

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

**NITRITAÇÃO PARCIAL DE EFLUENTE DE ABATE DE AVES EM REATOR  
EM BATELADA SEQUENCIAL E REATOR DE FLUXO CONTÍNUO**

TATIANE MARTINS DE ASSIS

CASCAVEL – Paraná – Brasil

JULHO - 2013

TATIANE MARTINS DE ASSIS

**NITRITAÇÃO PARCIAL DE EFLUENTE DE ABATE DE AVES EM REATOR  
EM BATELADA SEQUENCIAL E REATOR DE FLUXO CONTÍNUO**

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simone Damasceno Gomes.

Co-orientador: Prof. Dr. Airton Kunz.

CASCADEL – Paraná – Brasil

JULHO - 2013

Tatiane Martins de Assis

**NITRITAÇÃO PARCIAL DE EFLUENTE DE ABATE DE AVES EM REATOR  
EM BATELADA SEQUENCIAL E REATOR DE FLUXO CONTÍNUO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, para aprovação pela seguinte banca examinadora:

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simone Damasceno Gomes

Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas - UNIOESTE

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Juliana Bortoli Mees

Universidade Federal Tecnológica do Paraná - UTFPR

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luciane Sene

Centro de Ciências Médicas e Farmacêuticas - UNIOESTE

CASCADEL – Paraná – Brasil

JULHO – 2013

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**Ficha catalográfica elaborada por Jeanine da Silva Barros CRB-9/1362**

A867n Assis, Tatiane Martins de  
Nitritação parcial de abate de aves em reator em batelada sequencial e reator de fluxo contínuo. / Tatiane Martins de Assis — Cascavel, PR: UNIOESTE, 2013.  
77 f. ; 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Simone Damasceno Gomes  
Co-orientador: Prof. Dr. Airton Kunz  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.  
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Agrícola, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.  
Bibliografia.

1. Deamonificação. 2. Nitrito. 3. ANAMMOX. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.

CDD 21. ed. 628.4

## **BIOGRAFIA**

Nasceu em 20 de novembro de 1984, na cidade de Cuiabá, Mato Grosso, filha de Fátima Villas Boas e Ludgero Martins de Assis. Em 2010, tornou-se Engenheira Agrícola pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Em 2011, tornou-se Engenheira de Segurança do Trabalho pela Faculdade Assis Gurgacz. Em fevereiro de 2011, ingressou no Mestrado em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, na Universidade Estadual do Oeste do Paraná, sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simone Damasceno Gomes.

*“O conhecimento torna a alma jovem  
e diminui a amargura da velhice.  
Colhe, pois, a sabedoria.  
Armazena suavidade para o amanhã”.*

***Leonardo Da Vinci***

Aos meus pais Fátima e Ludgero  
que, em primeiro lugar, me deram a vida,  
amor e incentivo para chegar onde cheguei.

**Dedico.**

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pela força, paciência e espiritualidade ao longo da caminhada.

Agradeço a minha Mãe, Fátima, e a meu irmão, Ludgero, por estarem ao meu lado, ajudando inclusive em coletas e noites de laboratório, e por todo apoio incondicional que me deram.

Agradeço a minha família paterna, meu pai Ludgero, minha mãe-drasta Julia e minhas irmãs Gabrielle e Sophia que, mesmo longe, sempre me incentivaram, lendo as versões da minha qualificação e dissertação. Além de contribuírem como puderam, me acolhendo em sua casa e me mimando com todo amor e carinho, para que eu pudesse descansar e escrever minha dissertação, muito obrigada!

Agradeço a minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simone Damasceno Gomes, pela amizade, pelo carinho, incentivo e por todas as orientações que possibilitaram a execução desta pesquisa.

Da mesma forma, agradeço ao meu co-orientador, Prof. Dr. Ailton Kunz, que mesmo longe, colaborou e muito para execução deste trabalho.

Agradeço aos meus grandes amigos Daiane Vanessa Souza (minha best friend), Ana Lúcia de Lima, Marcos Vinícius Schiliching e Carla Limberger, principalmente pela ajuda com as análises de laboratório e coletas de efluente. Amigos... a minha sensação é de que somos todos mestres, pois sem a ajuda de vocês, essa dissertação não sairia!

Agradeço também aos meus colegas de pós-graduação e a todos os professores do PGEAGRI, pela companhia, horas de estudos juntos e conhecimentos adquiridos.

Quero agradecer e muito ao Edison (Laboratorista do saneamento) por toda ajuda com as análises e ensinamentos. Aprendi muito contigo Edison; fica aqui a minha enorme admiração!

Da mesma forma, quero agradecer à Júlia (estagiária do saneamento) pela amizade, companhia e ajuda com as análises. Ao Euro, que esteve sempre pronto para ajudar, e como ajudou! Aos vigias da UNIOESTE, em especial ao Valdomiro, Sr. João e Sr. Daniel, companheiros das madrugadas em que o meu endereço era o Bloco H da UNIOESTE.

Quero agradecer também ao meu amigo Heliomar, pelos momentos de socorro com a formatação do trabalho, obrigada por sempre me deixar contar com você!

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para alcançar o objetivo de conclusão deste mestrado. Muito obrigada!



# ÍNDICE

LISTA DE TABELAS .....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS .....	ix
RESUMO .....	x
ABSTRACT .....	ixi
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	3
2.1 Objetivo geral .....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3 REVISÃO DE LITERATURA .....	4
3.1 Importância Econômica do setor avícola .....	4
3.2 Efluentes gerados nas indústrias abatedoras de aves .....	4
3.3. Remoção de Nitrogênio .....	5
3.3.1 Nitrificação .....	6
3.4 Remoção biológica de nitrogênio via nitrificação parcial .....	8
3.4.1 Temperatura e Tempo de Detenção Hidráulico .....	10
3.4.2 pH .....	11
3.4.3 Oxigênio Dissolvido .....	12
3.4.4 Alcalinidade .....	13
3.4.5 Amônia Livre e Ácido Nitroso .....	14
3.4.6 Concentração do Substrato .....	15
3.5 Oxidação Anaeróbia de Amônia - ANAMMOX.....	16
3.6 Processo SHARON .....	18
4 MATERIAL E MÉTODOS .....	20
4.1 Local do Experimento.....	20
4.2 Substrato.....	20
4.3 Reator em batelada sequencial .....	21
4.3.1 Configuração do reator .....	21
4.3.2 Inoculação do reator.....	22
4.3.3 Condução do experimento com o reator em batelada sequencial.....	22
4.3.4 Nitrificação parcial.....	23
4.3.5 Cálculo do TDH no reator em batelada sequencial.....	25

