

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

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE EFLUENTE SUINÍCOLA A DIFERENTES
RELAÇÕES C/N UTILIZANDO-SE O PROCESSO MLE**

ADELICIO GIONGO

Cascavel, Julho de 2016.

ADELICIO GIONGO

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE EFLUENTE SUINÍCOLA A DIFERENTES
RELAÇÕES C/N UTILIZANDO-SE O PROCESSO MLE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ailton Kunz

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Bortoli

Cascavel – Paraná – Brasil

Julho – 2016

**Remoção de Nitrogênio de Efluente Suinícola a Diferentes Relações C/N
Utilizando-se o Processo MLE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação “stricto-sensu” em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, campus Cascavel, apresentada à seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Airton Kunz

Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UNIOESTE

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Bortoli

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão

Banca 1: Dra. Fabiane Goldschmidt Antes

Embrapa Suínos e Aves.

Banca 2: Profa. Dra. Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa

Ciências Exatas e Tecnológicas, UNIOESTE

Banca 3: Profa. Dra. Simone Damasceno Gomes

Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UNIOESTE

Cascavel – Paraná – Brasil

Julho – 2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

G419r

Giongo, Adelcio

Remoção de nitrogênio de efluente suinícola a diferentes relações C/N utilizando-se o processo MLE./Adelcio Giongo. Cascavel, 2016.
60 f.

Orientador: Prof. Dr. Ailton Kunz

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Bortoli

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná,
Campus de Cascavel, 2016

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Agrícola

1. Nitritação/Desnitritação. 2. Nitrificação/Desnitrificação. 3. Remoção biológica de Nitrogênio. 4. Consumo de COT. 5. Água residuária de suinocultura. I. Kunz, Ailton. II. Bortoli, Marcelo. III. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. IV. Título.

CDD 21.ed. 628.7466

636.4

CIP-NBR 12899

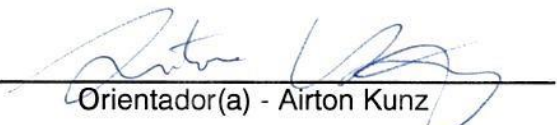
Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Beijo – CRB 9ª/965

Revisões de português, inglês e normas realizadas por Ana Maria Vasconcelos em
3 de Outubro de 2016.

ADELICIO GIONGO

Remoção de nitrogênio de efluente suinícola a diferentes relações C/N utilizando-se o processo MLE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos hídricos e saneamento ambiental, linha de pesquisa Saneamento ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:


Orientador(a) - Ailton Kunz

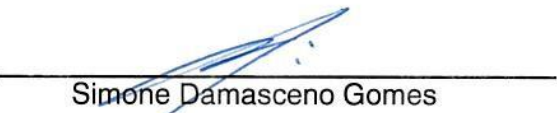
Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Fabiane Goldschmidt Antes

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)


Monica Sarolli Silva de Mendonça Costa

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Simone Damasceno Gomes

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 22 de julho de 2016

BIOGRAFIA

Nascido em 15 de fevereiro de 1991 em São Carlos-SC, filho de Élcio Antônio Giongo e Clarisse Beatriz Dupont Giongo. Em 2009, inicia o curso de graduação em Engenharia Química pela Universidade Comunitária da Região de Chapecó (UNOCHAPECÓ), e em março de 2014 conclui a mesma.

No período final de sua graduação, realizou seu estágio obrigatório de agosto de 2013 a janeiro de 2014 na Embrapa Suínos e Aves, localizada em Concórdia-SC. Neste período, atuou com grande enfoque no tratamento de efluentes da suinocultura, com os quais obteve experiência em relação às análises de compostos nitrogenados e processos de remoção de nitrogênio, com enfoque no processo de desnitrificação/nitrificação.

Atualmente é mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI) da Universidade do Oeste do Paraná (UNIOESTE), na área de concentração de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (RHESA), na linha de pesquisa de Saneamento Ambiental.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais, Clarisse e Élcio, e ao meu irmão Eligio. Também dedico, com todo amor, a minha namorada Liliam e sua família, por tudo que fizeram por mim.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Airton Kunz, meu orientador, por todo aprendizado, incentivo, dedicação, pela valiosa orientação durante o mestrado, e por todas as oportunidades que pude vivenciar na pesquisa. Meu sincero agradecimento.

Ao Prof. Dr. Marcelo Bortoli, pela coorientação, apoio, incentivos, e valiosos conhecimentos transmitidos ao longo desta jornada.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), pela oportunidade de cursar o Mestrado em Engenharia Agrícola e a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI), que me acompanharam e proporcionaram inúmeros conhecimentos, essenciais à minha formação.

À CAPES, pela concessão da bolsa de pesquisa no mestrado e aos demais órgãos pelo apoio financeiro concedido às pesquisas.

À Embrapa, pela estrutura disponibilizada para a realização do presente trabalho. A todos os colegas do Laboratório de Estudos e Análises Ambientais (LEAA) da Embrapa, em especial André, Lucas, Marina e Marcos Veruck, pela amizade e companheirismo, sempre dispostos a auxiliar nas dúvidas e nos momentos de dificuldades.

Aos meus pais, Clarisse e Élcio, pelo exemplo de determinação e apoio nos momentos difíceis. À Liliam, pelo carinho, apoio, compreensão, e suporte nos momentos de ausência e dificuldade.

A todas as pessoas que, de forma direta ou indireta, colaboraram para a realização deste trabalho de dissertação.

REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE EFLUENTE SUINÍCOLA A DIFERENTES RELAÇÕES C/N UTILIZANDO-SE O PROCESSO MLE

RESUMO

A atividade suinocultura tem apresentado forte crescimento, e assim vem produzindo grandes volumes de efluentes que devem ser corretamente administrados. Portanto, quando não é possível a aplicação deste tipo de efluente no solo, o tratamento deve ser aplicado para que se evitem impactos ambientais. O nitrogênio é um dos elementos presentes nos dejetos de suínos que deve estar sob constante avaliação, e em alguns casos deve ser removido. O processo de nitrificação/desnitrificação (NDF) é uma tecnologia frequentemente aplicada, porém, quando o efluente apresenta baixa relação C/N, como efluentes pós-processos anaeróbios, a eficiência da desnitrificação é reduzida e a remoção de nitrogênio total pode ser afetada. Neste caso, o processo de nitrificação/desnitrificação (NDT) pode ser utilizado para melhorar o desempenho do sistema e economizar energia com aeração e com fonte externa de carbono, devido ao requisito de baixa relação C/N. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a água residuária de suinocultura utilizando nitrificação/desnitrificação e nitrificação/desnitrificação em diferentes relações C/N, a fim de se obter um sistema com eficiente remoção de nitrogênio e baixo consumo de oxigênio e carbono. Quatro fases foram realizadas durante o experimento: Fase I) OD entre 2,0-3,0 mgO₂ L⁻¹ (nitrificação) e C/N 1,5; Fase II) OD entre 0,6-0,7 mgO₂ L⁻¹ (nitrificação), e C/N 1,5; Fase III) OD entre 0,6-0,7 mgO₂ L⁻¹, diferentes relações C/N (1,5, 0,9, 0,75 e 0,6); Fase IV) OD entre 2,0-3,0 mgO₂ L⁻¹, diferentes relações de C/N (1,5, 0,9, 0,75 e 0,6). A melhor condição operacional foi encontrada no processo nitrificação/desnitrificação, com relação C/N de 0,9, cuja remoção de N considerada ótima foi de 86,3%. Nesta condição, a economia do sistema foi de 36,8% do consumo total de carbono orgânico e de cerca de 74% do consumo de oxigênio dissolvido, quando comparado com o processo convencional de remoção de N. Esta estratégia pode ser muito útil para a remoção do nitrogênio de efluentes de baixo teor de carbono, como os provenientes de processos anaeróbios.

Palavras-chave: Nitrificação / desnitrificação; Nitrificação / Desnitrificação; Remoção Biológica de Nitrogênio; Consumo de COT; Água residuária de suinocultura.

SWINE WASTEWATER NITROGEN REMOVAL AT DIFFERENTS C/N RATIOS USING THE MLE PROCESS

ABSTRACT

The swine industry has shown strong development and, thus, has produced large volumes of effluents that must be correctly managed. Therefore, when such effluent cannot be released into soil, a treatment must be carried out to avoid environmental impacts of swine wastewater. Nitrogen is one of the elements that takes part in swine waste and it must be under constant evaluation, but, in some cases, it must be removed. Nitrification/denitrification (NDF) process is a frequent applied technology. However, when the effluent presents low C/N ratio, such as effluents after anaerobic processes, there is some decrease on denitrification efficiency and the total nitrogen removal can be affected. In this case, Nitritation/denitritation (NDT) process can be used to improve the system performance as well as save energy cost with aeration and external source of carbon due to the lower C/N requirement. Thus, this study aimed at evaluating swine wastewater based on NDF and NDT processes at different C/N ratios in order to obtain a system with efficient nitrogen removal and low oxygen and carbon consumption. Four phases were carried out during this experiment: Phase I) DO from 2.0-3.0 $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$ to 1.5 C/N; Phase II) DO from 0.6-0.7 $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$ to 1.5 C/N; Phase III) DO from 0.6 to 0.7 $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$, different C/N ratios (1.5, 0.9, 0.75 and 0.6); Phase IV) DO from 2.0 to 3.0 $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$, different C/N ratios (1.5, 0.9, 0.75, and 0.6). The best operational condition was obtained at nitritation/denitritation process, whose C/N ratio was 0.9, and the optimum N removal was 86.3%. Under this condition, the system saved almost 36.8% of total organic carbon consumption and nearly 74% of dissolved oxygen consumed when compared to the conventional process for N-removal. This strategy can be very useful for nitrogen removal with low carbon rates, as the digestate from anaerobic processes.

Keywords: Nitritation/Denitritation; Nitrification/Denitrification; Biological Nitrogen Removal; TOC consumption; Swine Wastewater

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS	19
2.1. OBJETIVO GERAL.....	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. SUINOCULTURA NO BRASIL	20
3.2. IMPACTOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS À ATIVIDADE SUINÍCOLA	20
3.3. PROCESSOS BIOLÓGICOS PARA REMOÇÃO DE NUTRIENTES	22
3.3.1. Nitrificação/Desnitrificação.....	22
3.3.2. Nitritação/Desnitritação.....	24
3.3.3. Variáveis de Controle do Processo.....	25
3.3.3.1. Temperatura.....	25
3.3.3.2. Substrato e pH.....	26
3.3.3.3. Matéria Orgânica	26
3.3.3.4. Oxigênio Dissolvido (OD).....	27
3.3.4. Configurações de Sistemas Envolvendo Nitrificação e Desnitrificação	28
3.3.4.1. Processo Ludzack-Ettinger Modificado (MLE).....	30
3.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32
4. ARTIGO 1 - REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE EFLUENTE SUINÍCOLA UTILIZANDO DIFERENTES RELAÇÕES C/N	38
4.1. INTRODUÇÃO	40
4.2. MATERIAL E MÉTODOS	43
4.2.1. Amostragem e Caracterização de Águas Residuais	43
4.2.2. Delineamento Experimental.....	43
4.2.3. Taxa de Consumo de Oxigênio (OUR) na atividade de NDF e NDT	45
4.2.4. Métodos Analíticos	46
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.3.1. Efeito da Restrição de OD no processo NDF	47
4.3.2. Efeito da concentração de OD e das diferentes relações C / N no processo de remoção N via NDF e NDT	49

4.3.3. Comparação crítica da Velocidade Específica de Consumo de Oxigênio (SOUR) nos processos NDF e NDT	54
4.4. CONCLUSÃO	58
4.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema de Nitrificação/Desnitrificação e Nitritação/Desnitrificação.....	22
Figura 2 Representação de um Sistema Utilizando o processo de Desnitrificação Pós-Anóxica.....	26
Figura 3 Representação de um Sistema Utilizando o processo Bardenpho.....	27
Figura 4 Representação de um Sistema Completa Utilizando o processo UCT.....	28
Figura 5 Representação de um Sistema Utilizando o processo Ludzack-Ettinger Modificado (MLE).....	29

ARTIGO I

Figura 1 Representação esquemática do processo Ludzak-Etinger Modificado (MLE) para tratamento de águas residuais da suinocultura. Reator óxico = nitrificação ou nitrificação; Reator anóxica = desnitrificação ou desnitrificação.....	41
Figura 2 Concentrações das espécies de Nitrogênio no processo MLE para o tratamento de efluente suinícola Fase I: nitrificação-desnitrificação C/N 1,5, OD 2,0-3,0 mgO ₂ L ⁻¹ . Fase II: nitrificação-desnitrificação C/N 1,5, (a) OD 0,5-0,6 mgO ₂ L ⁻¹ , (b) OD 0,4-0,5 mgO ₂ L ⁻¹ , (c) OD 0,6-0,7 mgO ₂ L ⁻¹	43
Figura 3 Consumo de COT e remoção N no processo MLE, para o tratamento de efluente suinícola. Fase I: nitrificação-desnitrificação C/N 1,5, OD 2,0-3,0 mgO ₂ L ⁻¹ . Fase II: nitrificação-desnitrificação C/N 1,5, (a) OD 0,5-0,6 mgO ₂ L ⁻¹ , (b) OD 0,4-0,5 mgO ₂ L ⁻¹ , (c) OD 0,6-0,7 mgO ₂ L ⁻¹	44
Figura 4 Concentrações das espécies de Nitrogênio no processo MLE para o tratamento de efluente suinícola. Fase III: nitrificação-denitrification (a) C/N 1,5; (b) C/N 0,9; (c) C/N 0,75; (d) C/N 0,6. Fase IV: nitrificação-desnitrificação (a) C/N 1,5; (b) C/N 0,9; (c) C/N 0,75; (d) C/N 0,6.....	46
Figura 5 Consumo de COT e remoção N no processo MLE, para o tratamento de efluente suinícola. Fase III: nitrificação-denitrification (a) C/N 1,5; (b) C/N 0,9; (c) C/N 0,75; (d) C/N 0,6. Fase IV: nitrificação-desnitrificação (a) C/N 1,5; (b) C/N 0,9; (c) C/N 0,75; (d) C/N 0,6.....	47

Figura 6 Taxa de Remoção de Nitrogênio (TRN) e Relações C/N no processo MLE para o tratamento de água residuária de suinocultura. Fase III (nitritação/denitrificação - NDT): OD $0,65 \pm 0,05 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$; Fase IV (nitrificação/desnitrificação - NDF): OD $2,5 \pm 0,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$48

Figura 7 Comportamento das Velocidades Específicas de Consumo de Oxigênio (SOUR) durante os ensaios de respirometria para os processos de nitritação/desnitrificação (NDT) e nitrificação/desnitrificação (NDF).....53

Figura 8 Correlação das Velocidades Específicas de Consumo de Oxigênio (SOUR) e concentração de N-NH_3 entre os processos de nitritação/desnitrificação (NDT) e nitrificação/desnitrificação (NDF)54

LISTA DE TABELAS

ARTIGO I

Tabela 1 Caracterização de amostras de água residuária de suinocultura, coletadas em um processo de tratamento de dejetos de suínos utilizados para alimentar o processo

MLE.....40

Tabela 2 N-NH₃ in, Alcalinidade, COT com suas respectivas espécies de nitrogênio nos efluentes. Consumo de COT e alcalinidade, e eficiências de remoção para tratamento de efluentes suínos nas quatro diferentes fases estudadas.....50

Tabela 3 Taxas de consumo de oxigênio (OUR) e Velocidade Específica de Consumo de Oxigênio (SOUR) para cada substrato (NH₄Cl), concentração (S) para os processos de nitrificação/desnitrificação (NDT) e nitrificação/desnitrificação (NDF).....52

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIEPCS - Associação Brasileira da Indústria Produtora e Exportadora de Carne Suína

ABPA - Associação Brasileira de Proteína Animal

AL – Amônia livre

ANL - Ácido nitroso livre

BOA – Bactérias oxidadoras de amônia

BON – Bactérias oxidadoras de nitrito

C/N - Carbono/Nitrogênio

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono orgânico total

ER – Respiração Endógena (do Inglês *Endogenous Respiration*)

ETDS – Estação de Tratamento de Dejetos Suínos

ETS – Efluente do Tanque de Sedimentação

LE – Processo Ludzack-Ettinger

MLE – Ludzack-Ettinger Modificado (do Inglês *Modified Ludzack-Ettinger*)

NAT- Nitrogênio amoniacal total

NDF – Nitrificação/Desnitrificação

NDT – Nitritaço/Desnitritaço

NO_x – Nitrito + Nitrato ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$)

OD – Oxigênio dissolvido

OUR – Taxa de Consumo de Oxigênio (do Inglês *Oxygen Uptake Rates*)

PIB – Produto Interno Bruto

SOUR – Velocidade Específica de Consumo de Oxigênio (do Inglês *Specific Oxygen Uptake Rates*)

SPACs – Sistemas de produção de animais confinados

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

TRN – Taxa de Remoção de Nitrogênio

TRH – Tempo de Retenção Hidráulica

UASB – Anaeróbico de Fluxo Ascendente em Manto de Lodo (do Inglês *Upflow anaerobic sludge blanket*)

UCT – Universidade Cidade do Cabo (do Inglês *University of Cape Town*)

URE – Efluente Reator UASB (do Inglês *UASB Reactor Effluent*)

1. INTRODUÇÃO

Diante do cenário atual da suinocultura no Brasil e no mundo, em que o consumo de carne suína vem crescendo gradativamente, cada vez são necessárias maiores produções em menores espaços. Esses sistemas são denominados Sistema de Produção de Animais Confinados (SPACs), onde há maior concentração de animais em uma menor área. Assim, há o aumento na geração de efluentes com mais elevadas concentrações de nutrientes, principalmente de nitrogênio e fósforo.

