	3,0	131,80	10,68
13	16	6	125,09	7,58	145,0	5,3	35,0	3,0	136,45	16,05