4.3.6 Cálculo da idade do lodo no reator em batelada sequencial.....	25
4.4 Reator de fluxo contínuo .....	26
4.4.1 Configuração do reator.....	26
4.4.2 Inoculação do reator.....	27
4.4.3 Condução do experimento com o reator de fluxo contínuo.....	28
4.4.4 Nitritação parcial no reator de fluxo contínuo.....	28
4.4.5 Cálculo da idade do lodo no reator em fluxo contínuo .....	25
4.5 Caracterização do efluente.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1 Reator em Batelada Sequencial.....	31
5.1.1 Período de adaptação do sistema (tempo de ciclo 24 horas) .....	31
5.1.2 Tempo de ciclo de 16 horas - Fase I .....	32
5.1.3 Tempo de ciclo de 06 horas- Fase II .....	35
5.1.4 Tempo de ciclo de 05 horas - Fase III.....	39
5.1.5 Tempo de ciclo de 04 horas - Fase IV.....	41
5.1.5.1 Apresentação dos dados obtidos com tempo de ciclo de 4 horas.....	43
5.1.6 Tempo de ciclo Variável - Fase V .....	46
5.1.6.1 Ensaio para determinação da concentração mínima de Oxigênio Dissolvido para Nitritação Parcial .....	46
5.1.6.2 Apresentação dos dados obtidos com tempo de ciclo variável .....	49
5.2 Resultados da Nitritação parcial no reator em fluxo contínuo .....	52
6. CONCLUSÕES .....	56
7. Considerações finais .....	57
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Crescimento populacional de <i>Nitrosomonas</i> e <i>Nitrobacter</i> .....	10
Tabela 2. Parâmetros avaliados na caracterização da água residuária avícola .....	21
Tabela 3. Combinação das estratégias de inibição de bactérias oxidadoras de nitrito no reator em bateladas sequenciais .....	25
Tabela 4. Cálculo do Tempo de Detenção Hidráulico (TDH).....	26
Tabela 5. Valores de Caracterização do Efluente avícola .....	29
Tabela 6. Resultados das análises do Efluente na Entrada do Reator – TC 24h .....	30
Tabela 7. Análises do Efluente na Entrada e Saída do Reator – TC 16h .....	32
Tabela 8. Resultados das análises do Efluente na Entrada e Saída do Reator – TC de 06h.....	36
Tabela 9. Formas nitrogenadas no reator no tempo de ciclo de 5 horas.....	39
Tabela 10. Valores médios de alcalinidade e pH na entrada e saída do reator RBS – TC 05 horas.....	40
Tabela 11. Condições e resultados da batelada teste de fornecimento parcial de alcalinidade.....	42
Tabela 12. Resultados das formas nitrogenadas do reator em batelada sequencial no tempo de ciclo de 04 horas.....	44
Tabela 13. Condições e resultados da batelada teste de Oxigênio Dissolvido .....	47

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação geral dos processos estudados nos últimos anos em tratamentos de águas e efluentes amoniacais.....	5
Figura 2. Transformação biológica do nitrogênio. ....	6
Figura 3. Efeito da temperatura sobre a taxa de crescimento das bactérias oxidadoras de amônia e nitrito. ....	110
Figura 4. Efeito do pH sobre o equilíbrio entre as formas íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e amônia ( $\text{NH}_3$ ) em meio aquoso.....	11
Figura 5. Efeito do pH sobre a taxa de crescimento de <i>nitrosomonas</i> e <i>nitrobacter</i> .....	12
Figura 6. Regiões de transição e inibição de organismos nitrificantes por amônia livre e ácido nitroso, conforme a variação das suas concentrações e valores de pH.....	14
Figura 7. Diferença de crescimento de <i>Nitrosomonas</i> e <i>Nitrobacter</i> em função da concentração de substrato.....	16
Figura 8. Representação esquemática do anamoxossomo.....	17
Figura 9. Representação esquemática do reator de fluxo contínuo.....	27
Figura 10. Valores de pH na Entrada e Saída do reator no tempo de ciclo de 16 horas .....	33
Figura 11. Comportamento do pH durante um ciclo de 16h .....	34
Figura 12. Valores de pH obtidos na entrada e saída do reator em batelada sequencial – TC 06 horas.....	37
Figura 13. Formas nitrogenadas na saída do reator nos tempos de ciclo de 16 e 06 horas. ....	37
Figura 14. Formas nitrogenadas na saída do reator no tempo de ciclo de 4 horas. ....	45
Figura 15. Nitritação parcial em função do tempo no RBS.....	48
Figura 16. Comportamento da concentração do oxigênio dissolvido em função do tempo no reator RBS. ....	48
Figura 17. Nitritação parcial em função do tempo – TC Variável.....	50
Figura 18. Comportamento do RBS em todos os tempos de ciclos testados. ....	51
Figura 19. Formas nitrogenadas do efluente na entrada e saída do reator de fluxo contínuo.....	53

## LISTA DE ABREVIATURAS

- AT1 – Alcalinidade Total Inicial  
AT2 – Alcalinidade Suplementada  
BOA – Bactérias Oxidadoras de Amônia  
BON – Bactérias Oxidadoras de Nitrito  
DQO – Demanda Química de Oxigênio  
FISH – Hibridização Fluorescente *in situ*  
NAT – Nitrogênio Amoniacal Total  
N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – Nitrogênio Amoniacal  
N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – Nitrito  
N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – Nitrato  
NTK – Nitrogênio Total Kjeldahl  
SSF – Sólidos Suspensos Fixos  
SST – Sólidos Suspensos Totais  
SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

# NITRITAÇÃO PARCIAL DE EFLUENTE DE ABATE DE AVES EM REATOR EM BATELADA SEQUENCIAL E REATOR DE FLUXO CONTÍNUO

## Resumo

As indústrias de abate de aves produzem um efluente nitrogenado, o qual quando lançado em corpos d'água pode ter forte impacto sobre os sistemas naturais. Os sistemas de tratamento convencionais muitas vezes não são capazes de promover a remoção de nutrientes de modo a satisfazer a legislação vigente. Portanto, faz-se necessária a adoção de mecanismos de pós-tratamento para a remoção desses compostos. O presente estudo se propôs a avaliar e comparar o desempenho de dois reatores quanto à nitrificação parcial, sendo um reator em batelada sequencial e um reator de fluxo contínuo, com biomassa em suspensão no tratamento pré-ANAMMOX de efluente de abate de aves. Neste experimento, foram utilizados dois reatores, o primeiro no modelo em batelada sequencial, em que foram testadas como mecanismo de inibição das bactérias oxidadoras de nitrito as reduções de tempos de ciclo de 24, 16, 6, 5 e 4 horas, associando ainda as condições de baixa concentração de oxigênio dissolvido, inibição por amônia livre ou restrição de alcalinidade. A inibição dos organismos oxidantes de nitrito foi alcançada com tempo de ciclo de 4 horas, baixa concentração de oxigênio dissolvido (na faixa de 0,3 a 0,5 mg.L<sup>-1</sup>) e fornecimento de alcalinidade na forma de carbonatos e bicarbonatos para oxidação de 50% da amônia (restrição de alcalinidade). O tempo de 4 horas foi insuficiente para atingir a oxidação de 50% da amônia então partiu-se para os testes de nitrificação parcial em função do tempo e atingiu-se o tempo de ciclo médio de 6,03±0,63h. Assim, deu-se início à operação do reator em fluxo contínuo com as melhores condições do reator em batelada, o qual foi operado com TDH de 6 horas, SSV na inoculação de 2700 mg.L<sup>-1</sup> e vazão de reciclo de 0,015L.h<sup>-1</sup>. No início da retirada de dados, o reator apresentou acúmulo de nitrato e, como estratégia de inibição das bactérias nitrificadoras, houve a redução de SSV para 1500 mg.L<sup>-1</sup>, eficaz para a inibição dos organismos oxidantes de nitrito. Porém, durante os 40 dias de operação do reator de fluxo contínuo, o mesmo não apresentou comportamento estável quanto à obtenção de efluente com relação de 50% nitrogênio amoniacal e 50% nitrito, desejável no afluente pré-ANAMMOX.