Com o intuito de que se evitem ou se reduzam os impactos gerados pelos SPACs, faz-se necessária a utilização de sistemas de tratamento de efluentes. Dentre as estratégias de tratamento mais utilizadas, os processos biológicos apresentam vantagens em relação aos demais, devido principalmente aos custos de instalação e operação do sistema.

Os processos biológicos têm por intuito a remoção das formas nitrogenadas e compostos orgânicos. Comumente, o tratamento biológico para remoção de nitrogênio envolve o processo convencional de nitrificação autotrófica e desnitrificação heterotrófica. Contudo, este processo normalmente demanda grande quantidade de oxigênio e alcalinidade para obter uma eficiente remoção de nitrogênio. Por outro lado, atualmente, os processos biológicos têm por objetivo a redução de custos e a otimização de tratamentos já em uso. Uma das estratégias utilizadas é a remoção de nitrogênio via nitrito (nitritação/desnitrificação - NDT), a qual pode ocorrer a partir do controle de alguns parâmetros como oxigênio dissolvido (OD). A NDT tem por intuito reduzir a disposição de oxigênio na parte óxica do processo e assim diminuir o consumo de carbono na fase anóxica.

Um dos processos mais utilizados na remoção de nitrogênio (N) e compostos orgânicos é o sistema Ludzack-Ettinger Modificado (MLE), pois o mesmo apresenta vantagens em relação aos sistemas convencionais de remoção de nitrogênio e carbono (C), principalmente em relação aos custos de instalação e operação. O MLE é um dos sistemas de tratamento de efluente mais adequados para o cenário da suinocultura, pois apresenta concentrações de carbono e nitrogênio adequadas para o sistema, sem que haja necessidade de qualquer tipo de suplementação ou ajuste.

Logo, o presente estudo teve como objetivos obter a NDT pela restrição de OD e avaliar sua operação utilizando-se o reator MLE. Além disso, objetivou-se avaliar o impacto da relação C/N nos sistemas de NDT e nitrificação/desnitrificação (NDF), portanto, foi utilizado um efluente de sistema de digestão anaeróbia.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar o consumo de oxigênio nos sistemas de nitrificação/desnitrificação (NDT) e nitrificação/desnitrificação (NDF) em um reator MLE, em conjunto com a aplicação diferentes relações C/N sobre o funcionamento dos mesmos, visando obter a melhor remoção de nitrogênio e o menor consumo de COT.

2.2. Objetivos específicos

- Obter e avaliar um sistema de NDT pela restrição de OD em um reator MLE;
- Avaliar a influência da aplicação de diferentes relações C/N na eficiência de remoção N e consumo de COT, quando operado utilizando NDT e NDF;
- Comparar os sistemas de NDT e NDF quanto à remoção N e ao consumo de COT.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Suinocultura no Brasil

A suinocultura brasileira apresentou nos últimos anos um bom nível de desenvolvimento e ótimos índices de produtividade, com mudanças significativas na produção e comercialização (GASTARDELO e MELZ, 2014). Segundo Demori (2012), a expansão da produção suinícola ocorreu pela intensificação do processo de criação dos animais, por conseguinte, houve avanços nas pesquisas referentes ao melhoramento genético, à nutrição e ao manejo.

O atual cenário da suinocultura se deve ao crescente aumento do consumo de carne suína. De acordo com a ABIPECS (2016), o Brasil é o quarto maior produtor e exportador de carne suína do mundo e fica atrás apenas da China, União Europeia e dos Estados Unidos. Em 2014, o País foi responsável pela produção de cerca de 3,344 milhões de toneladas da carne, das quais 85,8% foram vendidas no mercado interno e 14,2% foram exportadas (ABPA 2014).

De acordo com a ABPA (2014), o Paraná detém o terceiro maior rebanho nacional com 20,04%. Acima do Estado do Paraná na produção suína, estão Rio Grande do Sul, com 22,31% do rebanho nacional, e Santa Catarina, com o maior rebanho nacional (26,38%).

Porém, a elevada produção tem levantado discussões acerca dos impactos ambientais provocados pela atividade suinícola. Dentre os principais impactos se encontram: a emissão de gases de efeito estufa e amônia, o risco à biodiversidade, a disposição sem manejo adequado dos subprodutos da atividade no solo e a contaminação de ambientes aquáticos (KUNZ et al., 2009).

3.2. Impactos Ambientais associados à atividade suinícola

O armazenamento de dejetos líquidos e a aplicação como fertilizante são práticas predominantes no Brasil e em outras partes do mundo, devido a fatores como fácil manejo, baixo custo, assim como uma possível redução de custos na produção de culturas, pela substituição de fertilizantes químicos por nutrientes presentes no efluente, como nitrogênio e fósforo (KUNZ et al. 2005).

Os sistemas integrados de produção conectam a atividade de produção animal à agricultura. Nesses sistemas, os produtores balanceiam o número de animais

com a capacidade da do solo de absorver os nutrientes de seus dejetos Diante desse cenário, o sistema de Integração Lavoura-Pecuária-Floresta (ILPF) torna-se uma alternativa viável de produção para recuperação de áreas alteradas ou degradadas, pois este sistema visa maximizar efeitos desejáveis no ambiente, aliando o aumento da produtividade com a conservação de recursos naturais no processo de intensificação de uso das áreas já desmatadas no Brasil (EMBRAPA, 2016).

No entanto, granjas de criação intensiva confinam grande número de animais em uma área de terra proporcionalmente pequena, ou seja, há quebra na relação entre as lavouras e a produção animal (HSI, 2010). Com isso, grandes quantidades de dejetos são aplicadas sobre o solo, sem passar por qualquer tipo de tratamento ou estabilização e sem levar em consideração critérios agronômicos e legais (KUNZ et al., 2005). Segundo Williams (2008), grande parte do impacto ambiental gerado pela suinocultura é resultado da falta do manejo adequado dos resíduos sólidos e líquidos.

De acordo com Souza (2010), um suíno gera, em média, uma quantidade de dejetos referente a dez pessoas. Desta forma, uma granja de 1.100 suínos tem potencial poluidor equivalente a uma cidade de 11.000 habitantes, gera uma grande concentração de dejetos, os quais caso não sejam tratados corretamente, podem provocar impacto negativo para o meio ambiente.

A necessidade de tratamento de dejetos de suínos é normalmente dependente de fatores tais como a capacidade de absorção de nutrientes do sistema e disponibilidade de área. O nitrogênio é geralmente o composto mais crítico que precisa ser removido devido às concentrações relativamente elevadas, limitações de tratabilidade e os elevados custos de remoção (VANOTTI e SZOGI, 2008).

O nitrogênio em suas diversas formas apresenta um potencial poluidor elevado. Caso a aplicação no solo não seja realizada de forma adequada, pode acarretar em sobrecarga de compostos nitrogenados no solo e pode causar danos graves à fauna e à flora do local. De acordo com Silva e Brotto (2014), as formas oxidadas de nitrogênio, principalmente o nitrito, quando em excesso na água e em alimentos, podem aumentar a incidência de câncer de estômago em seres humanos.

O aumento da concentração desses nutrientes nos ecossistemas aquáticos tem como consequência a transformação de um ambiente oligotrófico em eutrófico. Portanto, não basta apenas reduzir matéria carbonácea, material em suspensão e patógenos no tratamento, é fundamental também a remoção completa, a qual pode ser físico-química ou biológica (CHIES, 2014).

Entre as estratégias de tratamento de efluentes atualmente existentes, duas técnicas se sobressaem: os processos físico-químicos e os biológicos. De acordo com Kunz et al. (2009), os processos físico-químicos são geralmente utilizados no

tratamento que diz respeito às tecnologias baseadas na separação de sólidos por processos físicos. Além disso, este tipo de separação se caracteriza pelo uso de simples sedimentação ou por peneiramento. A remoção de nitrogênio por meios biológicos é preferencialmente usada, em relação aos processos físico-químicos, por ser mais efetivo e apresentar maior taxa de remoção.

3.3. Processos biológicos para remoção de nutrientes

O nitrogênio (N), em suas diversas formas e estados de oxidação, é o principal nutriente presente em águas residuais. Dentre elas, as espécies químicas de maior relevância são o nitrogênio orgânico dissolvido e particulado, o nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) (GERARDI, 2006).

A efetividade do processo de remoção biológica do nitrogênio depende da capacidade dos organismos nitrificantes oxidarem os íons amônio (NH_4^+) a nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-), pois a subsequente redução desses para nitrogênio molecular é uma etapa que ocorre rapidamente desde que haja substrato carbonáceo disponível e ambiente anaeróbio, que são condições tipicamente encontradas em esterqueiras e lagoas anaeróbias (BERNET et al., 1996).

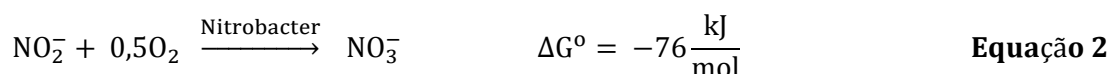
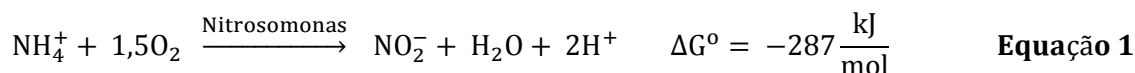
De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (RESOLUÇÃO CONAMA 430), o valor máximo permitido de nitrogênio amoniacal em corpos d'água é de 20 mg L^{-1} . Para atender à legislação, processos convencionais de remoção de nitrogênio como o de nitrificação/desnitrificação têm sido aplicados. Porém, uma nova gama de tecnologias está sendo estudada para que o processo seja mais eficiente, envolvendo processos e configurações de reatores.

3.3.1. Nitrificação/Desnitrificação

A nitrificação é o termo usado para descrever o processo biológico formado, basicamente, por duas etapas para oxidação do nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) até nitrato (NO_3^-) (METCALF e EDDY, 2003). Na primeira etapa, a amônia é oxidada a nitrito por diversas espécies de bactérias, principalmente do gênero *Nitrosomonas* (bactérias oxidadoras de amônia – BOA) (Equação 1), no processo chamado de nitrificação. Na segunda fase, o nitrito (NO_2^-) é oxidado a nitrato por bactérias do gênero *Nitrobacter* (bactérias oxidadoras de nitrito – BON) (Equação 2), no processo chamado de nitratação.

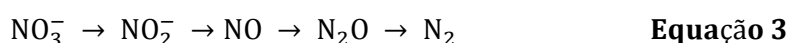
A taxa de utilização da amônia na nitrificação varia de acordo com a configuração do reator, a concentração de nitrogênio afluente e condições ambientais (AHN, 2006).

As reações a seguir demonstram as transformações globais que ocorrem nas duas etapas.



De acordo com Henze et al. (1997), a oxidação do NH_4^+ a NO_2^- é a etapa limitante do processo, pois a velocidade da reação é relativamente mais lenta do que a velocidade de oxidação do nitrito. Em processos convencionais, o NO_2^- somente aparecerá em concentrações elevadas (acima de $1,0 \text{ mgN.L}^{-1}$) quando o processo considerado se encontrar em estado transiente, motivado por variação de cargas, partida e arraste de biomassa, ou outros problemas operacionais.

A redução do nitrato por ação dos microrganismos para nitrogênio gasoso é chamada de desnitrificação (Equação 3). No processo de desnitrificação, os nitratos são convertidos em nitrito e, em seguida, em óxido nitroso, óxido nítrico e, finalmente, nitrogênio gasoso (N_2), com o consumo de COT (Carbono Orgânico Total) em cada etapa (RUIZ et al., 2003).



Os microrganismos caracterizados como heterotróficos fazem parte deste processo, ditos facultativos, ou seja, em ambiente aeróbio, eles utilizam-se do oxigênio comoceptor final de elétrons e, em ambiente anóxico, utilizam o nitrato. Ademais, sempre consomem a matéria orgânica e convertem-na em CO_2 e H_2O (METCALF e EDDY, 2003). Contudo, as etapas do processo de desnitrificação ocorrem em velocidades diferentes com relação à utilização do nitrato e do nitrito como aceptores de elétrons, pois as velocidades de desnitrificação são funções das concentrações iniciais de nitrato e nitrito.

3.3.2. Nitritação/Desnitritação

A presença de nitrito como composto intermediário nos processos de remoção biológica de nitrogênio (nitrificação/desnitrificação), tem despertado o interesse na remoção via nitrito. Sendo que, nesta rota, o nitrogênio amoniacal é oxidado para nitrito e esse é o aceptor terminal de elétrons para a desnitrificação (IAMAMOTO et al., 2005).

Com o intuito de reduzir o custo operacional e aumentar a eficiência de remoção de nitrogênio, vários estudos têm sido realizados para encurtar os processos de nitrificação e desnitrificação, por inibição da atividade e crescimento de *Nitrobacter* (BON), bactérias responsáveis por realizar a nitratação, ou seja, a conversão de nitrito a nitrato na etapa de nitrificação (SURMACZ-GORSKA et al., 1997).

Como consequência, as etapas de nitrificação e desnitrificação foram encurtadas (Figura 1), com NH_4^+ oxidado a NO_2^- e em seguida diretamente reduzido a gás nitrogênio (SURMACZ-GORSKA et al., 1997). Em comparação com o processo tradicional de nitrificação/desnitrificação, a nitritação/desnitritação tem várias vantagens como economia de carbono orgânico e alcalinidade, redução do tempo de reação e redução da produção de lodo (MULDER et al., 2001).

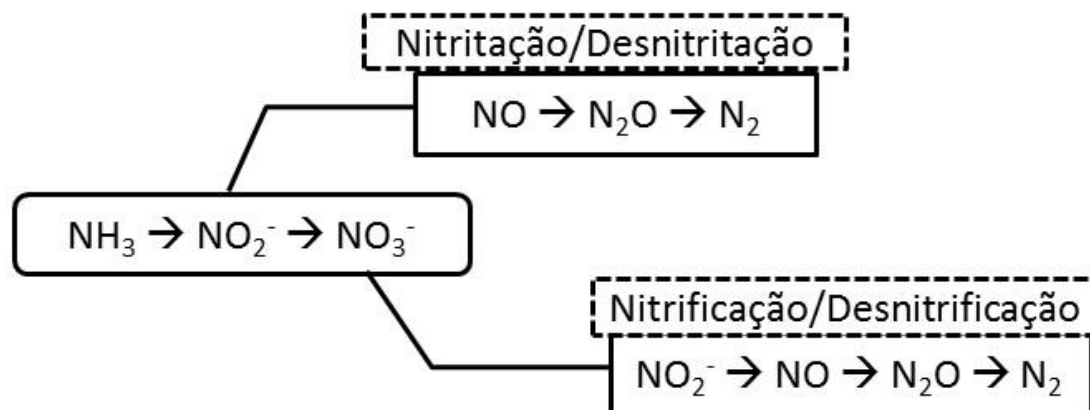


Figura 1 Esquema de Nitrificação/Desnitrificação e Nitritação/Desnitritação.

De acordo com Yang e Yang (2011), é possível se alcançar uma economia de 25% no consumo de oxigênio na nitrificação e até 40% da quantidade de matéria orgânica necessária para a desnitrificação heterotrófica. Além disso, ocorre com um

aumento de 1,5 a 2 vezes na velocidade de desnitrificação via nitrito e redução na produção de lodo de 33 a 35 % na nitrificação e 55% na desnitrificação.

3.3.3. Variáveis de controle do processo

Dentre os processos de nitrificação e desnitrificação, o processo de nitrificação apresenta maior dificuldade de controle e operação. Isso ocorre porque as bactérias nitrificantes (BOA e BON) apresentam maior sensibilidade em relação a algumas variáveis de operação do processo. Com isso, algumas delas exigem equipamentos mais sensíveis para mensuração e controle do processo. Entretanto, algumas dessas variáveis são elementos-chave na redução de custos de operação do sistema.