**Palavras-chave:** deamonificação, nitrito, ANAMMOX.

## PARTIAL NITRITATION OF WASTEWATER IN POULTRY SLAUGHTER FROM A SEQUENTIAL BATCH REACTOR AND CONTINUOUS FLOW REACTOR

### Abstract

The poultry slaughter industries have been producing an effluent with nitrogen which, when released in watercourses, can have strong impact on natural environments. Mostly, the conventional treatment systems are not able to remove nutrients in the right levels that are demanded by Brazilian legislation. Therefore, it is necessary to adopt post-treatment mechanisms to remove those compounds. Thus, the present study aimed at evaluating and comparing both reactors performance concerning partial nitritation with a sequential batch reactor and a continuous flow one, whose biomass is under suspension at pre-ANAMMOX treatment using poultry slaughter effluent. Two reactors were used in this trial: the first model is in the sequential batch, in which the time reductions in cycle of 24, 16, 6, 5 and 4 hours were tested as a mechanism of nitrite-oxidizing bacteria inhibition. The conditions of low concentration of dissolved oxygen, ammonia inhibition or restriction of free alkalinity were also associated in this process. While, nitrite-oxidizing organisms inhibition was achieved with a 4 hour time cycle, with low dissolved oxygen concentration (0.3 to 0.5 mg.L<sup>-1</sup>) and supplying alkalinity as carbonates and bicarbonates to 50% ammonia oxidation (restriction alkalinity). A four hour time was not enough to achieve 50% oxidation of ammonia. Then, there were partial nitritation tests according to time, consequently such cycle time reached up an average of 6.03 ± 0.63 hours. So, the continuous flow reactor started working with the best batch conditions, which was operated with a 6 hour HRT, SSV in 2700 mg.L<sup>-1</sup> inoculation and 0.015 L.h<sup>-1</sup> recycle flow. When the data removal began, the reactor showed a nitrate accumulation as a strategy to inhibit nitrite-oxidizing bacteria, so, there was a reduction in SSV to 1500 mg.L<sup>-1</sup>, which was effective to inhibit nitrite-oxidizing organisms. But, during the 40 days of operation, the continuous flow reactor did not show stable behavior concerning the effluent attainment as compared to 50% ammoniacal nitrogen and 50% nitrite, available in the pre-ANAMMOX affluent.

**Keywords:** deamination, nitrite, ANAMMOX

## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias alimentícias, em especial os abatedouros de aves, apresentam elevado consumo de água ao longo da cadeia de processamento e armazenamento de carnes, as quais, por sua vez, são ricas em compostos nitrogenados como proteínas, enzimas, aminoácidos e outras substâncias orgânicas do grupo amina.

No interior da indústria de abate de aves, no decorrer do processamento, a ave passa por diversas etapas, desde o abate até a refrigeração, dentre elas estão recolhimento do sangue, remoção de penas, evisceração, lavagem e cortes que, no final da linha produtiva, geram efluente rico em compostos nitrogenados, óleos e graxas, passível de ser tratado por meio biológico.

Nos efluentes, o nitrogênio pode ser encontrado nas formas de nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal total, nitrato e nitrito. A amônia apresenta elevada toxicidade aos organismos aquáticos bem como causa o fenômeno da eutrofização de corpos hídricos, quando disposta em quantidades elevadas. O nitrato pode causar diversos malefícios à saúde humana como a metahemoglobinemia (síndrome do bebê azul) e ainda há a formação potencial de nitrosaminas e nitrosamidas de atividade carcinogênica.

A remoção biológica de nitrogênio pode ocorrer pelo método convencional, a partir dos processos de nitrificação autótrofa em que o nitrogênio amoniacal é convertido a nitrito e, posteriormente, a nitrato, por meio de bactérias oxidadoras de amônia e bactérias oxidadoras de nitrito, seguida pelo processo de desnitrificação heterótrofa, com a conversão do nitrato a nitrito e, subsequentemente, a óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e gás nitrogênio (N<sub>2</sub>).

Recentemente, outro método de oxidação de nitrogênio vem sendo pesquisado, o processo ANAMMOX (do inglês, *anaerobic ammonium oxidation*), o qual refere-se aos microrganismos de um segmento do ciclo do nitrogênio, que conseguem oxidar o íon amônio a partir de microrganismos específicos do filo *Planctomycetes*, diretamente a nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>), utilizando nitrito como acceptor final de elétrons e carbono inorgânico como fonte de crescimento celular.

Os microrganismos ANAMMOX possuem taxa de crescimento bastante lenta, portanto, o processo torna-se muito sensível. Além da taxa de crescimento, outros fatores podem afetar diretamente o processo, dentre eles, pH, temperatura e principalmente a concentração de substrato, visto que o mesmo deve conter uma relação de 1 mol de nitrogênio amoniacal para 1,02 mol de nitrito.



Portanto, para que o processo ANAMMOX seja bem sucedido, faz-se necessária a preparação do efluente, de forma que ocorra a nitrificação parcial ao invés do processo de nitrificação completa. Nitrificação parcial consiste, então, na inibição das atividades do grupo de bactérias do gênero *Nitrobacter*, que promovem a oxidação de nitrito bem como favorecem a atividade das bactérias do gênero *Nitrosomonas*, que realizam a oxidação da amônia.

Como a nitrificação parcial ocorre devido à inibição de bactérias oxidadoras de nitrito, vários fatores exercem influência direta no processo. O pH deve ser mantido alcalino e a taxa de oxigênio dissolvido deve ser minimizada, já que as bactérias que oxidam nitrito a nitrato necessitam de uma taxa de oxigênio superior à taxa requerida pelas bactérias que oxidam a amônia. A temperatura deve ser mantida igual ou superior a 35 °C e o tempo de detenção hidráulica deve ser controlado, de forma a não ser superior ao tempo de geração das bactérias do gênero *nitrobacter*.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a partida, operação e estabelecimento do processo de nitrificação parcial em dois reatores: o primeiro operado em batelada sequencial e o segundo é um reator em fluxo contínuo, cujo substrato era efluente abatedouro de aves, visando à obtenção de um efluente adequado a um sistema com atividade ANAMMOX.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar e comparar o desempenho de dois reatores quanto à nitrificação parcial, sendo um reator em batelada sequencial (RBS) e outro reator de fluxo contínuo, com biomassa em suspensão no tratamento pré-ANAMMOX de efluente de abate de aves.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Inibir a atividade das bactérias oxidadoras de nitrito nos dois modelos de reator;
- Estabelecer o processo de nitrificação parcial;
- Definir as condições para atingir a nitrificação parcial no modelo de fluxo intermitente;
- Definir as condições para atingir a nitrificação parcial no modelo de fluxo contínuo;
- Comparar as formas de alimentação na promoção da nitrificação parcial de efluente de abate aves.

### **3 REVISÃO DE LITERATURA**

#### **3.1 Importância econômica do setor avícola**

Segundo a UBABEF – União Brasileira de Avicultura e União Brasileira Exportadora de Frango (2012), no Brasil, a avicultura emprega mais de 4,5 milhões de pessoas, direta e indiretamente, e responde por quase 1,5% do Produto Interno Bruto (PIB) nacional. O setor é representado por dezenas de milhares de produtores integrados, centenas de empresas beneficiadoras e dezenas de empresas exportadoras. A importância social da avicultura no Brasil é marcada também pela presença maciça no interior do País, principalmente nos Estados do Sul e Sudeste. Em muitas cidades, a produção de frangos é a principal atividade econômica.

A produção de frango apresentou redução de 3,17% em 2012, pois passou de 13,05 milhões de toneladas, em 2011, para 12,64 milhões de toneladas no último ano. É a primeira queda na produção desde o ano 2000, já que nos anos anteriores (até 2011) foi registrado apenas crescimento do setor. A queda na produção é resultado do aumento dos preços do milho e da soja, que impactaram nos custos, além da falta de crédito para avicultores e conseqüentemente dificultou o funcionamento das indústrias. Do total produzido no ano passado, 69% foram para o mercado interno e o restante (31%) foi destinado para exportação (UBABEF, 2012).

Ainda segundo a UBABEF (2012), o Brasil é hoje o terceiro maior produtor mundial, abaixo apenas dos Estados Unidos e da China, com 16,75 e 13,20 milhões de toneladas produzidas de carne de frango, respectivamente.

#### **3.2 Efluente gerado nas indústrias abatedoras de aves**

Durante o processamento de carnes, a água é utilizada na lavagem das carcaças, remoção de pelos e penas, evisceração, limpeza e sanitização dos equipamentos e utensílios do processo e, ainda, no resfriamento de equipamentos tais como bombas e compressores. Em geral, ocorre uma etapa de operação de 8 a 10 horas dentro da indústria a qual é seguida de 6 a 8 horas de limpeza a fim de que se cumpram as exigências dos órgãos fiscalizadores, para a completa limpeza e sanitização dos equipamentos (TEIXEIRA, 2006).

De acordo com Vilas Boas (2001), para o abate e o processamento de uma ave são necessários de 25 a 30 litros de água, os quais geram águas residuais contendo compostos nitrogenados que, representam riscos potenciais de poluição.

Os efluentes gerados pelos frigoríficos e abatedouros de aves têm elevado teor de proteína, portanto, responsáveis pela elevada concentração de nutrientes. Apresentam elevada concentração de DBO, cuja variação está entre 800 a 32.000 mg.L<sup>-1</sup>. Contam ainda com a presença de óleos e graxas, gorduras, alta concentração de sólidos suspensos, sólidos grosseiros e microrganismos patogênicos.

Mees (2010), ao pesquisar sobre a remoção de nitrogênio em reator em batelada sequencial, utilizando como substrato o efluente de abatedouro de aves, encontrou, na caracterização, teores de nitrogênio amoniacal de 135,12±4,07 mg.L<sup>-1</sup>, NTK 143±6,05 mg.L<sup>-1</sup>, Nitrito 3,17±0,90 mg.L<sup>-1</sup> e Nitrato 8,08±1,76 mg.L<sup>-1</sup>, Lopes (2011), em estudo semelhante, encontrou concentrações de 81,90±11,90 para nitrogênio amoniacal, 111,10±9,50 para NTK, 3,0±1,50 de nitrito e 3,6±0,00 para nitrato. O ponto de coleta dos dois experimentos foi na saída da lagoa anaeróbia de um sistema de tratamento industrial.

### 3.3 Remoção de Nitrogênio

Na Figura 1 encontram-se as possíveis formas de remoção de nitrogênio, seja por processos químicos ou biológicos.

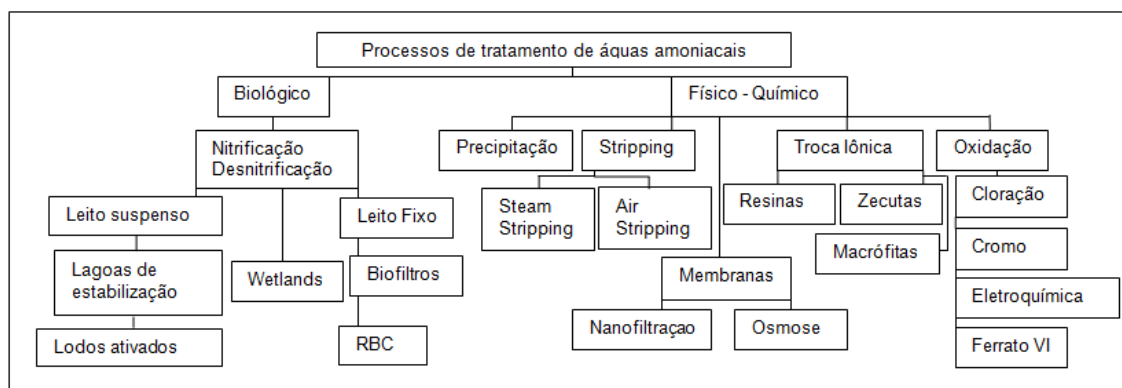


Figura 1. Classificação geral dos processos estudados nos últimos anos em tratamento de águas efluentes amoniacais. Fonte: Brites (2008), adaptado de Costa (2003).

O nitrogênio está presente em várias formas e estados de oxidação, sendo as formas de maior relevância o nitrogênio orgânico, o nitrogênio amoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e ainda óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) (CERVANTES et al., 2009).

Em geral, os processos físico-químicos são utilizados no pré-tratamento para remoção de elevadas cargas de nitrogênio amoniacal e no pós-tratamento para remoção de compostos recalcitrantes (KURNIAWAN et al., 2006).