Segundo Peng e Zhu (2006), os métodos utilizados para acumular nitrito são baseados na regulação apropriada da temperatura, pH, oxigênio dissolvido, tempo de retenção celular e concentração inicial de nitrogênio.

3.3.3.1. Temperatura

Em particular, a temperatura tem efeitos distintos sobre a competição entre BOA e BON (VAN HULLE et al., 2007). Porém, é um parâmetro que influencia diretamente as taxas de crescimento das BOA e das BON. Além disso, as energias de ativação das BOA e das BON bem como suas sensibilidades às variações de temperatura são muito diferentes.

Segundo Hellinga et al. (1998), as BOA têm taxa de crescimento específica mais elevada ($0,801\text{ d}^{-1}$) em relação às BON ($0,788\text{ d}^{-1}$), a uma temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Porém, quando a temperatura é de $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, a taxa de crescimento específico das BOA ($0,523\text{ d}^{-1}$) é inferior em relação às BON ($0,642\text{ d}^{-1}$). Com isso, em temperaturas abaixo de 15°C , há domínio das BON em relação às BOA. Porém, em temperaturas superiores a 20°C , há predominância das BOA em relação às BON.

Temperaturas mais elevadas não somente podem promover as taxas de crescimento das BOA como também expandir as diferenças de taxas de crescimento específicas entre BOA e BON (YOO et al., 1999). Para temperaturas superiores a 25°C , foi observada maior atividade das BOA, em relação às BOM. Isso permite maior probabilidade de acúmulo de nitrito do que quando em temperaturas mais baixas (VERSTRAETE e PHILIPS, 1998; ZHU et al., 2008).

3.3.3.2. Substrato e pH

A influência do pH sobre a nitrificação envolve mudanças de amônia livre (AL) e ácido nitroso livre (ANL) (PENG e ZHU, 2006). A relação entre a concentração das duas formas de nitrogênio NH_3 e NH_4^+ em solução aquosa é atribuída ao pH e a temperatura da solução. O equilíbrio das formas ocorre em pH 9,4 quando se estabelece 50% de ambas as formas ($\text{pH}=\text{pKa}$). Quando o pH fica abaixo do ponto de equilíbrio, o NH_4^+ é favorecido e, em pH acima de 9,4, a NH_3 é favorecida (GERRARDI, 2002).

De acordo com Wiesmann et al. (2007), quando são alterados a temperatura e o pH, obtêm-se concentrações de NH_3 , NH_4^+ , NO_2^- e HNO_2 distintas. Sendo que, ao aumentar o pH, ocorrem tanto o deslocamento no equilíbrio como maior formação de NH_3 (Amônia Livre) e redução de HNO_2 (Ácido Nitroso Livre).

De acordo com Anthonisen et al. (1976), as BON são mais sensíveis à Amônia Livre (AL) do que as BOA, portanto, podem ser inibidas em concentrações de 0,1 a 10,0 $\text{mgNH}_3 \text{ L}^{-1}$. No entanto, as BOA suportam elevadas concentrações de AL - 10 a 150 $\text{mgNH}_3 \text{ L}^{-1}$. Logo, concentrações de AL acima de 150 $\text{mgNH}_3 \text{ L}^{-1}$ inibem os dois grupos de bactérias e as concentrações de AL de 10 $\text{mgNH}_3 \text{ L}^{-1}$ inibirão as BON, ocasionando acúmulo de nitrito. Contudo, ambos os grupos de bactérias (BOA e BON) podem ser inibidas por ANL, o qual também depende do equilíbrio do sistema e causa inibição em concentrações de 0,22 a 2,8 $\text{mgHNO}_2 \text{ L}^{-1}$.

Segundo Alleman (1984), as Nitrobacter (BON) apresentam um pH ótimo mais próximo da neutralidade (7,2-7,6), um pouco menos básico em relação ao valor ótimo das Nitrosomonas (BOA) (7,9-8,2). Logo, as Nitrobacter são mais sensíveis à presença de AL, pois a formação da mesma ocorre em valores de pH elevados. Geralmente, quando o pH varia de 7,5 a 8,5, também favorece o acúmulo de NO_2^- (ABELING e SEYFRIED, 1992; BALMELLE et al., 1992; VILLAYERDE et al., 1997).

3.3.3.3. Matéria Orgânica

A ocorrência da desnitrificação biológica precede a disponibilidade de compostos orgânicos biodegradáveis, para que assim possam servir tanto como fonte de carbono para a geração de novas células e elétrons bem como fonte de energia para a formação e manutenção das funções vitais (ROSA e BAZZANELLA, 2014). Contudo, em alguns casos, como o de esgotos domésticos e sanitários, é necessária

suplementação de fontes de carbono, pois não há carbono biodisponível suficiente para o processo de desnitrificação, havendo assim baixa relação C/N.

No entanto, para dejetos de suíno, isso raramente ocorre devido à grande quantidade de carbono orgânico disponível para a etapa de desnitrificação e à grande quantidade de nitrogênio amoniacal para a etapa de nitrificação, as quais apresentando assim relação C/N elevada.

Contudo, uma alternativa muito utilizada tem sido a oxidação da amônia a nitrito sem a oxidação a nitrato. Esse sistema diminui a necessidade de oxigênio na etapa de nitrificação, e reduz a necessidade de carbono orgânico na etapa de desnitrificação, pois a fonte de carbono é componente-chave na redução de nitrato e nitrito a nitrogênio gasoso (WU et al., 2014).

Meng et al (2015) obtiveram remoção de 87% de N, usando nitrificação/desnitrificação em um reator UMSR (*upflow microaerobic sludge reactor*) que opera com efluente suinícola e uma relação C/N de 0,84. Segundo Mosquera-Corral et al. (2005), a diminuição da relação C/N entre 0,2 e 0,3 não exerce efeitos importantes sobre a oxidação de amônia a nitrito.

3.3.3.4. Oxigênio Dissolvido (OD)

O oxigênio dissolvido (OD) é um dos requisitos mais importantes quando comparado aos vários requisitos operacionais conhecidos que afetam bactérias nitrificantes. Porém, a concentração de OD necessária para que ocorra a nitrificação completa é relativamente baixa, entre 2 a 3 mg L⁻¹. Além da concentração de OD no tanque de aeração, uma mistura eficiente deve ser mantida para evitar a estratificação do OD (GERARDI, 2002).

Hanaki et al. (1990), em um de seus estudos com reator de crescimento suspenso a 25 °C, observaram que as BON foram fortemente inibidas quando expostas em concentrações de OD menores que 0,5 mg L⁻¹. Tal fato afetou o crescimento celular das bactérias e causou aumento da concentração de nitrito.

Segundo Liu e Wang (2013), enquanto o baixo OD pode reduzir a taxa de nitrificação durante os testes de curto prazo, estudos recentes revelaram que, em longo prazo, baixos valores de OD poderiam enriquecer e mudar a comunidade nitrificante. O aumento da população nitrificante poderia diminuir os efeitos adversos dos baixos valores de OD no processo global. Como resultado, podem ser obtidas tanto a nitrificação completa quanto a nitrificação com um OD menor que 0,5 mg L⁻¹.

Contudo, a concentração de OD apropriado varia de acordo com cada sistema devido às diferentes eficiências de transferência de massa de oxigênio (CIUDAD et al., 2005). Ruiz et al. (2006) obtiveram a nitrificação com OD na faixa de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$; Ma et al. (2009) obtiveram a nitrificação com OD entre $0,4\text{-}0,7 \text{ mg L}^{-1}$; e Zeng et al. (2013) obtiveram a nitrificação com OD entre $0,3$ e $0,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$.

No entanto, de acordo com Wiesmann (1994), concentrações baixas de OD também limitam a oxidação de nitrito, considerando-se que o coeficiente de saturação de oxigênio da oxidação de amônia e da oxidação de nitrito são $0,3$ e $1,1 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, respectivamente.

3.3.4. Configurações de Sistemas Envolvendo a Nitrificação e Desnitrificação

Atualmente, há grande variedade de configurações que envolve nitrificação e desnitrificação, com o intuito de remover a maior concentração possível de N.

Uma destas configurações possíveis e utilizadas é o processo denominado Desnitrificação pós-anóxica (Figura 2). Esse sistema consiste em um processo de desnitrificação posterior à nitrificação. E, nessa etapa, os doadores de elétrons são fornecidos pela respiração endógena. Desnitrificação pós-anóxica elimina a necessidade de retorno, uma vez que o tanque anóxico está localizado a jusante do tanque de nitrificação aeróbia (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). Contudo, tal processo não apresenta eficiência elevada na desnitrificação devido à ausência de matéria orgânica, a qual é consumida na etapa de nitrificação pelas autotróficas (METCALF e EDDY, 2003).



Figura 2 Representação de um sistema utilizando o processo de Desnitrificação Pós Anóxica.

Fonte Adaptação Metcalf & Eddy (2003).

Outro tipo de processo é o denominado Bardenpho (Figura 3). Esse processo consiste em um sistema com quatro zonas de reação para oxidação carbonácea, nitrificação e desnitrificação. No método Bardenpho, o efluente bruto é levado para uma zona anóxica localizada no início da sequência de reatores, na qual ocorre a mistura com o reciclo proveniente da etapa posterior, a zona aeróbia onde ocorre a nitrificação. A matéria orgânica presente na alimentação é utilizada para converter o nitrito e o nitrato provenientes do reciclo.

O nitrogênio amoniacal passa sem reagir pela primeira etapa anóxica e é oxidado na primeira etapa aeróbia. Em seguida, o efluente nitrificado na primeira zona aeróbia passa para a segunda zona anóxica, a qual utiliza o carbono oriundo do metabolismo endógeno. A última etapa, ou segunda zona aeróbia, tem por intuito remover o nitrogênio amoniacal residual. Após deixar o reator, o efluente tratado, em conjunto com a biomassa, é dirigido para um tanque de decantação, onde o efluente é separado da biomassa pela sedimentação da biomassa no fundo do tanque de decantação. O efluente tratado é descarregado para fora do sistema, e um excesso de biomassa localizada na parte inferior do tanque de decantação também é retirado do sistema (SLUSARCZYK, 2016).

O processo UCT (*University of Cape Town*) difere do Bardenpho na etapa de recirculação. O processo UCT (Figura 4) consiste em um sistema com uma zona anaeróbia, uma zona anóxica e uma aeróbia, além de um retorno de lodo e dois outros retornos. O retorno 1 leva o efluente da zona anóxica para a zona anaeróbia, e o retorno 2 leva o efluente da zona aeróbia para o reator anóxico. Ambos os retornos foram inseridos com o intuito de melhorar o desempenho e a eficiência do sistema, já que o mesmo trabalha com vazões elevadas. A zona anaeróbia tem por intuito a remoção do excesso de material carbonáceo presente no efluente, a fim de que se evitem futuros problemas no processo de nitrificação (SCHMIDELL e REGINATTO, 2007; SLUSARCZYK, 2016).



Figura 3 Representação de um sistema utilizando o processo Bardenpho.
Fonte Adaptação Metcalf & Eddy (2003).

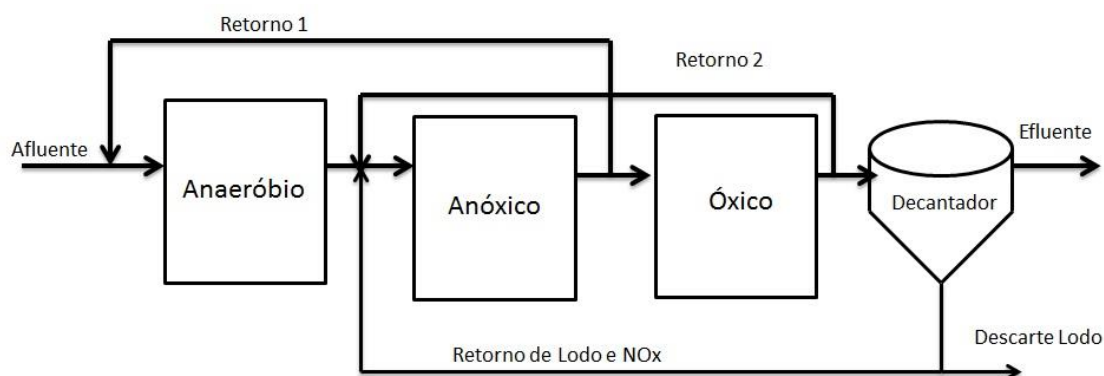


Figura 4 Representação de um sistema utilizando o processo UCT.
Fonte Adaptação Schmidell & Reginatto (2007).

3.3.4.1. Processo Ludzack-Ettinger Modificado (MLE)

Os processos biológicos de remoção de nutrientes, tais como o processo Ludzack-Ettinger Modificado (MLE), contam com a utilização de condições aeróbias alternando com anóxicas (YU et al., 2011). O processo MLE é composto por dois tanques: um aeróbio onde ocorre a nitrificação e outro anóxico onde ocorre a desnitrificação. O nitrato/nitrito produzido no reator óxico é retornado por reciclo para o tanque anóxico, onde estão os compostos orgânicos presentes no afluente, os quais servirão de doadores de elétrons na redução do nitrato. Segundo Hafez et al. (2010), reatores MLE obtêm cerca de 75 a 80% de remoção de nitrogênio quando operam com TRH de 5,5 horas no tratamento de efluente municipal.

A diferença entre o processo MLE (Figura 5) e o processo Ludzack-Ettinger (LE) é que, no processo MLE, há recirculação do sobrenadante do tanque aeróbio para o tanque anaeróbio (WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2007).

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), esse sistema é muito utilizado para tratamento de esgotos sanitários, porém, por apresentar baixa relação C/N, pode interferir na etapa de desnitrificação, pela ausência de material carbonáceo.

Porém, efluentes provenientes de atividade suinícola apresentam elevada relação C/N e assim apresentam quantidade suficiente de carbono biodisponível para a etapa desnitrificante. No entanto, quando o sistema é instalado como pós-tratamento de digestores anaeróbios, o carbono se encontra em uma forma mais recalcitrante, pois o consumo do carbono biodisponível ocorreu, em grande parte, pelas bactérias metanogênicas no processo de digestão anaeróbia. Por conseguinte, há um comprometimento do processo de desnitrificação com um efluente de baixa relação

C/N. Segundo Vanotti et al. (2009) e Park et al. (2004), o processo MLE apresenta versatilidade no que tange ao tratamento de dejetos suínos e pode atingir valores de remoção de nitrogênio superiores a 90%.

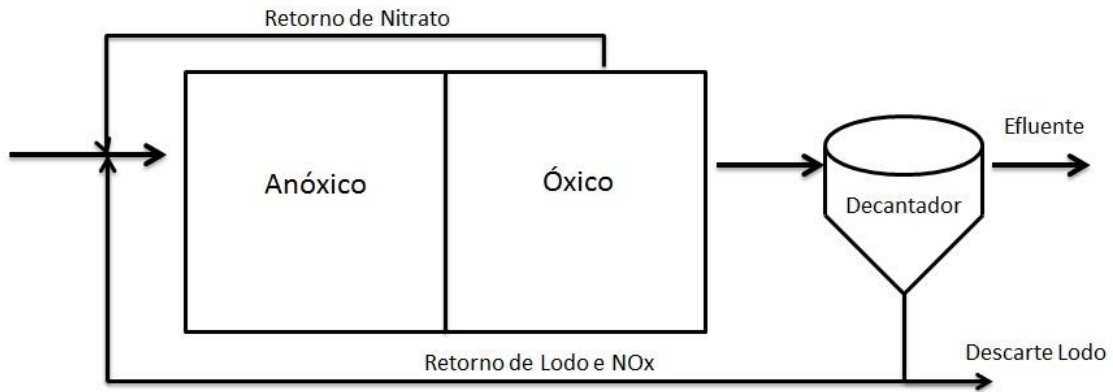


Figura 5 Representação de um utilizando o processo Ludzak-Ettinger Modificado.
Fonte Adaptação Metcalf & Eddy (2003).

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELING, U.; SEYFRIED, C. F. Anaerobic–aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater nitrogen removal via nitrite. **Water Sci. Technol.** v. 26, (5– 6), p. 1007–1015, 1992.

ABPA (2015). Relatório Anual 2015. Disponível em: < http://abpa-br.com.br/files/RelatorioAnual_UBABEF_2015_DIGITAL.pdf >. Acesso em: 19/04/16.

AHN, Y. H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. **Process Biochemistry Journal**, v. 41, n. 8, p. 1709-1721, 2006.