Devido a sua eficácia, o *stripping* ou arraste da amônia, meio físico, é o tratamento mais extensamente empregado para a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário com maior viabilidade econômica, quando comparado às tecnologias com membrana como a osmose reversa. Entretanto, a principal desvantagem desse processo é a liberação direta na atmosfera do gás  $\text{NH}_3$  (BRITES, 2008; VIANCELLY et al., 2013).

A remoção biológica de nitrogênio geralmente é realizada pela combinação dos processos de amonificação/assimilação, nitrificação autotrófica e desnitrificação heterotrófica, conforme Figura 2 que ilustra o ciclo do nitrogênio.

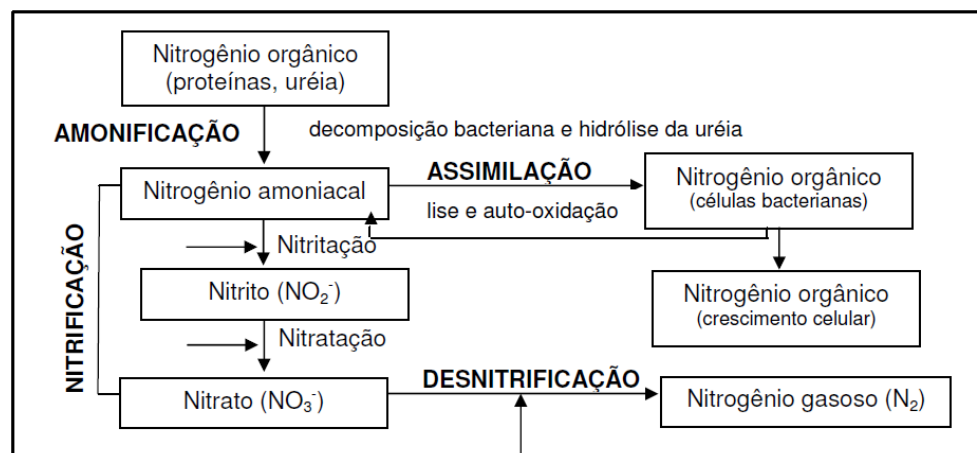
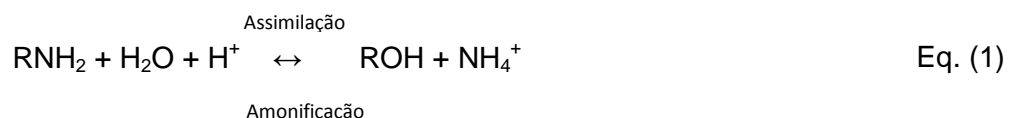


Figura 2. Transformação biológica do nitrogênio.  
Fonte: Dallago (2009) adaptado de Sedlak (1991).

O N-orgânico (nitrogênio orgânico) é transformado em NAT ( $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ ) através da atividade endógena dos microrganismos, em que estão envolvidas reações bioquímicas catalisadas por enzimas. Esse processo é denominado amonificação (Equação (1)) devido à formação de amônia como produto da reação. Observa-se pela reação que, além da formação de amônia, a amonificação também produz hidroxila (OH). Isso pode ajudar no processo de nitrificação visto que a próxima etapa tende a consumir alcalinidade e reduzir o pH (SILVA FILHO, 2009).



### 3.3.1 Nitrificação

Na nitrificação, a amônia é oxidada a nitrito, através da nitritaço, principalmente pelas bactérias dos gêneros *Nitrosomonas* e *Nitrosococcus* em meio

aquoso, porém para as bactérias do gênero *Nitrosobus*, esse processo ocorre no solo. O nitrito formado é então oxidado a nitrato, pela nitratação, processo realizado por bactérias dos gêneros *Nitrobacter*, *Nitrocystis*, *Nitrospina*, *Nitrococcus* e *Nitrospira* (MADIGAN et al., 2010).

A nitrificação é um processo autotrófico, ou seja, os organismos utilizam dióxido de carbono (carbono inorgânico) para a síntese celular. Assim, o rendimento por unidade de substrato metabolizado é inferior ao rendimento celular dos processos heterotróficos (TEIXEIRA, 2006; DALLAGO, et al. 2012).

A reação de nitrificação é realizada em duas etapas: a primeira ocorre no interior da membrana citoplasmática onde a amônia é oxidada a hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), por meio da ação da enzima amônia mono-oxigenase, cujos requisitos são oxigênio molecular e energia para promover a reação; na segunda etapa, a hidroxilamina é transportada para o periplasma e convertida a nitrito, por meio da ação da enzima hidroxilamina oxidoreductase, a fim de liberar dois pares de elétrons. Um par é utilizado na primeira etapa de oxidação da amônia, enquanto o segundo é utilizado para a produção de energia e redução do oxigênio molecular em água (HAGOPIAN E RILLEY, 1998; COLLIVER E STEPHENSON, 2000):

As equações 2, 3, 4, 5 e 6 demonstram as reações da nitrificação.

Nitroso-bactéria:



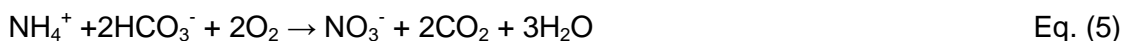
Nitrobactéria



Nitrificação completa



Reação em que acontece a adição de alcalinidade:



Reação de assimilação (incorporação da biomassa)



Vários fatores são limitantes na eficácia da nitrificação, tais como, temperatura, alcalinidade do meio, pH, relação carbono/nitrogênio, carbono inorgânico, oxigênio dissolvido e amônia livre.

As condições ideais para bactérias nitrificantes são valores de temperatura entre 28 e 36 °C (HENZE et al., 2001), haja vista a temperatura exercer forte influência na velocidade da nitrificação e alterar a conformação estrutural das enzimas. Em baixas temperaturas, a velocidade da reação fica prejudicada. O pH deve ser controlado devido à ação inibidora dos íons hidrogênio [ $\text{H}^+$ ] e hidroxila [ $\text{OH}^-$ ] na

velocidade de crescimento dos microrganismos. Henze et al. (2001) relatam que o pH ótimo para oxidação do N-amoniaco a nitrito se encontra entre 7 e 8.

A amônia livre pode ser encontrada nas formas não ionizada ( $\text{NH}_3$ ) e de íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ). A distribuição das formas ionizada e não ionizada em solução depende do pH. Todavia, quanto mais próxima da neutralidade, a amônia apresenta-se principalmente na forma ionizada (METCALF & EDDY, 2003).

Segundo Ferreira (2002), a concentração de oxigênio dissolvido (OD) tem influência direta sobre a taxa de nitrificação. Taxas ótimas podem ser obtidas com níveis de OD na ordem de  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ , desde que exista população de bactérias nitrificantes bem adaptada. Estudos realizados por Andrade et al (2010), os quais testaram variações nas concentrações de OD, no tratamento de efluente de abatedouro de peixe com vazões de ar de 6 e  $3 \text{ L.min}^{-1}$ , para um volume útil de reator de 2,5L, indicaram que a diminuição da vazão de ar influenciou, significativamente, na formação de nitrato.

A relação Carbono/Nitrogênio também influencia a velocidade da nitrificação, cujos valores recomendados são inferiores a 3 (METCALF & EDDY, 2003). Elevados valores de relação Carbono/Nitrogênio favorecem o desenvolvimento de bactérias heterotróficas em detrimento das nitrificantes autotróficas, devido à menor velocidade de crescimento das nitrificantes.

A alcalinidade de um líquido, que é uma medida da capacidade de neutralizar ácidos, expressa pela quantidade de íons bicarbonato e carbonato presentes no meio, também influencia a oxidação biológica do íon amônio a nitrato. Na estequiometria, nota-se que 1 mol de  $\text{H}^+$  é produzido por 1 mol de íon amônio oxidado e que, segundo Metcalf & Eddy (2003), a produção de 1 mol de  $\text{H}^+$  é equivalente ao consumo de 1 mol de alcalinidade ou 50g de  $\text{CaCO}_3$ , sendo necessários aproximadamente 7,14 g de  $\text{CaCO}_3$  por g de nitrogênio amoniaco oxidado a nitrito. Uma vez consumida a alcalinidade, o pH é acidificado, assim, a nitrificação é prejudicada.

### **3.4 Remoção biológica de nitrogênio via nitrificação parcial**

A maneira mais utilizada para tratamento de efluentes nitrogenados é a adoção da imitação da cadeia natural do nitrogênio, sendo realizadas tanto a amonificação como a nitrificação seguida de desnitrificação. Porém, existem outras vias de remoção biológica de nitrogênio que podem colaborar com a redução de custos do processo (CASTRO DANIEL, 2009).

Os organismos nitrificantes são quimiolitotróficos e não se conhecem outros organismos com essa característica e que possa realizar a oxidação de amônia a nitrato. Assim, na natureza, a nitrificação é resultante da ação sequencial de dois grupos distintos de organismos: as bactérias que oxidam amônia, algumas vezes denominadas nitritantes e as bactérias que oxidam nitrito, verdadeiras produtoras de nitrato (MADIGAN et al., 2010).

As condições operacionais dos reatores que promovem a remoção de nitrogênio podem ser modificadas de forma a suprimir etapas, conversões a formas nitrogenadas desnecessárias, para atender ao objetivo geral do sistema. Deste modo, a nitrificação parcial tem por objetivo suprimir a ação de organismos oxidadores de nitrito, inibir a formação de nitrato nos reatores, deixar o efluente adequado à realização de desnitrificação autótrofa ou ainda o encaminhar tal efluente para reatores com organismos anaeróbios oxidadores de amônia (ANAMMOX) (CASTRO DANIEL, 2009).

Para alcançar a nitrificação parcial, é necessário reduzir a atividade de bactérias oxidantes de nitrito (BON), mas não a atividade de bactérias oxidantes de amônia (BOA). Assim, conhecer as diferenças fisiológicas entre BOA e BON é de fundamental importância para se chegar à eliminação da atividade de BOM, a partir do sistema de nitrificação (PRÁ et. at., 2012).

Uma das diferenças fisiológicas é o tempo de duplicação, conforme Gerardi (2002), o autor explica que o tamanho da população de *Nitrosomonas* é maior do que a de *Nitrobacter* nos sistemas de tratamento, isso porque *Nitrosomonas* obtêm mais energia a partir da oxidação de íons amônio e as *Nitrobacter* obtêm mais energia a partir da oxidação de íons nitrito. Por conseguinte, as *Nitrosomonas* têm menor tempo de geração e são capazes de aumentar rapidamente em número, quando comparadas às *Nitrobacter* (Tabela 1). A diferença no crescimento da população das bactérias é, em parte, responsável tanto pelo acúmulo de íons de nitrito diante de condições desfavoráveis de nitrificação completa, como pelas condições de temperatura baixa, baixo nível de oxigênio dissolvido, condições de *start-up*, toxicidade e descarga lenta de DBO solúvel (GERARDI, 2002).



Tabela 1 – Crescimento populacional de *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*

Horas	<i>Nitrosomonas</i>		<i>Nitrobacter</i>	
	Divisões	Bactérias	Divisões	Bactérias
0	0	1	0	1
8	1	2	0	1
16	2	4	1	2
24	3	8	2	4
32	4	16	2	4
40	5	32	3	8
48	6	64	4	16
56	7	128	4	16
64	8	256	5	32
72	9	512	6	64

Fonte: Girardi (2002)

### 3.4.1 Temperatura e Tempo de Detenção Hidráulico

As condições ideais de temperatura que favorecem a atividade das bactérias oxidantes de amônia estão acima de 25 °C, cuja faixa ótima está entre 35 e 40 °C, pois quando as bactérias oxidadoras de amônia são submetidas às baixas temperaturas, as mesmas são prejudicadas, devido à baixa velocidade de crescimento (Figura 3).

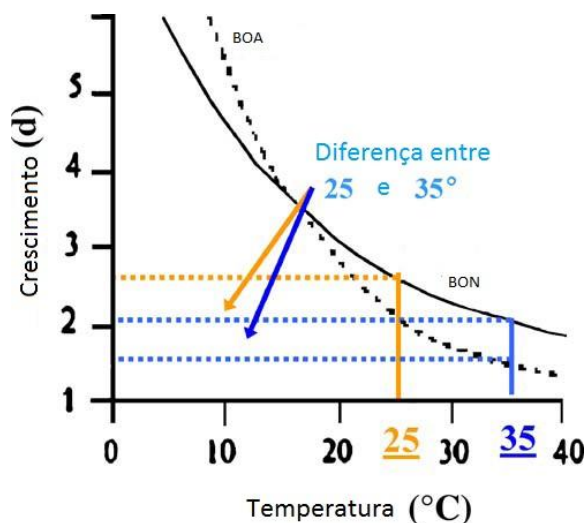


Figura 3. Efeito da temperatura sobre a taxa de crescimento das bactérias oxidadoras de amônia e nitrito.

Fonte: (ZHU, 2008)

Hunik et al.(1993) verificaram que bactérias oxidadoras de amônia crescem mais rapidamente do que as bactérias oxidadoras de nitrito, quando submetidas a temperaturas superiores a 15 °C e com pH entre 7 e 8. Portanto, para a produção de nitrito, é fundamental um controle rigoroso que combine a temperatura de operação, o tempo de retenção celular e o pH.

Em reatores de fluxo contínuo, o TDH deve também ser um fator estudado, pois como o objetivo em sistemas de nitrificação parcial é a inibição de bactérias oxidadoras de nitrito, o TDH deve ser menor do que o tempo de crescimento das bactérias oxidadoras de nitrito (SCHMIDELL et al., 2007).