ABIPECS - Associação Brasileira da Indústria Produtora e Exportadora de Carne Suína. **Produção Mundial de Carne Suína**. Disponível em: <<http://www.abipecs.org.br/pt/estatisticas/mundial/producao-2.html>>. Acesso em: 16/05/2016.

ALLEMAN, J. E. Elevated nitrite occurrence in biological wastewater treatment systems. **Water Sci. Technol. Journal**, v. 17, 1984.

ANTHONISEN, A. C.; LOEHR, R. C.; PRAKASAM, T. B. S.; SRINATH, E. G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. **WPCF Journal**. v. 48, 1976.

BALMELLE, B.; NGUYEN, K. M.; CAPDEVILLE, B.; CORNIER, J. C.; DEGUIN, A. Study of factors controlling nitrite build-up in biological processes for water nitrification. **Water Sci. Technol. Journal**, v. 26, (5–6), p. 1017-1025, 1992.

BERNET, N.; DELGENIS, N.; MOLETTA, R. Denitrification by anaerobic sludge in piggery wastewater. **Environmental Technology Journal**, n. 17, p. 293-300, 1996.

CHIES, F. Remoção de nutrientes, como fósforo e nitrogênio no tratamento de esgotos. **Revista Tratamento de Água & Efluentes**, 2014.

CIUDAD, G.; RUBILAR, O.; MUÑOZ, P., et al. Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process. **Process Biochem. Journal**, v. 40, n. 5, p. 1715-1719, 2005.

DEMORI, A. B.; LOVATTO, P. A.; ANDRETTA, I.; et al. Criação intensiva de suínos em confinamento ou ao ar livre: estudo meta-analítico do desempenho zootécnico nas fases de crescimento e terminação e avaliação de carcaça e carne no Longissimus dorsi. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 7, p. 1294-1299, 2012.

EMBRAPA (2016). **Integração Lavoura Pecuária Floresta – ILPF**. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/tema-integracao-lavoura-pecuaria-floresta-ilpf/nota-tecnica> >. Acesso em: 20/06/16.

GASTARDELO, T. A. R.; MELZ, L. J. A suinocultura industrial no Mundo e no Brasil. **Revista UNEMAT de Contabilidade**, v. 3, n. 6, 2014.

GERARDI, M. H. Nitrification and denitrification in the activated sludge process. New York, **Wiley-Interscience Journal**, v. 1, n. 1, 2002.

GERARDI, M. H. **Wastewater Bacteria**. Hoboken, N J: John Wiley & Sons, 2006.

HAFEZ, H.; ELBESHBISHY, E.; CHOWDHURY, N.; NAKHLA, G.; et al. Pushing the hydraulic retention time envelope in Modified Ludzack Ettinger systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, p. 202–211, 2010.

HANAKI, K.; WANTAWIN, C. Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor. **Water Research Journal**, v. 24, Issue 3, March 1990, p. 297-302, 1990.

HELLINGA, C.; SCHELLEN, A. A. J. C.; MULDER, J. W.; et al. The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater. **Water Science and Technology Journal**, v. 37, Issue 9, p. 135-142, 1998.

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

HSI (2010). **O impacto da criação de animais para consumo no meio ambiente e nas mudanças climáticas no Brasil**. Humane Society International. Disponível em: < http://www.hsi.org/assets/pdfs/hsi-fa-white-papers/relatorio_hsi_impactos_pecuaria.pdf >. Acesso em: 19/04/16.

IAMAMOTO, C. Y.; CASTRO, L. M.; GIANOTTI, E. P.; FORESTI, E. **Velocidade de desnitrificação via nitrito e via nitrato, utilizando biomassas provenientes de reatores nitrificantes/desnitrificantes de leito fixo e de leito suspenso.** 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

KUNZ, A.; HIGARASHI, M. M.; OLIVEIRA, P. A. Technologies for management and treatment of hog manure assessed by research institutions in Brazil. **Cadernos de Ciências e Tecnologia**, v. 22, p. 651-665, 2005.

KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R. L. R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 22, p. 5485-5489, 2009.

LIU, G., WANG, J. Long-term low DO enriches and shifts nitrifier community in activated sludge. **Environ. Sci. Technol.** v. 47, n. 5109–5117, 2013.

MA, Y., PENG, Y., WANG, S., YUAN, Z., WANG, X. Achieving nitrogen removal via nitrite in a pilot-scale continuous pre-denitrification plant. **Water Res.** v. 43, n. 3, p. 563-572, 2009.

MENG, J.; LI, J.; LI, J.; ANTWI, P.; DENG, K.; WANG, C.; BUELNA, G. Nitrogen removal from low COD/TN ratio manure-free piggery wastewater within an upflow microaerobic sludge reactor. **Bioresource Technology**. v. 198, p. 884-890, 2015.

METCAL & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse.** McGraw Hill: New York, 4th Edition, 2003.

MOSQUERA-CORRAL, A.; GONZALEZ, F.; CAMPOS, J. L. Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds. **Process Biochem.**, v. 40, n. 9, p. 3109–3118, 2005.

MULDER, J. W.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HELLINGA, C.; VAN KEMPEN, R. Full-scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. **Water Sci. Technol. Journal**, 2001.

PARK, S. M.; JUN, H. B.; CHUNG, Y. J.; LEE, S. H. Biological nitrogen removal using biosorbed internal organic carbon from piggery wastewater in a post-denitrification MLE process. **Water Sci. Technol. Journal**, v. 49, n. 5, p. 373-386, 2004.

PENG, Y. e ZHU, G. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 73, n. 1, p. 15-26, 2006.

ROSA, S. A. S; BAZZANELLA, A. Microbiologia dos lodos ativados. **Revista TAE**, 2014.

RUIZ, G.; JEISON, D.; CHAMY, R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. **Water Research**, v. 37, p. 1371–1377, 2003.

RUIZ, G.; JEISON, D.; RUBILAR, O. Nitrification-denitrification via nitrite accumulation for nitrogen removal from wastewaters. **Bioresour. Technol. Journal**, v. 97, n. 2, p. 330-335, 2006.

SCHMIDELL, W.; REGINATTO, V. **Processos de Eliminação de Nitrogênio**. Tratamento Biológico de Águas Residuárias, Cap. VI.2. Florianópolis- SC, v.1, p. 449-508, 2007.

SILVA, L. C. M; BROTTTO, M. E. **Nitrato em água**: Ocorrência e Consequências. Escola Superior de Química, Faculdades Oswaldo Cruz. São Paulo - SP, 2014.

SLUSARCZYK, J. Method of Biological Wastewater Treatment. **Patent Application Publication**. The United States, 2016.

SOUZA, R. M. DE; SILVA, R. DE A.; VIEIRA, É. N. R. **Impactos ambientais causados pela criação de suínos**. Faculdade de Ciências Biológicas e da Saúde. Viçosa-MG, 2010.

SURMACZ-GORSKA, J.; CICHON, A.; MIKSCH, K. Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification. **Water Sci. Technol.**, v. 36, p. 73–78, 1997.

TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F. L., STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: treatment and reuse**, 4th ed. McGraw-Hill, 2003

VAN HULLE, S. W. H.; VOLCKE, E. I. P.; TERUEL, J. L. et al. Influence of temperature and pH on the kinetics of the Sharon nitrification process. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** v. 82, p. 471-480, 2007.

VANOTTI, M.; SZOGI, A. Water quality improvements of wastewater from confined animal feeding operations after advanced treatment. **Journal of Environmental Quality**, v. 37, p. 586–596, 2008.

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

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

VILLAYERDE, S.; GARCIA-ENCINA, P.A.; FDZ-POLANCO, F. Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters. **Water Res. Journal**, v. 31, n. 5, p. 1180-1186, 1997.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2007. Chapter 22. **Biological Nutrient Removal Processes.** Disponível em: <
http://www.wefnet.org/mopnew/Operation_of_Municipal_Wastewater_Treatment_Plants/>. Acesso em: 16/05/2016.

WIESMANN, U. (1994). Biological nitrogen removal from wastewater. In... Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology, A. Fiechter(ed). Berlin, NY: Springer-Verlag.

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

WILLIAMS, C. M. M. Technologies to mitigate environmental impact of swine production. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 37, p. 253-259, 2008.

WU, J.; YAN, G.; ZHOU, G.; XU, T. Model predictive control of biological nitrogen removal via partial nitrification at low carbon/nitrogen (C/N) ratio. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 1899-1906, 2014.

YANG, S.; YANG, F. Nitrogen removal via short-cut simultaneous nitrification and denitrification in an intermittently aerated moving bed membrane bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 318-323, 2011.

YOO, K.; AHN, K. H.; LEE, H. J. et al. Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. **Water Research**, v. 33, Issue 1, p. 145–154, 1999.

YU, C. P., LIANG, Z., DAS, A., HU, Z. Nitrogen removal from wastewater using membrane aerated microbial fuel cell techniques. **Water Research**, v. 45, p. 1157–1164, 2011.

ZENG, W.; WANG, X.D.; LI, B. X. et al. Nitritation and denitrifying phosphorus removal via nitrite pathway from domestic wastewater in a continuous MUCT process. **Bioresour. Technol. Journal**, v. 143, p. 187–195, 2013.

ZHU, G. B.; PENG, Y. Z.; LI, B. K. et al. Biological removal of nitrogen from wastewater, **Rev. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 192, p. 159–195, 2008.

5. ARTIGO 1 - REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE EFLUENTE SUINÍCOLA A/DIFERENTES RELAÇÕES C/N UTILIZANDO-SE O PROCESSO MLE

RESUMO: A suinocultura tem apresentado forte crescimento, logo são produzidos grandes volumes de efluentes que devem ser corretamente administrados. Portanto, quando tal efluente não pode ser aplicado no solo, é necessário que se faça o tratamento do mesmo para que se evitem impactos ambientais. O nitrogênio é um dos elementos presentes nos dejetos de suínos que deve estar sob constante avaliação, e em alguns casos deve ser removido. O processo de nitrificação/desnitrificação (NDF) é uma tecnologia frequentemente aplicada, porém, quando o efluente apresenta baixa relação C/N, tais como os efluentes pós-processos anaeróbios, a eficiência da desnitrificação é reduzida e a remoção de nitrogênio total pode ser afetada. Neste caso, o processo de nitrificação/desnitrificação (NDT) pode ser utilizado para melhorar o desempenho do sistema e economizar energia com aeração. Além disso, é possível o uso de um efluente com menor teor de C devido ao requisito de baixa relação C/N. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a água residuária de suinocultura utilizando nitrificação/desnitrificação e nitrificação/desnitrificação em diferentes relações C/N, a fim de se obter um sistema com eficiente remoção de nitrogênio, e de baixo consumo de oxigênio e carbono. Quatro fases foram realizadas durante o experimento: Fase I) OD entre 2,0-3,0 mgO₂ L⁻¹ (nitrificação) e C/N 1,5; Fase II) OD entre 0,6-0,7 mgO₂ L⁻¹ (nitrificação), e C/N 1,5; Fase III) OD entre 0,6-0,7 mgO₂ L⁻¹, diferentes relações C/N (1,5, 0,9, 0,75 e 0,6); Fase IV) OD entre 2,0-3,0 mgO₂ L⁻¹, diferentes relações de C/N (1,5, 0,9, 0,75 e 0,6). A melhor condição operacional foi encontrada no processo nitrificação/desnitrificação, com relação C/N de 0,9, cuja remoção ótima de N foi 86,3%. Nesta condição, a economia do sistema foi de 36,8% do consumo total de carbono orgânico e de cerca de 74% do consumo de oxigênio dissolvido, quando comparado ao processo convencional de remoção de N. Esta estratégia pode ser muito útil para a remoção do nitrogênio de efluentes de baixo carbono, como os provenientes de processos anaeróbios.

PALAVRAS-CHAVE: Nitrificação/desnitrificação; Nitrificação/desnitrificação; Consumo de Carbono Orgânico Total; Águas Residuárias de Produção Suinícola; Reator MLE.

NITROGEN REMOVAL FROM SWINE WASTEWATER AT DIFFERENT C/N RATIOS BY MLE PROCESS

ABSTRACT: The swine industry has recorded strong development, thus, great amounts of effluents have been produced and must be correctly managed. Therefore, when this kind of effluent cannot be released into soil, a treatment must be carried out to avoid environmental impacts. Nitrogen is one of the elements present in swine manure and must be under ongoing analysis, and, in some cases, it must be removed. Nitrification/denitrification (NDF) process is a technology which has been frequently applied. However, when the effluent presents low C/N ratio, such as effluents from post-anaerobic processes, denitrification efficiency is reduced and the total nitrogen removal can be affected. In this case, nitrification/denitrification process (NDT) can be applied to improve the system performance, consequently save energy with aeration. Furthermore, it is possible to use an effluent with lower C content due to the lower C/N

requirement. Thus, this study aims at evaluating swine wastewater based on nitrification/denitrification and nitritation/denitritation at different C/N ratios in order to obtain a system with efficient removal of nitrogen, as well as low oxygen and carbon consumption. Four phases were carried out during this trial: Phase I) DO from 2.0 to 3.0 mgO₂L⁻¹ (nitrification), and 1.5 C/N; Phase II) DO from 0.6 to 0.7 mgO₂L⁻¹ (nitritation), and 1.5 C/N; Phase III) DO from 0.6 to 0.7 mgO₂L⁻¹, different C/N ratios (1.5, 0.9, 0.75 and 0.6); Phase IV) DO from 2.0 to 3.0 mgO₂L⁻¹, different C/N ratios (1.5, 0.9, 0.75, and 0.6). The best operational condition was recorded at nitritation/denitritation process, whose C/N ratio was 0.9, with an optimum N removal of 86.3%. Under this condition, the system saved almost 36.8% of total organic carbon consumption and nearly 74% of dissolved oxygen consumed when compared to the conventional process for N-removal. This strategy can be very useful to remove nitrogen with low carbon rates, as the digestate from anaerobic processes.

Keywords: Nitritation/Denitritation; Nitrification/Denitrification; Total Organic Carbon consumption; swine wastewater; MLE reactor.

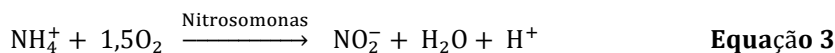
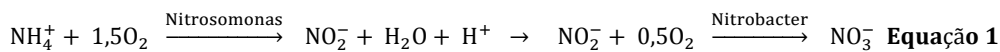
INTRODUÇÃO

A crescente demanda por carne fez com que houvesse modificações na produção animal em todo o Planeta. Assim, surgiram os Sistemas de Produção de Animais Confinados (SPACs), que têm por intuito reduzir os custos de produção animal. Muitas vezes, os resíduos produzidos nestes sistemas excedem a quantidade que pode ser utilizada como biofertilizante, devido às limitações de exigência de área para disposição (KINYUA et al., 2014).

O nitrogênio é um dos elementos que deve estar sob constante avaliação, devido ao seu elevado risco de contaminação do ar, solo e água. As formas reduzidas de nitrogênio representadas pelo Nitrogênio amoniacal total (NAT) devem ser controladas e apresentam regulamentação para descarte de efluentes. A amônia é um dos principais poluentes responsáveis pela eutrofização nos corpos d'água e morte de algas que ajudam na reprodução de bactérias aeróbias e consomem o oxigênio dissolvido (OD) presente nos corpos d'água (CHAI et al., 2015).

A remoção de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo provenientes de diferentes efluentes, tornou-se a preocupação mais importante para as estações de tratamento de águas residuais nas últimas três décadas. O nitrogênio pode ser removido de águas residuais a partir de processos físico-químicos e biológicos (KUNZ et al., 2016).

O processo biológico de nitrificação/desnitrificação (NDF) (Eqs. 1 e 2) é utilizado para a remoção de nitrogênio do efluente. Neste processo, durante as etapas óxica e autotrófica (nitrificação), o NH_4^+ é oxidado a NO_3^- seguido pelas fases anóxica e heterotrófica (desnitrificação), em que o NO_3^- é convertido para nitrogênio gasoso (N_2) (LAN et al., 2011). Um problema associado a esse processo é o elevado consumo de carbono durante a etapa anóxica (LAN et al., 2011; AHN, 2006). Com o intuito de resolver tal problema, algumas modificações no processo de NDF têm sido estudadas para serem aplicadas aos efluentes com diferentes características. A remoção de nitrogênio via nitrito (nitritação / desnitritação - NDT) (Eqs. 3 e 4) foi relatada como tecnicamente viável e economicamente favorável, especialmente quanto ao tratamento de águas residuais com elevadas concentrações de nitrogênio ou com baixa relação C/N (YANG et al., 2007). Este processo pode economizar 25% dos gastos de energia durante a aeração na nitritação e até 40% da necessidade de fonte de carbono para desnitritação, quando comparado com os processos tradicionais de remoção de nitrogênio (GU et al., 2012; WU et al., 2014).



A remoção de nitrogênio via NDT pode ser obtida pela inibição das Bactérias Oxidantes de Nitrito (BON), devido às diferentes características fisiológicas e respostas a condições de funcionamento, a fim de restringir a oxidação de nitrito a nitrato (GE et al., 2015). As principais variáveis de controle da atividade das BON são a temperatura, o pH e o OD. A temperatura tem efeitos distintos sobre a concorrência entre as bactérias oxidadoras de amônia (BOA) e as BON, além de afetarem suas taxas de crescimento e atividade (VAN HULLE et al., 2007). De acordo com Verstraete & Philips (1998), em temperaturas acima de 25 °C, existe uma atividade mais elevada das BOA, quando comparadas com as BOM. Tal fato permite o acúmulo de nitrito no reator. De acordo Alleman (1984), o ótimo pH das BON situa-se entre 7,2-7,6, um pouco menor do que o pH ideal para as BOA (7,9-8,2). O pH também está associado à geração de amônia livre, que também tem influência direta sobre a inibição das BOA e BON (DE PRÁ et al., 2012; KUNZ et al., 2016).

Para a fase anóxica (desnitrificação ou desnitrificação), a disponibilidade de carbono orgânico biodegradável torna-se crítica em efluentes com elevada concentração de amônia e baixa relação C/N. Durante a redução de $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, a matéria orgânica é utilizada como doador de elétrons para desnitrificação heterotrófica. No entanto, como o nitrogênio amoniacal não é oxidado sob condições anaeróbias, este composto é descartado com o efluente (SANTOS et al., 2016). Quando uma fonte de carbono não é suficiente para as reações da fase anóxica, sabe-se que a desnitrificação não pode ser mantida, cujo resultado é o acúmulo de $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ (ANTILEO et al., 2013). Isso raramente ocorre para dejetos de suíno devido à grande quantidade de carbono orgânico disponível para a fase de desnitrificação, o qual proporciona elevada relação C/N (SZOGI et al., 2015). No entanto, quando um processo anaeróbio anterior é inserido no tratamento, a relação C/N pode diminuir significativamente devido ao consumo elevado de carbono e reduzir a eficiência do processo de desnitrificação durante a NDF (MOHAN et al., 2016).

Uma alternativa para resolver este problema é o uso do processo de NDT a fim de economizar carbono durante a etapa de desnitrificação. Tal processo tem atraído a atenção nos últimos anos, especialmente para o tratamento de águas residuais com baixa relação C/N (GUJER, 2010; GE et al., 2015). Dos parâmetros operacionais

requeridos que afetam as bactérias nitrificantes, o fornecimento de oxigênio deve ser um fator muito importante. A concentração de OD necessário para a nitrificação completa está entre 2 e 3 mgO₂L⁻¹. A restrição de oxigênio pode ser uma estratégia eficaz para controlar a oxidação de nitrito a nitrato.

Desta forma, a nitrificação pode ser obtida e mantida à baixa concentração de OD. A faixa de OD ideal varia de acordo com o sistema e configuração utilizada, pois a concentração de OD tem influência direta nas variações de transferência de massa (YUAN e GAO, 2010; GE et al., 2015). Com a concentração de OD operacional menor ($\leq 0,5 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$) em relação à nitrificação completa ($2,0 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$), é possível economizar grande quantidade de energia (LIU et al., 2013).

Yang et al. (2012) obtiveram nitrificação ao controlarem a concentração de OD em um *Sequential Batch Reactor* (SBR) na faixa de 0,5-0,7 mgO₂L⁻¹. Os autores utilizaram efluente sintético e obtiveram valores de remoção de N acima de 63%. Guo et al. (2013) avaliaram o tratamento das águas residuais domésticas ao utilizarem um reator anóxico-óxico, a fim de controlar a concentração de OD para obter a NDT, operando na faixa de 0,5-1,0 mgO₂L⁻¹ e chegaram à remoção de 75% N. A configuração do reator também tem influência importante sobre o processo. As configurações do processo MLE (*Modified Ludzack-Ettinger*) (LUDZACK e ETTINGER, 1962) são amplamente utilizadas para remoção de nitrogênio, pois oferecem uma boa eficiência de remoção de nitrogênio, moderados requisitos quanto ao volume de biorreator, boa sedimentação de lodo e fácil controle de processo (METCALF e EDDY, 2003; GRADY JR. et al., 1999).

O presente estudo tem como objetivo o estabelecimento da NDT pela restrição da concentração de OD em um reator MLE, o qual é alimentado com água residuária da suinocultura. Além disso, este estudo pretende avaliar a influência de diferentes relações C/N sobre o consumo de COT e buscar a melhor eficiência de remoção N nos sistemas NDF e NDT.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem e Caracterização de Águas Residuais

As amostras de águas residuais foram recolhidas a partir de uma Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos (ETDS) da Embrapa Suínos e Aves, localizada em Concórdia, Santa Catarina, Brasil. O sistema de tratamento consistia de uma unidade de separação sólido-líquido, um tanque de homogeneização, um tanque de decantação primário, um reator UASB, um reator aeróbio e um tanque de decantação secundário (KUNZ et al., 2009). Para as experiências, utilizaram-se o efluente do tanque de decantação primário e o efluente do reator UASB, a fim de que se tivessem amostras em diferentes relações C/N (Tabela 1).

Tabela 1 Caracterização de amostras de água residuária de suinocultura coletados em um processo de tratamento de dejetos de suínos utilizados para alimentar o processo MLE.

	Efluente Tanque de Sedimentação (ETS)	Efluente Reator UASB (ERU)
N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	770 ± 99,3	767 ± 47,3
COT (mg L ⁻¹)	1200 ± 380	235 ± 111
Alcalinidade (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	4000 ± 536	4000 ± 541
Relação C/N	1,5	0,3

Planejamento Experimental

Uma representação esquemática da configuração experimental do processo MLE, utilizada no trabalho, está apresentada na Figura 1. A aeração foi realizada utilizando uma bomba de ar (Big Air, A420) e regulada por um controlador de oxigênio dissolvido (HACH, SC200). O reator anóxico foi continuamente alimentado ($Q_{in} = 1,5 \text{ mL min}^{-1}$) com uma taxa de carga de nitrogênio de $0,35 \pm 0,07 \text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$, a taxa de recirculação foi equivalente a $5,5 * Q_{in}$, e a taxa de recirculação de lodo foi de $1 * Q_{in}$ utilizando bombas peristálticas (MASTERFLEX, 7518-60). Os reatores anóxico e óxico foram mantidos sob agitação contínua (IKA, RW90), em 15 rpm e 200 rpm, respectivamente. Além disso, os reatores anóxico e óxico apresentaram: temperaturas médias de operação de 23,8 e 30,7 °C, respectivamente; e resultados médios para

SSV de 5,28 e 5,36 g L⁻¹, respectivamente. O reator MLE apresentou Idade de Lodo de cerca de 16,7 dias e TRH de 4,63 dias.

O presente estudo foi realizado em quatro fases distintas:

Fase I, entre os dias 1 e 37, concentração de OD no reator óxico entre 2,0 e 3,0 mgO₂ L⁻¹. O sistema de efluente era composto pelo efluente do tanque de sedimentação (ETS) cujas concentrações para COT e N-NH₃ foram de 1100 mg L⁻¹ e 719 mgN L⁻¹, respectivamente, e a relação C/N foi de 1,5.

A Fase II foi realizada entre os dias 38 e 101. Nos primeiros 15 dias (38 e 53), a concentração de OD no tanque óxico foi mantida entre 0,5-0,6 mgO₂ L⁻¹. A partir do dia 54 até o dia 67, a concentração de OD variou de 0,4 a 0,5 mgO₂ L⁻¹, e entre os dias 68 e 101, a concentração de OD variou entre 0,6 e 0,7 mgO₂ L⁻¹. O sistema foi alimentado com efluente do tanque de sedimentação (ETS), cujas respostas para COT e concentração de N-NH₃ foram de 1097 mg L⁻¹ e 734 mg N L⁻¹, respectivamente, logo o resultado foi a relação C/N de 1,5.

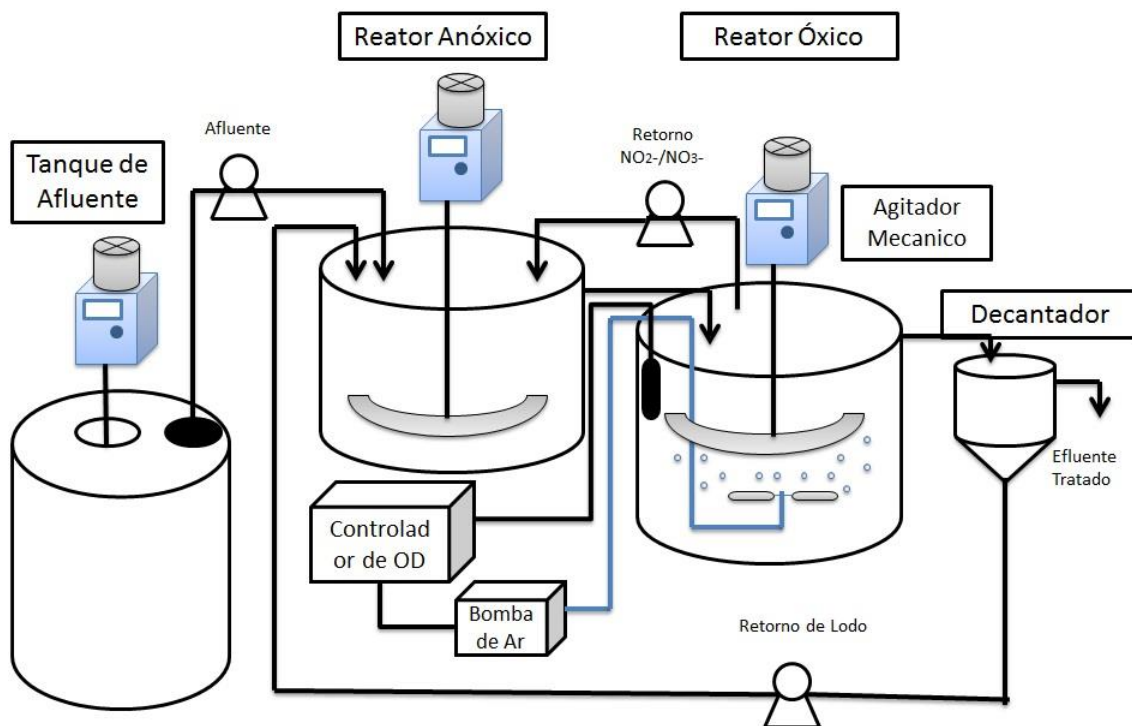


Figura 1 Representação esquemática do processo Ludzak-Etinger Modificado (MLE) para tratamento de águas residuais da suinocultura. Reator óxico = nitrificação ou nitrificação; Reator anóxico = desnitrificação ou desnitrificação.

A Fase III foi realizada entre os dias 139 e 170, cujas respostas referentes à concentração de OD no reator de nitrificação variaram entre 0,6 e 0,7 mgO₂ L⁻¹. O sistema foi alimentado com efluentes provenientes da ETDS, em que uma mistura foi proveniente do efluente do reator UASB (ERU) e a outra veio do tanque de sedimentação (ETS). As misturas foram preparadas para proporcionar diferentes

relações C/N, 1,5 (101-115), 0,9 (116-135 dias), 0,75 (136-149 dias), e 0,6 (150-170 dias).

A Fase IV foi realizada entre os dias 171 e 226, cuja concentração de OD no reator óxico atribuído variou entre 2,0 a 3,0 mgO₂ L⁻¹. O reator óxico foi alimentado com as misturas dos efluentes provenientes tanto do reator UASB (ERU) como do tanque de sedimentação (ETS), com o intuito de alcançar as relações C/N de 1,5 (171-180 dias), 0,9 (183-194 dias), 0,75 (197-211 dias), e 0,6 (212-226 dias).

Taxa de Consumo de Oxigênio (OUR) na atividade de NDF e NDT

As atividades das bactérias de nitrificação em diferentes concentrações de amônia foram quantificadas utilizando a respirometria. A respirometria consiste de um frasco cônico de vidro de 400 mL com três saídas na parte superior para inserção de sonda de OD (Hanna, HI 98186), da sonda de pH (Hanna, HI 98183) e a injeção da solução de amônia (foi usado NH₄Cl) (DE PRÁ et al., 2016). Todos os testes respirométricos das bactérias nitrificantes (Fase I: NDF e Fase II: NDT) foram realizados com a mesma concentração da biomassa (0,47 gSSV L⁻¹).

A biomassa utilizada foi removida do reator óxico. Um agitador magnético (IKA, HS7) foi fixado em 750 rpm para manter a homogeneidade entre o líquido e a biomassa utilizados. A aeração foi fornecida por um difusor de pedra porosa no fundo do respirômetro, ligado a um compressor de ar (Big Air A420, 2.5 W).

A solução de nutrientes sem amônia, descrita por Campos et al. (1999), foi preparada para realizar a lavagem da biomassa entre os ensaios por suspensão, centrifugação e descarte do sobrenadante. Este procedimento de lavagem foi repetido por três vezes, até que o substrato anterior fosse anulado e assim não interferisse nos novos testes. A biomassa lavada foi mantida sem substrato durante cinco horas antes de cada teste respirométrico, a fim de se estabelecer a respiração endógena (ER), avaliada como taxa de consumo de oxigênio (OUR) constante. A temperatura foi mantida a 25 ± 0,5 °C e o pH ajustado para 7,5 ± 0,1, utilizando NaOH (3 mol L⁻¹).

$$SOUR \text{ (mgO}_2\text{.gSSV}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)} = \frac{OUR \text{ (mgO}_2\text{.min}^{-1}\text{)}}{X \text{ (gSSV)}} - ER \text{ (mgO}_2\text{.gSSV}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

SOUR: Velocidade Específica de Consumo de Oxigênio (mgO₂. gSSV⁻¹. min⁻¹)

OUR: Taxa de Consumo de Oxigênio (mgO₂. min⁻¹)

X : concentração de biomassa (gSSV)

ER: respiração endógena (mgO₂. gSSV⁻¹. min⁻¹)

Assim que o líquido misturado atingiu a saturação de OD ($9,0 \pm 0,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$), o substrato (NH_4Cl) foi adicionado ao frasco de teste em concentrações de 50, 100, 200, 400, 600 e $800 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$. A redução do OD foi monitorada até que a concentração diminuísse para 15% da saturação de OD. O valor de OUR foi determinado em triplicata para cada concentração de substrato, considerando-se o erro estatístico foi duas vezes o desvio padrão. A velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) foi determinada pela Equação 5.

Métodos Analíticos

Os dados de alcalinidade, COT, N-NO_2^- , N-NO_3^- e N-NH_3 foram determinados de acordo com APHA (2012). As determinações de COT foram realizadas com um analisador de C e N (Analytik Jena, multi C / N 2100). N-NO_2^- , N-NO_3^- e N-NH_3 foram determinados pelo método colorimétrico de redução com Cádmio, usando um sistema de análise por injeção em fluxo (FIALab - 2500). A alcalinidade foi determinada utilizando o método de titulação com titulador automático (Metrohm, modelo T-Titronic 200) e expresso em $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$. A Temperatura e o pH foram medidos potenciométricamente (Hanna, HI 98183) e monitorados nos reatores anóxico e óxico. As concentrações de OD no reator óxico foram medidas e controladas por um controlador de OD (HACH, SC200).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito da restrição de OD no processo NDF

O principal objetivo no início da Fase foi manter o processo de nitrificação/desnitrificação convencional. Ao longo dessa fase, entre os dias 1 e 37, o sistema apresentou concentração de N-NH₃ no efluente de $719,4 \pm 77,2 \text{ mg N L}^{-1}$. Nesta fase, o sistema apresentou eficiência de remoção de N-NH₃ de 99,4% e eficiência de remoção N de 82,3%, com 70% de consumo de COT (Figura 2). Durante a referida fase, o processo de nitrificação/desnitrificação foi estabelecido com sucesso e mantido durante os 37 dias.

Na Fase II, entre os dias 38 e 53 (Figuras 2 e 3, II-a), a concentração de OD foi restringida de $2,5 \pm 0,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ para $0,55 \pm 0,05 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, para reduzir a atividade bacteriana das BON (HANAKI et al., 1990). No entanto, mesmo depois da redução da concentração de OD, a eficiência de remoção de N via nitrato não foi significativamente afetada quando comparada com a Fase I (Tabela 2). A nitrificação foi mantida no sistema MLE e pode ser atribuída à boa transferência de massa de oxigênio no reator (CIUDAD et al., 2005). A literatura relata que a nitrificação completa é mantida com valores mais elevados de concentração de OD de $1,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ (YANG et al., 2012). Enquanto, em valores de OD inferiores, próximos a $0,3\text{-}0,7 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, há acúmulo de nitrito, logo prevaleceu o processo de nitritação (MA et al., 2009; ZENG et al., 2013).