### 3.4.2 pH

O pH ideal para a nitrificação parcial compreende a faixa entre 7 e 8, pois como observa-se na Figura 4, o mesmo determina a formação da amônia livre no efluente e quando em elevadas taxas, a amônia livre torna-se um inibidor de nitrificação, logo, a nitrificação parcial também é prejudicada com a formação desse composto (VAN DE GRAAF et al, 1997; ZHU et al, 2008).

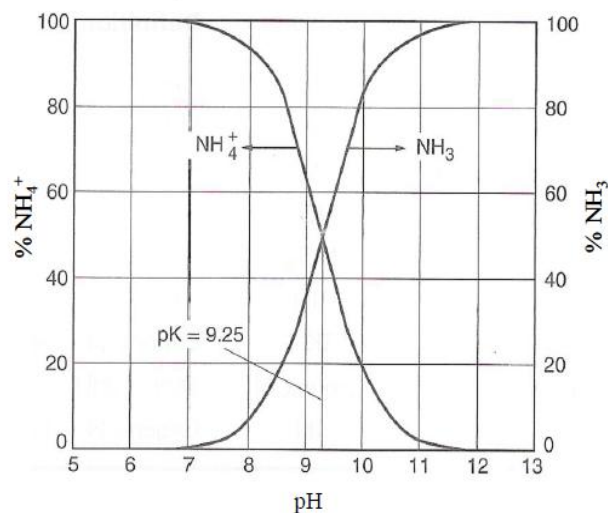


Figura 4. Efeito do pH sobre o equilíbrio entre as formas íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e amônia ( $\text{NH}_3$ ) em meio aquoso. Fonte: (METCALF; EDDY, 2003).

Prá et al. (2012) afirmam que quando as bactérias oxidantes de nitrito são submetidas a condições de pH elevadas, apresentam taxa de crescimento menor do que as bactérias oxidantes de amônia. Tal dado auxilia na remoção dos microrganismos que oxidam nitrito para fora dos reatores por meio físico, quando operados no modelo contínuo. Derks (2007) verificou o mesmo comportamento quando avaliou a influência no pH sobre a taxa de crescimento dos organismos nitrificantes (Figura 5).

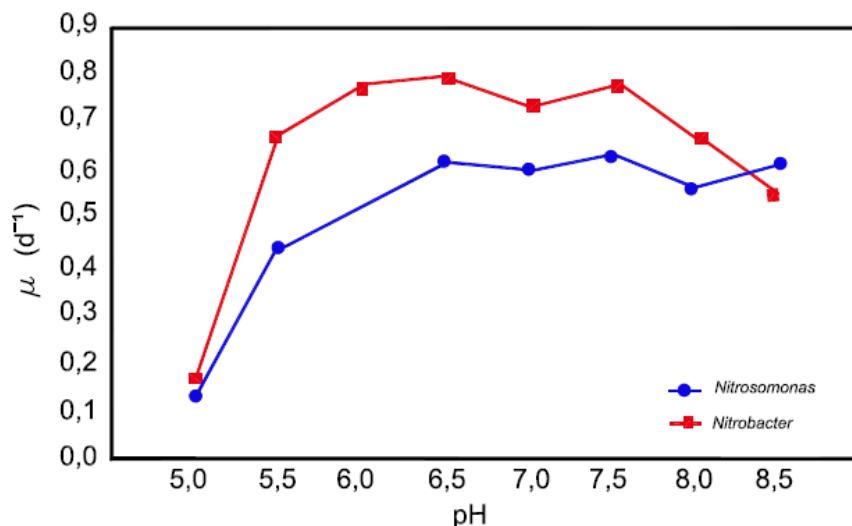


Figura 5. Efeito do pH sobre a taxa de crescimento de *nitrosomonas* e *nitrobacter*.  
Fonte: (Derks, 2007).

### 3.4.3 Oxigênio Dissolvido

De acordo com Metcalf & Eddy (2003), o teor de oxigênio dissolvido no meio afeta a velocidade específica de crescimento dos organismos nitrificantes, o qual não deverá ser inferior a 2 mg.L<sup>-1</sup>. O modelo proposto pelos autores para este efeito é expresso na Equação 7.

$$\mu' = [\mu_n \cdot DO / (K_{O_2} + DO)] \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde:

DO: teor de oxigênio dissolvido no meio (mg.L<sup>-1</sup>);

$\mu'_n$ : velocidade específica máxima de nitrificação (d<sup>-1</sup>);

$\mu_n$ : velocidade específica de nitrificação para a concentração de oxigênio dissolvido DO (d<sup>-1</sup>);

$K_{O_2}$ : constante de oxigênio dissolvido de 1,3 (Metcalf & Eddy, 2003).

O valor de OD para o qual a nitrificação é limitada pode ser de 0,5 a 2,5 mg.L<sup>-1</sup> tanto em sistemas de crescimento de lodo suspenso como em sistemas de leito fixo. Pode-se ainda concluir que a taxa de crescimento das bactérias nitrificantes não está limitada em níveis de OD acima de 1,0 mg.L<sup>-1</sup>, mas, na prática, é requerido um OD maior do que 2,0 mg.L<sup>-1</sup> (FERREIRA, 2002, DERKS, 2007).

Em sistemas exclusivamente nitrificantes operados com baixa concentração de OD ( $\sim 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) ocorre acumulação de nitrito, pois há um aumento da velocidade de crescimento das *Nitrosomonas*. Portanto, há a indicação de que as *Nitrobacter* são mais sensíveis às baixas concentrações de OD (CALLADO; FORESTI, 2001).

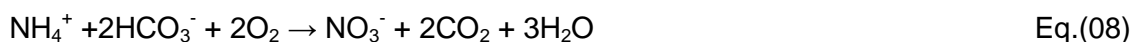
O oxigênio dissolvido é, portanto, o agente de maior controle na taxa de conversão de amônia a nitrito, pois ele é o aceptor final de elétrons na estequiometria da reação de nitrificação. Conseqüentemente, com menores taxas de oxigênio dissolvido, pode-se chegar à conversão de 50% de nitrogênio amoniacal e 50% de nitrito, ideal para o processo ANAMMOX (ZHU et al, 2008).

### 3.4.4 Alcalinidade

Durante a nitrificação (etapas de nitrificação e nitratação), são gerados íons  $\text{H}^+$ , ou seja, há um consumo de alcalinidade na proporção de  $7,14 \text{ mgCaCO}_3/\text{mgN-NH}_4$ , de forma que pode levar a uma diminuição do pH para valores que limitam a nitrificação. Vários autores relatam tais valores na faixa entre 5,5 e 6,5 (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999; BRESSAN et al, 2011, DALLAGO et al, 2012).