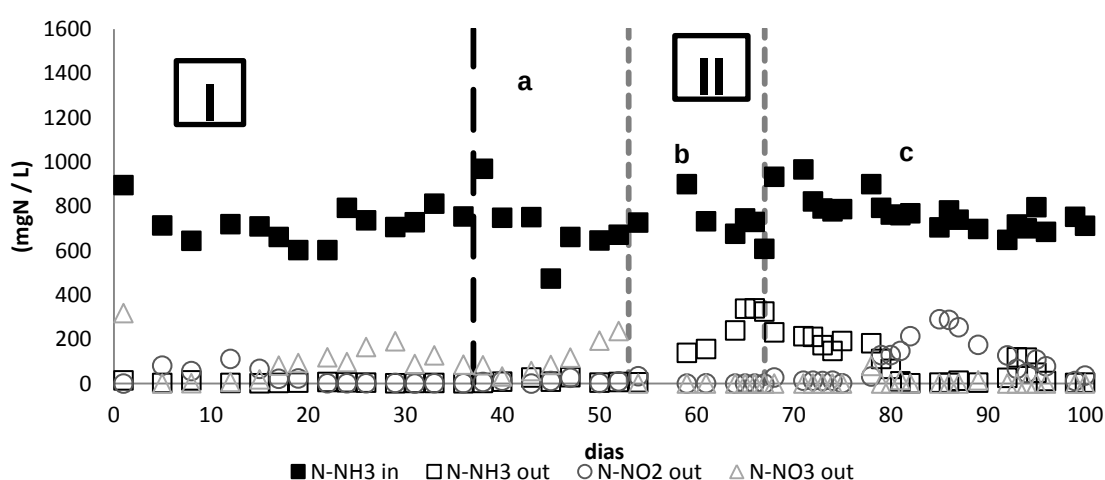


Figura 2 Concentrações das espécies de Nitrogênio no processo MLE para o tratamento de efluente suinícola. Fase I: nitrificação-desnitrificação C/N 1,5, OD 2,0-

3,0 mgO₂ L⁻¹. Fase II: nitrificação-desnitrificação C/N 1,5, (a) OD 0,5-0,6 mgO₂ L⁻¹, (b) OD 0,4-0,5 mgO₂ L⁻¹, (c) OD 0,6-0,7 mgO₂ L⁻¹.

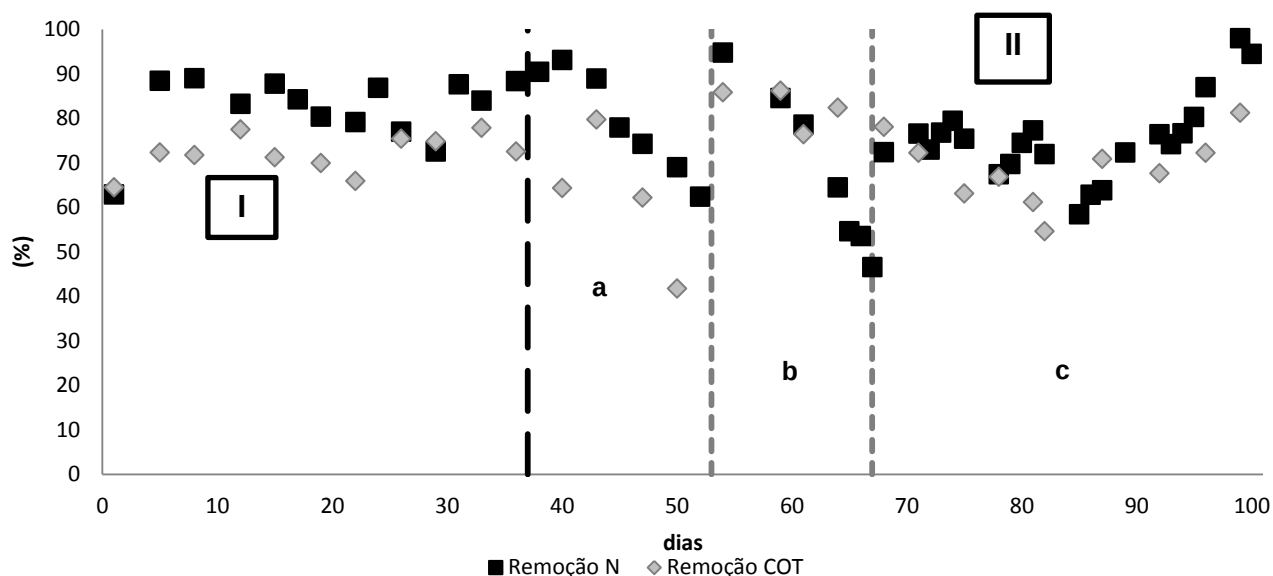


Figura 3 Consumo de COT e remoção N no processo MLE, para o tratamento de efluente suinícola. Fase I: nitrificação-desnitrificação C/N 1,5, OD 2,0-3,0 mgO₂ L⁻¹. Fase II: nitrificação-desnitrificação C/N 1,5, (a) OD 0,5-0,6 mgO₂ L⁻¹, (b) OD 0,4-0,5 mgO₂ L⁻¹, (c) OD 0,6-0,7 mgO₂ L⁻¹.

Como a nitrificação não foi confirmada na Fase II-a, a concentração de OD foi novamente restringida no reator óxico entre os dias 54 e 67 (Fase II-b, Figuras 2 e 3). A concentração de OD foi reduzida de $0,55 \pm 0,05$ mgO₂ L⁻¹, para $0,45 \pm 0,05$ mgO₂ L⁻¹. Nesta condição, observou-se acúmulo de N-NH₃ ($220,02 \pm 117,4$ mg N L⁻¹) no reator óxico, causado pela redução da atividade das BOA. Este efeito também pode ser visto com a diminuição do consumo de alcalinidade (Tabela 2). Da fase II-a para a Fase II-b, o consumo de alcalinidade foi reduzido para cerca de 40,38% pela baixa geração de hidrogênio (Equação 1), indicando que o processo de nitrificação tinha atividade limitada.

Na Fase II-c, a concentração de OD foi novamente aumentada no reator óxico de $0,45 \pm 0,05$ mgO₂ L⁻¹ para $0,65 \pm 0,05$ mgO₂ L⁻¹ (entre os dias 68 e 101), a fim de recuperar a eficiência das BOA para remover completamente N-NH₃ do sistema. Durante essa fase (Figuras 2 e 3), a remoção de N-NH₃ foi aumentada em cerca de 27%, em comparação com a fase II-b com uma ligeira melhora no processo de remoção N (Tabela 2). Na fase II-c, também foi observado acúmulo de N-NO₂⁻ ($100,3 \pm 91,8$ mg N L⁻¹) no sistema, com baixa concentração de N-NO₃⁻, para indicar a prevalência do processo nitrificação.

Efeito da concentração de OD e das diferentes relações C / N no processo de remoção de N via NDF e NDT

Durante a fase III, o processo MLE foi operado com NDT associado à restrição de COT para a obtenção das relações C/ N de 1,5, 0,9, 0,75 e 0,6, a fim de se determinar a necessidade de COT para desnitrificação de efluente suinícola.

Inicialmente, o sistema foi operado com relação C/N de 1,5 (fase III-a, Figuras 4 e 5) e OD de $0,65 \pm 0,05 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, sob as mesmas condições de funcionamento da fase II-c, o qual atingiu eficiência de remoção de N semelhante à fase I quando a NDF foi estabelecida (Tabela 2).

Na fase III-b, entre os dias 116 e 135, a relação C/N foi reduzida de 1,5 para 0,9 (fase III-b, Figuras 4 e 5). Nesta fase, a remoção de N-NH_3 foi de cerca de 90% e o acúmulo de N-NO_2^- foi de aproximadamente $68,0 \text{ mgN L}^{-1}$ (Tabela 2). Com a redução da relação C/N para 0,9, o consumo de COT foi reduzido 23%, quando comparados com a Fase III-a. Todavia, não houve impacto na eficiência de remoção de N (Tabela 2), cuja indicação é a de que a remoção de N via nitrito começava a atuar sobre o sistema MLE. De acordo com Yang & Yang (2011), a redução no consumo de matéria orgânica da nitrificação/desnitrificação para a nitrificação/desnitrificação pode atingir até 40% de economia de carbono para o processo.

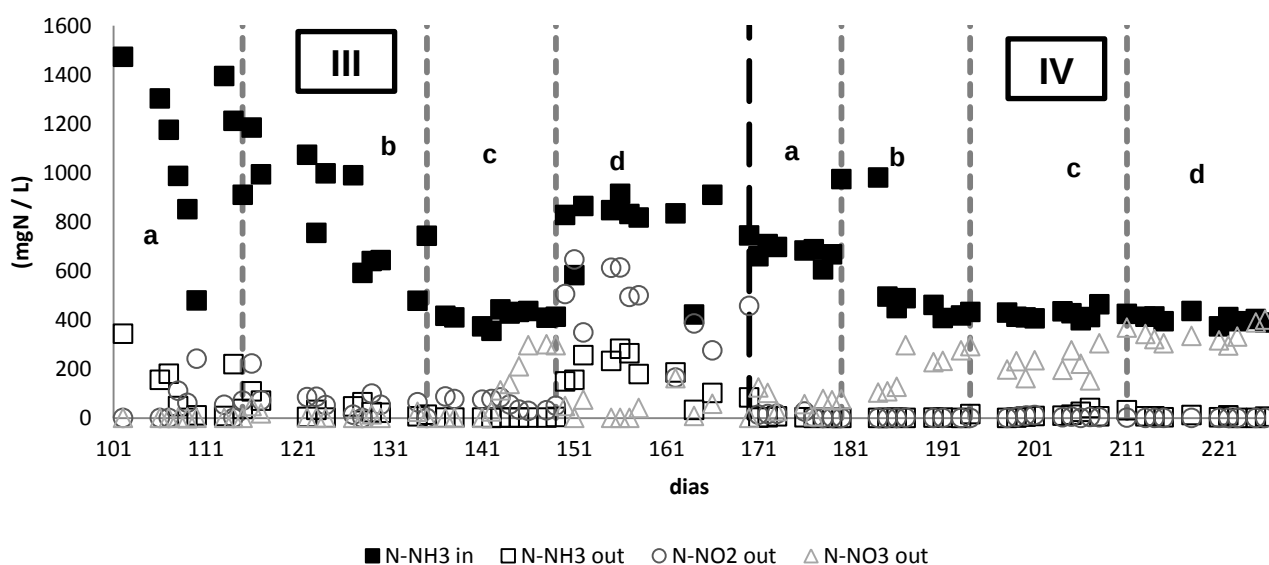


Figura 4 Concentrações das espécies de Nitrogênio no processo MLE para o tratamento de efluente suinícola. Fase III: nitrificação-denitrificação (a) C/N 1,5; (b) C/N 0,9; (c) C/N 0,75; (d) C/N 0,6. Fase IV: nitrificação-desnitrificação (a) C/N 1,5; (b) C/N 0,9; (c) C/N 0,75; (d) C/N 0,6.

Em seguida, uma nova redução da relação C/N de 0,9 para 0,75 (Fase III-c, Figuras 4 e 5) ocorreu entre os dias 136 e 149. Esta estratégia afetou a eficiência de

remoção de N em quase 30%, quando comparada com a fase III-b (Tabela 2). Durante esta fase, observou-se eficiência de remoção de N-NH_3 em 99,5% no sistema, e acúmulo de nitrito ($60,11 \pm 21,9 \text{ mgN L}^{-1}$) e nitrato ($138,2 \pm 123,5 \text{ mgN L}^{-1}$). Isso indica que, com a diminuição da relação C/N, a atividade das bactérias desnitrificantes foi prejudicada. O acúmulo de N-NO_x ($\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-$) ocorre quando há ausência de COT no reator desnitrificante, pois o COT é a fonte dos doadores de elétrons, cujos receptores de elétrons são o nitrito e o nitrato. A alcalinidade é consumida durante a etapa de nitrificação, com a produção do íon H^+ , devido à oxidação da NAT (Equação 3). Associado ao acúmulo de N-NO_x e ao consumo de alcalinidade, houve redução do pH no reator óxico, que por sua vez favoreceu a geração do Ácido Nitroso Livre (ANL), que também pode causar a inibição no processo de nitrificação (HOU et al., 2014; MOHAN et al., 2016).

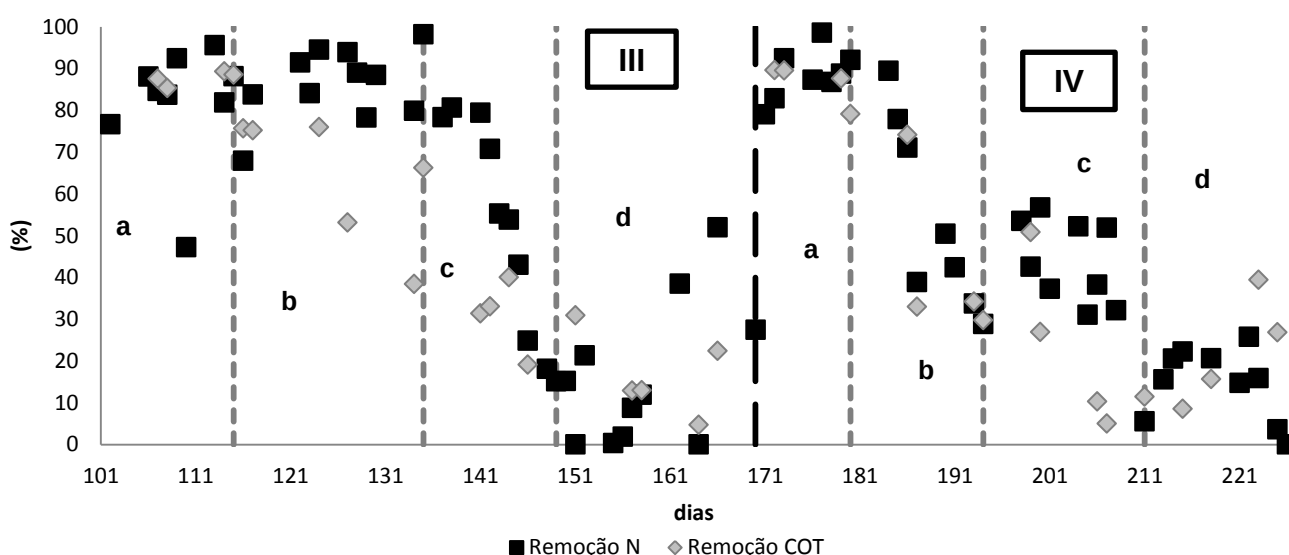


Figura 5 Consumo de COT e remoção N no processo MLE, para o tratamento de efluente suinícola. Fase III: nitritação-desnitrificação (a) C/N 1,5; (b) C/N 0,9; (c) C/N 0,75; (d) C/N 0,6. Fase IV: nitrificação-desnitrificação (a) C/N 1,5; (b) C/N 0,9; (c) C/N 0,75; (d) C/N 0,6.

Na Fase III-d, a relação C/N foi reduzida para 0,6 (Fase III-d, Figuras 4 e 5), entre os dias 150 e 170. Durante essa fase, a eficiência de remoção de N foi drasticamente reduzida de 51,93% (Fase III-c) para 16,10% (Fase III-d). Com o acúmulo de N-NH_3 ($175,11 \pm 76,5 \text{ mgN L}^{-1}$) e N-NO_2^- ($454,8 \pm 143,1 \text{ mgN L}^{-1}$) no sistema, as BOA provavelmente foram inibidas pelo acúmulo de N-NO_2^- , que ocorreu ao se limitar o COT biodegradável. Com a ausência de COT, as bactérias heterotróficas não são capazes de converter N-NO_2^- em N_2 . Nesta concentração elevada de N-NO_2^- ($454,8 \pm 143,1 \text{ mgN L}^{-1}$), em conjunto com as condições de pH e

temperatura do reator óxico, a concentração de ANL mensurada, segundo De Prá et al. (2012), foi de $1,19 \text{ mgN L}^{-1}$, a qual atuou negativamente sobre a atividade das BOA, pois segundo Anthonisen et al. (1976), em concentrações de ANL entre $0,22$ e $2,8 \text{ mgN L}^{-1}$, há início de inibição das BOA pelo ANL.

O acúmulo de N-NH_3 também pode ser causado pelo aumento da necessidade de oxigênio para a atividade heterotrófica quando o carbono está presente no tanque óxico. Quando se compara a fase III-d (baixa relação C/N) com a fase II-b (elevada relação C/N), pode ser visto que, em ambas as fases, as BOA foram afetadas com a redução da capacidade de conversão de N-NH_3 a N-NO_2^- . Pela restrição de O_2 (Fase II-b), foi observado o acúmulo de N-NH_3 com pH 8,26. Nessa condição, a geração de AL é favorecida ao alcançar cerca de $41,53 \text{ mgN L}^{-1}$, que é suficiente para inibir a atividade das BOA (DE PRÁ et al., 2012; KUNZ et al., 2016). Na restrição de COT (Fase III-d), o impacto sobre as BOA foi indireto, pois embora as BOA apresentassem atividade de conversão de N-NH_3 a N-NO_2^- , o N-NO_2^- não foi consumido durante a desnitrificação, devido à falta de carbono para a atividade heterotrófica. O resultado foi o acúmulo de N-NO_2^- (Tabela 2) no sistema que, por sua vez, causou a inibição das BOA pela geração de ANL ($1,19 \text{ mgN L}^{-1}$).

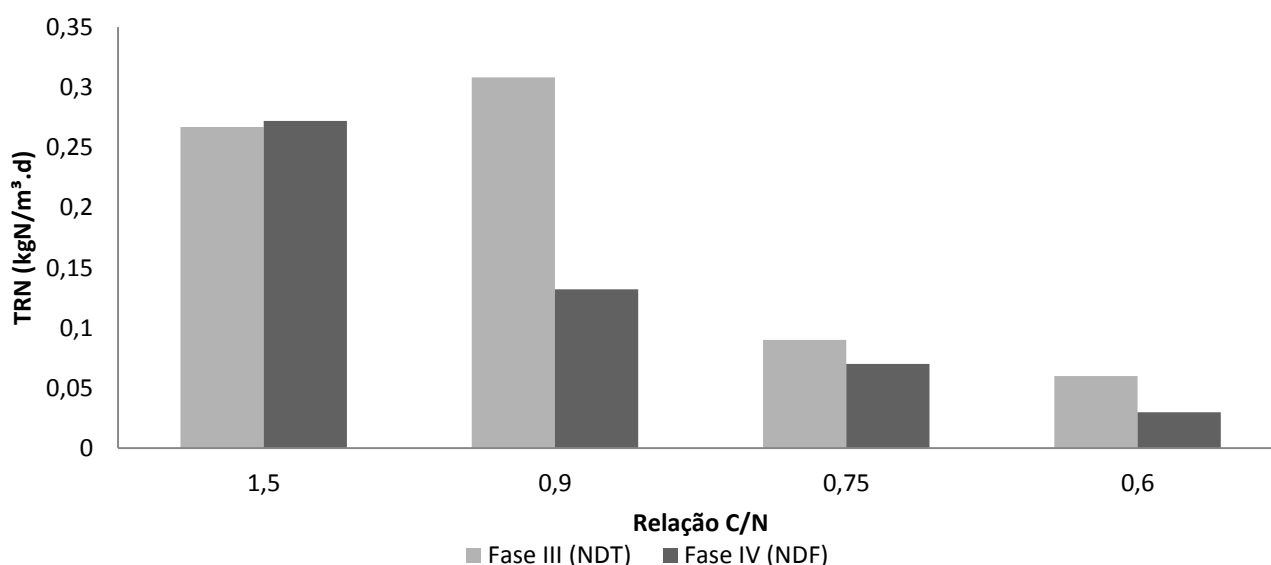


Figura 6 Taxa de Remoção de Nitrogênio (TRN) e relações C/N no processo MLE para o tratamento de água residuária de suinocultura. Fase III (nitrificação/desnitrificação - NDT): OD $0,65 \pm 0,05 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$; Fase IV (nitrificação/desnitrificação - NDF): OD $2,5 \pm 0,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$.

Durante a Fase IV, o sistema MLE foi reconduzido à condição de nitrificação/desnitrificação, a fim de se restabelecer o processo de NDF. O principal objetivo desta fase foi comparar o comportamento da NDF (Fase IV) com NDT (Fase III), bem como comparar o consumo de COT e a remoção de N.

Inicialmente, a concentração de OD no reator óxido aumentou de $0,65 \pm 0,05 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ para $2,5 \pm 0,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, e a relação C/N foi ajustada para 1,5. Nessas condições, a remoção N, COT e N-NH_3 foi de cerca de 88,45, 86,45 e 99,6% respectivamente, com 64% de consumo da alcalinidade no sistema. E, quando se comparou a Fase IV-a com a Fase III-a (C/N de 1,5 e OD de $0,65 \pm 0,05 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) (Tabela 2), observou-se remoção N e consumo de COT semelhantes em ambas as fases, cerca de 80% e 87%, respectivamente. No entanto, a Fase III-a foi operada com OD de $0,65 \pm 0,05 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ que é 74% menor que a vazão de ar utilizada na Fase IV-a. Isso representa grande economia no consumo de energia elétrica para o processo de aeração no tanque óxido.

A fim de provar que o oxigênio não foi o agente limitante no processo, a relação C/N foi sucessivamente reduzida conforme realizado na fase III. Na fase IV-b, a relação C/N foi reduzida de 1,5 para 0,9 (Figuras 4 e 5), entre os dias 183 e 194. Nesta fase, a eficiência da remoção de N-NH_3 foi de 99,5% e o consumo de alcalinidade de 72,66%. No entanto, foi observado acúmulo de N-NO_3^- de $207,98 \pm 77,40 \text{ mgN L}^{-1}$ no sistema, o qual resultou em 54,07% de remoção de N mostrando diminuição da eficiência em 34,38% em comparação com a fase IV-a. Quando se comparou com a Fase III-b (Tabela 2), observou-se que, além da economia de O_2 (cerca de 74%), a Fase III-b apresentou remoção de 86,3% N, ou seja, 32,23% mais elevado do que a resposta obtida na Fase IV-b.

Her & Huang (1995) utilizaram um reator em batelada em suas experiências e aplicaram N-NO_3^- em diferentes relações C/N (entre 0 e 10). Os autores verificaram que para relações C/N inferior a 0,9, houve perda significativa da atividade desnitrificante. Meng et al. (2015) obtiveram remoção de 87% N ao usarem nitrificação/desnitrificação em um reator UMSR (*Upflow Microaerobic Sludge Reactor*), operando com efluente suinícola com relação C/N de 0,84.

Na fase IV-c, a relação C/N foi reduzida de 0,9 para 0,75 (Figuras 4 e 5) entre os dias 197 e 211. Ao compará-la com a Fase IV-b, foi observada redução na remoção N, a qual atingiu 40,11% (Tabela 2). E quando se comparou com a fase III-c, logo conclui-se que a remoção N durante a fase IV-c foi mais afetada pela restrição de carbono no processo e apresentou maior acúmulo de nitrato no processo ($234,39 \pm 62,6 \text{ mg NL}^{-1}$).

Tabela 2: N-NH₃ in, Alcalinidade, COT com as respectivas espécies de nitrogênio nos efluentes. Consumo de COT, alcalinidade e eficiências de remoção para tratamento de efluentes suínos nas quatro diferentes fases estudadas.

^a Fase I:										
Fases	Relação C/N	N-NH _{3in} (mg L ⁻¹)	N-NH _{3out} (mg L ⁻¹)	N-NO _{2⁻out} (mg L ⁻¹)	N-NO _{3⁻out} (mg L ⁻¹)	Alcalinidade _{in} (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	Consumo Alcalinidade (%)	COT _{in} (mg L ⁻¹)	Consumo COT (%)	Remoção N (%)
I ^a	1,5	719,42±77,2	4,44±4,2	26,09±35,7	98,93±83,1	3081,6±349,3	84,74	1110,2±41,32	72,18	82,28
	1,5	702,4±138,1	12,41±9,9	9,62±7,5	114,2±68,9	3200,9±196,4	76,07	615,2±219,6	62,01	79,45
II ^b	1,5	730,7±81,5	220,0±117,4	4,83±11,5	0,01±0,01	4030,2±199,8	40,38	1887,3±136,0	8,73	68,19
	1,5	772,2±76,9	85,70±82,6	100,3±91,8	4,96±16,8	3992,4±176,1	63,60	789,3±219,7	68,83	75,42
III ^c	1,5	1087,0±294,0	111,7±113,1	60,14±74,9	0,28±0,8	3964,5±486,1	52,12	1724,9±27,76	87,64	82,02
	0,9	826,2±219,6	36,00±32,1	68,38±59,0	9,97±15,0	3362,7±197,2	64,23	814,2±61,96	64,06	86,3
	0,75	411,4±26,0	2,10±0,7	60,11±21,9	138,2±123,5	1613,6±149,2	92,78	269,6±16,96	30,87	51,93
	0,6	781,3±142,7	175,1±76,5	454,8±143,1	35,64±48,1	3041,2±731,9	41,16	418,7±105,13	16,75	16,1
IV ^d	1,5	710,6±103,8	2,52±2,1	9,93±9,2	67,92±35,3	2598,0±77,1	64,55	1170,5±88,55	86,45	88,45
	0,9	516,5±177,6	2,77±5,1	0,56±0,4	208,0±77,4	2195,4±58,9	72,66	424,1±72,96	42,75	54,07
	0,75	422,0±17,8	14,52±12,8	4,29±3,5	234,4±62,6	1083,2±117,9	73,09	310,8±43,29	20,87	40,11
	0,6	403,5±16,9	5,29±4,2	0,09±0,2	337,3±34,1	1104,1±38,8	79,59	254,0±28,80	22,59	15,44

Relação C/N 1,5 e OD 2,0-3,0 mgO₂ L⁻¹ (reator óxico)

^bFase II: Relação C/N 1,5 e (a) OD 0,5-0,6 mgO₂ L⁻¹; (b) OD 0,4-0,5 mgO₂ L⁻¹; (c) OD 0,6-0,7 mgO₂ L⁻¹; (reator óxico)

^cFase III: OD 0,6-0,7 mgO₂ L⁻¹ (reator óxico) e (a) Relação C/N 1,5; (b) Relação C/N 0,9; (c) Relação C/N 0,75; (d) Relação C/N 0,6;

^dFase IV: OD 2,0-3,0 mgO₂ L⁻¹ (reator óxico) e (a) Relação C/N 1,5; (b) Relação C/N 0,9; (c) Relação C/N 0,75; (d) Relação C/N 0,6;

A relação C/N foi reduzida de 0,75 para 0,6 (fase IV-d, Figuras 4 e 5) entre os dias 212 e 226. Nesta relação, C/N foi observada elevada remoção de N-NH₃ (98,69%) e consumo de alcalinidade 79,59%. Nesta fase, o sistema demonstrou elevado acúmulo de N-NO₃⁻ (337,27 ± 34,1 mgN L⁻¹), como resposta à restrição de COT no sistema. Devido ao acúmulo de N-NO₃⁻, houve redução na remoção N quando comparada com a da Fase IV-c. Ao se comparar a fase IV-d (alta OD e baixa C/N) com a Fase III-d (baixo OD e baixo C/N), observou-se que ambos os processos mostraram eficiência de remoção N de cerca de 15%, associando o baixo consumo de COT com a prevalência da nitrificação e nitrificação, respectivamente.

Na Figura 6, a Taxa de Remoção de Nitrogênio (TRN) foi apresentada comparando-se nitrificação / desnitrificação (Fase III) e nitrificação / desnitrificação (Fase IV). Para a C/N de 1,5, a TRN mostrou-se semelhante para ambos os processos (cerca de 0,27 kgN m⁻³d⁻¹). No entanto, com a relação C/N de 0,9, foi observado TRN para a NDT, cerca de 57% maior quando comparado com a NDF. Por outro lado, nas relações C/N de 0,75 e 0,6, foram observados valores baixos de TRN. Tais dados mostram o efeito da restrição de carbono em ambos os processos.

Chen et al. (2015) obtiveram eficiência de remoção N superior a 80% usando um BAF (*Biological Aerated Filter*), com relação C/N de 5,5. Hu et al. (2014) destacaram que para as relações C/N inferiores a 3,0, há maior dificuldade para se obter a remoção de nitrogênio usando o processo de NDF com efluente suinícola. No entanto, Lackner e Horn (2013) obtiveram entre 80 e 85% de remoção N com relação C/N 1, em um reator em batelada, quando os autores trataram o efluente industrial.

Comparação crítica da Velocidade Específica de Consumo de Oxigênio (SOUR) nos processos NDF e NDT

A partir da comparação feita com a nitrificação completa, observa-se que a aplicação de processos de nitrificação pode reduzir significativamente o consumo de oxigênio (YANG e YANG, 2011). Portanto, o objetivo dos testes respirométricos foi quantificar o consumo de oxigênio nos sistemas de nitrificação e nitrificação.

A concentração de oxigênio dissolvido durante os testes respirométricos, para determinar a respiração endógena (ER) de processos de NDT e NDF, apresentou comportamento linear ($R^2 = 0,951$ e $R^2 = 0,991$, NDT e NDF, respectivamente). Assim, a velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) foi de 0,043 mgO₂ gSSV⁻¹ min⁻¹ e 0,084 mgO₂ gSSV⁻¹ min⁻¹, respectivamente (Tabela 3). As taxas de nitrificação e nitrificação foram obtidas a partir das taxas de consumo de oxigênio (OUR),

mensuradas com diferentes concentrações de cloreto de amônio, utilizadas como substrato, considerando os resultados da ER. Os resultados de cada teste são apresentados na Tabela 3 (Fase I para NDF; Fase II para NDT) e foram realizados após a estabilidade do processo para evitar flutuações nos resultados.

Tabela 3 Taxas de consumo de oxigênio (OUR) e Velocidade Específica de Consumo de Oxigênio (SOUR) para cada substrato (NH_4Cl), concentração (S) para os processos de nitrificação/desnitrificação (NDT) e nitrificação/desnitrificação (NDF)

Testes	S_{NDF} ($\text{mgNH}_3\text{-N L}^{-1}$)	S_{NDT} ($\text{mgNH}_3\text{-N L}^{-1}$)	SOUR_{NDF} ($\text{mgO}_2\text{gVSS}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	SOUR_{NDT} ($\text{mgO}_2\text{gVSS}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
ER	-	-	0,046	0,084
1	49,71±0,05	46,27±0,04	0,219	0,180
2	111,8±0,03	99,33±0,04	0,305	0,212
3	204,6±0,02	196,5±0,04	0,322	0,255
4	393,3±0,09	393,0±0,05	0,323	0,222
5	619,2±0,01	595,4±0,05	0,285	0,183
6	796,8±0,05	808,6±0,01	0,268	0,172

ER = Respiração Endógena

Os resultados dos testes respirométricos mostraram economia importante e significativa de oxigênio, quando os resultados de SOUR_{NDF} e SOUR_{NDT} foram comparados, cujo maior consumo de oxigênio ocorreu no processo de NDF (Figura 7). Os maiores valores de SOUR foram observados durante o ensaio 3 (Tabela 3) com uma concentração de NH_4Cl próxima a 200 mgN-NH_3 . Nesta condição, o consumo de oxigênio para NDT foi em média 25% inferior quando comparado ao processo de NDF. Este é um resultado muito importante porque impacta sobre os custos de fornecimento de energia para os processos de remoção do nitrogênio (KUNZ et al., 2009).

Além do consumo de oxigênio, de acordo com os dados de SOUR_{NDF} na Tabela 3 e Figura 7, é possível ver uma tendência de inibição em ambos processos, com o aumento da concentração de Substrato. Durante os testes iniciais, com baixas concentrações de N-NH_3 (Testes 1 a 3, Tabela 1), SOUR_{NDF} e SOUR_{NDT} apresentaram taxas crescentes e atingiram a maior velocidade específica de consumo de oxigênio no ensaio 4 ($\text{SOUR}_{\text{NDF}} = 0,323 \text{ mgO}_2 \text{ gVSS}^{-1} \text{ min}^{-1}$) sob concentração inicial de 393,3 $\text{mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$, e para o teste 3 ($\text{SOUR}_{\text{NDT}} = 0,255 \text{ mgO}_2 \text{ gVSS}^{-1} \text{ min}^{-1}$) sob concentração inicial de 196,52 $\text{mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$. Após tais concentrações de Substrato, nos testes subsequentes, os valores de SOUR começaram a diminuir, por

consequente, reduziram a taxa de consumo de oxigênio e indicaram inibição pelo substrato. Tal comportamento foi mais representativo no processo da NDT, indicando que este processo é mais sensível para concentrações superiores a 200 mgN-NH₃ L⁻¹. De Prá et al. (2016) observaram o início da inibição das bactérias nitrificantes após a concentração de 200 mgN-NH₃ L⁻¹, apresentando em seguida queda no consumo de oxigênio.

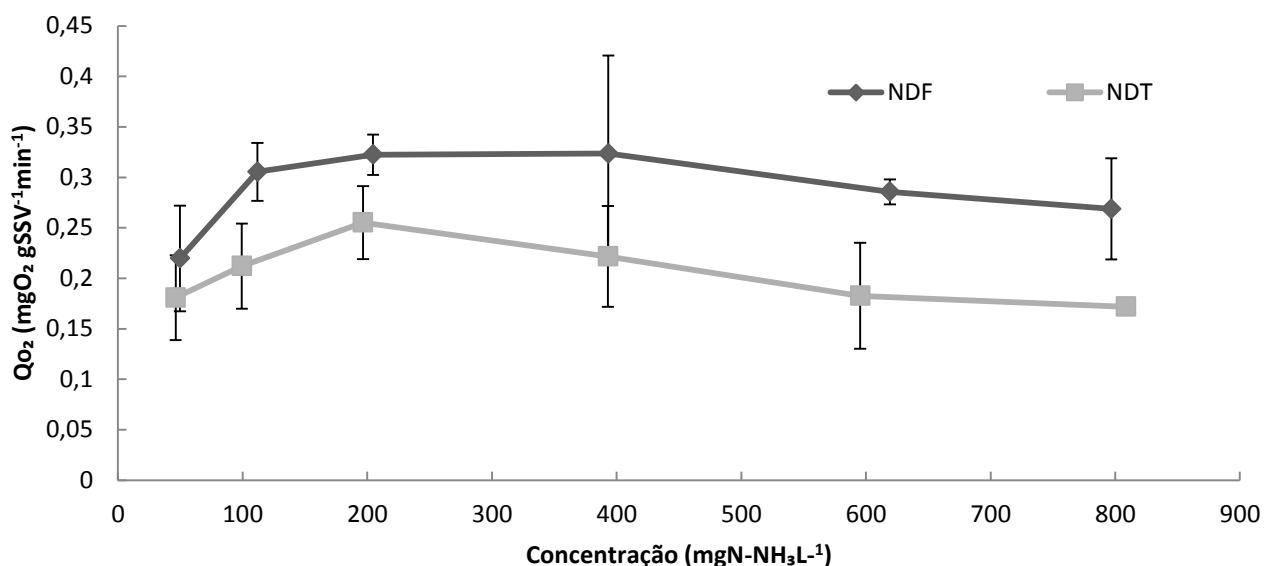


Figura 7 Comportamento das velocidades específicas de consumo de oxigênio (SOUR) durante os ensaios de respirometria para os processos de nitratação/desnitratação (NDT) e nitrificação/desnitrificação (NDF).

Apesar dos valores de SOUR serem mais elevados para o teste 3 (Tabela 4), a redução do consumo de oxigênio entre NDF e NDT não foi a mais elevada durante os testes respirométricos. A Figura 8 mostra o desempenho entre SOUR e Concentração de Substrato (NH₄Cl), para os dois processos estudados. Observou-se que a diferença aumenta favoravelmente para o processo NDT com o aumento da concentração de Substrato. Porém, para a concentração de 50 mgN-NH₃ L⁻¹, houve economia de 11,5% de oxigênio, para uma concentração Substrato de 800 mgN-NH₃ L⁻¹ foram alcançados cerca de 37% quanto à economia de oxigênio (Figura 8). Tal dado apresenta valor mais elevado do que reportado na literatura (TURK e MAVINIC 1986; YANG e YANG 2011; ZHU et al., 2008; FU e ZHAO, 2015).

A Figura 8 mostra uma curva de tendência logarítmica e indica uma possível estabilidade em concentrações de substrato superiores a 800 mgN-NH₃ L⁻¹. No

entanto, a grande vantagem de operar o processo NDT em comparação ao processo NDF é a eficiência de remoção de N próxima a 80% (Tabela 2 e Figura 5), além de apresentar redução de 36,8% no consumo de carbono para a desnitrificação (Figura 6).

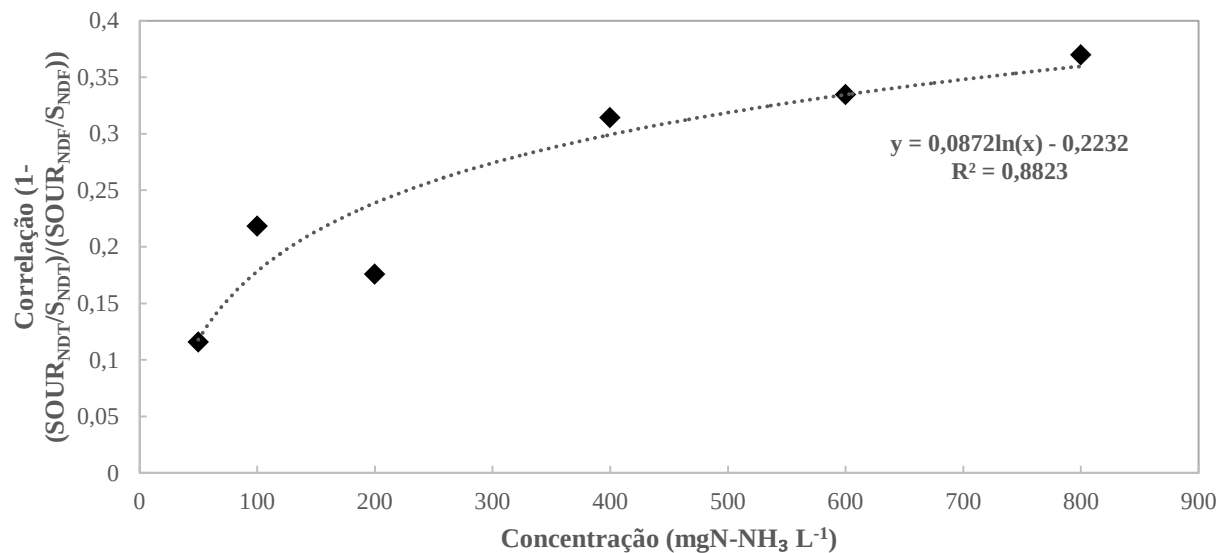


Figura 8 Correlação das Velocidades Específicas de Consumo de Oxigênio (SOUR) e concentração de N-NH₃ entre os processos de nitrificação/desnitrificação (NDT) e nitrificação/desnitrificação (NDF).

CONCLUSÕES

A nitrificação/desnitrificação foi estabelecida com sucesso para remoção de nitrogênio de efluente suinícola ao se utilizar OD na faixa de 0,6-0,7 mgO₂ L⁻¹ e com a relação C/N 1,5, cuja remoção de N atingiu 75%. Com a relação C/N de 0,9, a taxa de remoção de nitrogênio, durante a nitrificação/desnitrificação, atingiu 0,31 kgN m⁻³ d⁻¹, valor 57% superior à taxa obtida para a nitrificação/desnitrificação nas mesmas condições, com redução de consumo de COT de 27%. Os resultados mostram que é possível a aplicação do processo MLE, que opera com baixas concentrações de oxigênio. O reator em estudo foi alimentado com efluentes que apresentavam baixo teor de carbono e elevado teor de nitrogênio, tais como o digestato de processos anaeróbios, e obteve remoção de nitrogênio acima de 86%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHN, Y. H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 8, p. 1709-1721, 2006.
- AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic Control**., Boston, v. 19, n. 6, p. 716-723, 1974.
- ALLEMAN, J. E. Elevated nitrite occurrence in biological wastewater treatment systems. **Water Sci. Technol. Journal**, v. 17, 1984.
- ANTHONISEN, A. C.; LOEHR, R. C.; PRAKASAM, T. B. S.; SRINATH, E. G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. **WPCF Journal**, v. 48, 1976.
- ANTILEO, C.; MEDINA, H.; BORNHARDT, C. et al. Actuators monitoring system for real-time control of nitrification- denitrification via nitrite on long-term operation. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 467-478, 2013.
- ANDREWS, J. F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 10, p. 707-723, 1968.
- APHA, AWWA & WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22nd ed. Washington, D.C: American Public Health Association, 2012.
- CAMPOS, J. L.; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J. M.; MÉNDEZ, R.; LE-MA, J. M. Nitrification at high ammonia loading rates in an activated sludge unit. **Bioresource Technology**, v. 68, p. 141-145, 1999.
- CARRERA, J.; JUBANY, I.; CARVALLO, L. et al. Kinetic models for nitrification inhibition by ammonium and nitrite in a suspended and an immobilised biomass systems. **Process Biochem.**, v. 39, p. 1159-1165, 2004.
- CHAI, L. Y.; ALI, M.; MIN, X. B. et al. Partial nitrification in an air-lift reactor with long-term feeding of increasing ammonium concentrations. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 134-142, 2015.
- CHEN, Y.; LI, B.; YE, L.; PENG, Y. The combined effects of COD/N ratio and nitrate recycling ratio on nitrogen and phosphorus removal in anaerobic/anoxic/aerobic

(A2/O)-biological aerated filter (BAF) systems. **Biochemical Engineering Journal**, v. 93, p. 235-242, 2015.

CIUDAD, G.; RUBILAR, O.; MUÑOZ, P. et al. Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process. **Process Biochem.**, v. 40, n. 5, p. 1715-1719, 2005.

CIUDAD, G.; WERNER, A.; BORNHARDT, C. et al. Differential kinetics of ammonia- and nitrite-oxidizing bacteria: A simple kinetic study based on oxygen affinity and proton release during nitrification. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 1764-1772, 2006.

DE PRÁ, M. C.; KUNZ, A.; BORTOLI, M. et al. Simultaneous removal of TOC and TSS in swine wastewater using the partial nitrification process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 87, p. 1641-1647, 2012.

DE PRÁ, M. C.; KUNZ, A.; BORTOLI, M. et al. Kinetic models for nitrogen inhibition in ANAMMOX and nitrification process on deammonification system at room temperature. **Bioresource Technology**, v. 202, p. 33-41, 2016.

EDWARDS, V. H. The influence of high substrate concentration on microbial kinetics. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 12, p. 679-712, 1970.

GE, S.; WANG, S.; YANG, X.; QIU, S. et al. Detection of nitrifiers and evaluation of partial nitrification for wastewater treatment: A review. **Chemosphere**, v. 140, p. 85-98, 2015.

FU, Z.; ZHAO, J. Impact of quinoline on activity and microbial culture of partial nitrification process, **Bioresource Technology**, v. 197, p. 113-119, 2015.

GE, S.; WANG, S.; YANG, X. et al. Detection of nitrifiers and evaluation of partial nitrification for wastewater treatment: A review. **Chemosphere**, v. 140, p. 85-98, 2015.

GU, S.; WANG, S.; YANG, Q. et al. Startup partial nitrification at low temperature with a real-time control strategy based on blower frequency and pH. **Bioresource Technology**, v. 112, p. 34-41, 2012.

GUISASOLA, A.; JUBANY, I.; BAEZA, J. A. et al. Respirometric estimation of the oxygen affinity constants for biological ammonium and nitrite oxidation. **J. Chem. Technol. and Biotechnol.** v. 80, n. 4, p. 388-396, 2005.

GUJER W. Nitrification and me: a subjective review. **Water Research Journal**, v. 44, p. 11-19, 2010.

GUO, J.; PENG, Y.; YANG, X. et al. Combination process of limited filamentous bulking and nitrogen removal via nitrite for enhancing nitrogen removal and reducing aeration requirements. **Chemosphere Journal**, v. 91, p. 68-75, 2013.

HANAKI, K.; WANTAWIN, C. Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor. **Water Research**, v. 24, n. 3, p.297-302, 1990.

HOU, B.; HAN, H.; JIA, S. Effect of alkalinity on nitrite accumulation in treatment of coal chemical industry wastewater using moving bed biofilm reactor. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, p. 1014-1022, 2014.

HU, X.; XIE, L.; SHIM, H. Biological nutrient removal in a full-scale anoxic/anaerobic/aerobic/pre-anoxic-mbr plant for low C/N ratio municipal wastewater treatment. **Chin. J. Chem. Eng.**, v. 22, n. 4, p. 447-454, 2014.

KINYUA, M. N.; CUNNINGHAM, J.; ERGAS, S. J. Effect of solids retention time on the bioavailability of organic carbon in anaerobically digested swine waste. **Bioresource Technology Journal**, v. 162, p. 14-20, 2014.

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

KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R. L. R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 22, p. 5485-5489, 2009.

KUNZ, A.; MUKHTAR, S. Hydrophobic Membrane Technology for Ammonia Extraction from Wastewaters. **Revista de Eng. Agríc.**, Jaboticabal, v. 36, n. 2, p. 377-386, 2016.

LACKNER, S.; HORN, H. Comparing the performance and operation stability of an SBR and MBBR for single-stage nitrification–anammox treating wastewater with high organic load. **Environ. Technol.**, v. 34, p. 1319-1328, 2013.

LAN, C. J.; KUMAR, M.; WANG, C. C.; LIN, J. G. Development of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in a sequential batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5514-5519, 2011.

LIU, G.; WANG, J. Long-term low DO enriches and shifts nitrifier community in activated sludge. **Environ. Sci. Technol. Journal**, v. 47, p. 5109–5117, 2013.

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

MA, Y.; PENG, Y.; WANG, S. Achieving nitrogen removal via nitrite in a pilot-scale continuous pre-denitrification plant. **Water Res.**, v. 43, n. 3, p. 563-572, 2009.

MENG, J.; LI, J.; ANTWI, P. Nitrogen removal from low COD/TN ratio manure-free piggery wastewater within an upflow microaerobic sludge reactor. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 884-890, 2015.

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

MONOD, J. The Growth of Bacterial Cultures. **Annual Review Microbiol.**, v. 3, p. 371-94, 1949.

MOHAN, T. V. K.; NANCHARAI, Y. V.; VENUGOPALAN, V. P.; SAI, P. M. S. Effect of C/N ratio on denitrification of high-strength nitrate wastewater in anoxic granular sludge sequencing batch reactors. **Ecological Engineering**, v. 91, p. 441-448, 2016.

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

SANTOS, C. E. D.; MOURA, R. B.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. Influence of COD/N ratio and carbon source on nitrogen removal in a structured-bed reactor subjected to recirculation and intermittent aeration (SBRRIA). **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 519-524, 2016.

SZOGI, A. A.; VANOTTI, M. B.; RO, K. S. Methods for Treatment of Animal Manures to Reduce Nutrient Pollution Prior to Soil Application. **Current Pollution Reports**, v.1, n.1, p. 47-56, 2015.

TEISSIER, G. Growth of bacterial populations and the available substrate concentration. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 14, p. 3208-3209, 1942.

TURK, O.; MAVINIC, D. S. Preliminary assessment of a shortcut in nitrogen removal from wastewater. **Can. J. Civ. Eng.**, v. 13, n. 6, p. 600-605, 1986.

VAN HULLE, S. W. H.; VOLCKE, E. I. P.; TERUEL, J. L. et al. Influence of temperature and pH on the kinetics of the Sharon nitrification process. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 82, n. 5, p. 471-480, 2007.

VERSTRAETE, W. E. PHILIPS, S. Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts. **Environmental Pollution Journal**, v. 102, p. 717-726, 1998.

WU, J.; YAN, G.; ZHOU, G.; XU, T. Model predictive control of biological nitrogen removal via partial nitrification at low carbon/nitrogen (C/N) ratio. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1899-1906, 2014.

YANG, H.; ZHANG, Y.; YE, Y. Study on the Dissolved Oxygen (DO) on the Short-cut Nitrification in Sequencing Batch Reactor (SBR). **Advanced Materials Research**, v. 374, p. 1009-1012, 2012.

YANG, Q.; PENG, Y.; LIU, X. et al. Nitrogen removal via nitrite from municipal wastewater at low temperatures using real-time control to optimize nitrifying communities. **Environ. Sci. Technology**, v. 41, p. 8159-8164, 2007.

YANG, S. & YANG, F. Nitrogen removal via short-cut simultaneous nitrification and denitrification in an intermittently aerated moving bed membrane bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 318-323, 2011.

YUAN, X.; GAO, D. Effect of dissolved oxygen on nitrogen removal and process control in aerobic granular sludge reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 1041-1045, 2010.

ZENG, W.; WANG, X. D.; LI, B. X.; et al. Nitrification and denitrifying phosphorus removal via nitrite pathway from domestic wastewater in a continuous MUCT process. **Bioresource Technol.**, v. 143, p. 187-195, 2013.

ZHU, G.; PENG, Y.; LI, B.; et al. Biological Removal of Nitrogen from Wastewater. *Reviews of environmental contamination and Toxicology*. New York. v. 192, p. 159-195, 2008.