A alcalinidade pode ser fornecida por fontes externas ou ser obtida pela combinação da nitrificação com outros processos biológicos, como a amonificação e a desnitrificação, os quais fornecem alcalinidade ao meio (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999). O bicarbonato de sódio pode ser utilizado como agente alcalinizante, assim, no caso de sua utilização, a proporção é de  $0,61 \text{ mg de NaHCO}_3$  por  $\text{mg de N-NH}_4^+$  oxidado (Jang et al., 2004).

Segundo Metcalf & Eddy (2003), a reação que acontece com adição de alcalinidade está descrita na Equação 08.



A reação de assimilação (incorporação da biomassa) é descrita pela Equação 09.



Conforme verifica-se na Equação 09, a reação de incorporação de alcalinidade pela biomassa, acaba liberando no sistema oxigênio dissolvido, portanto o cuidado com adição de alcalinidade é um fator de suma importância em sistemas nitrificantes,

pois para a formação do nitrato, uma vez que o nitrito esteja presente no sistema, é necessário apenas 1 mol de  $O_2$  e o processo ocorre de forma rápida.

### 3.4.5 Amônia Livre e Ácido Nitroso

A amônia livre e o ácido nitroso são formas nitrogenadas e conhecidas como inibidores da nitrificação. Porém, quando em determinados valores de concentração, podem auxiliar no processo de nitrificação parcial.

Os organismos oxidantes de nitrito são mais sensíveis às concentrações de amônia livre que os organismos oxidantes de N-amoniaco. A inibição de *Nitrobacter* pode ocorrer em concentrações a partir de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  de amônia livre, logo, pode levar ao acúmulo de nitrito (ANTHONISEN et al., 1976).

Esta diferença de sensibilidade entre esses organismos tem sido usada para inibir a segunda etapa do processo de nitrificação, quando se busca a remoção de nitrogênio via nitrito (CASTRO DANIEL, 2009).

Embora vários autores como Henze et al (2001) indiquem a faixa ótima de pH para a nitrificação completa, entre 7 e 9, ANTHONISEN et al (1976) demonstram que mesmo com valores de pH próximos da neutralidade, dependendo da concentração de amônia e nitrito no meio, pode existir inibição das bactérias oxidantes de amônia ou nitrito, pela presença de amônia livre ou ácido nitroso em excesso (Figura 6).

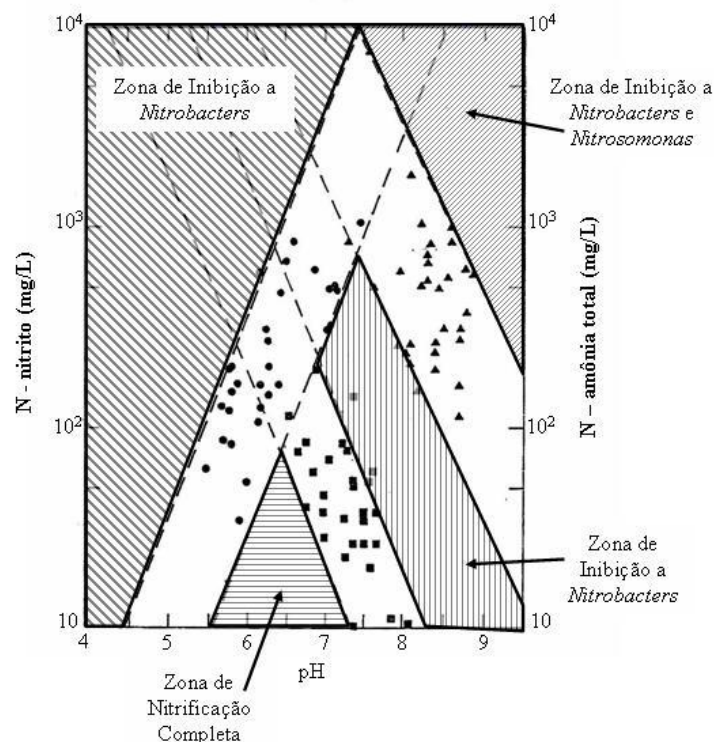


Figura 6 - Regiões de transição e inibição de organismos nitrificantes por amônia livre e ácido nitroso, conforme a variação das suas concentrações e valores de pH.

Fonte: SCHIERHOLT NETO, (2007) adaptado de ANTHONISEN et al., (1976).

SUN et al. (2010), ao estudarem a remoção de nitrogênio através da via nitrito em reator RBS, conseguiram a partir dos efeitos sinérgicos de inibição da amônia livre, com controle em função do tempo, a inibição total da atividade das bactérias oxidadoras de nitrito. Esta nova metodologia usa parâmetros de controle como o ponto de indicação de nitrificação. Pelo método FISH, observou-se que as bactérias nitrificantes dominantes foram oxidantes de amônia (*Proteobacteria*). As constantes de Monod ( $K_s$  e  $k$ ) de redução de nitrito foram obtidas com  $15,8 \text{ mg.L}^{-1}$ , e  $0,44 \text{ g de N.SSV.d}^{-1}$ , respectivamente.

Segundo Anthonisen et al. (1976), a concentração de amônia livre, em função do pH, temperatura e da concentração de N-amoniaco, é dada pela equação (10).

$$\text{Amonia livre (mg/L)} = \frac{17}{14} \times \frac{N - \text{amoniaco (mg/l)} \times 10^{pH}}{e^{(6.344/273+0C)} + 10^{pH}} \quad \text{Eq. (10)}$$

Para Nitrosomonas, a concentração inicial de amônia livre que promove a inibição pode estar no intervalo de 10 a  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  (ANTHONISEN et al., 1976) ou acima de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ , segundo Ford e Churchwell (1980).

O pH também é responsável por regular o equilíbrio entre o nitrito e o ácido nitroso. O ácido nitroso, segundo ZHU et al (2008), pode ser calculado pela equação 11.

$$\text{HNO}_2 = 100 / (1 + [K_b] / 10^{-pH}) \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde  $K_b$  = é a constante de ionização do ácido nitroso.

O ácido pode influenciar a inibição de bactérias oxidantes de nitrito em concentrações a partir de  $0,2 \text{ mg N-HNO}_2/\text{L}$ . (ANTHONISEN et al., 1976).

### 3.4.6 Concentração do Substrato

Segundo Zeng et al. (2006), os organismos oxidantes de amônia são subdivididos em dois grupos, com velocidades diferentes de crescimento, um com crescimento lento e outro com crescimento de padrão rápido. O grupo de crescimento rápido tem maior afinidade com o substrato amoniaco (baixo coeficiente de saturação para amônia) e, assim, pode crescer sob a condição de baixa concentração do substrato, com a maior taxa de crescimento específico.

Ao contrário, o outro grupo de bactérias tem maior afinidade pelo substrato e pode crescer somente sob a condição de elevada concentração do substrato. As curvas de taxas de crescimento dos dois tipos de bactérias oxidantes de amônia, em função da concentração, são apresentadas na Figura 7. Essa diferença de afinidade pode influenciar na manutenção do processo de nitrificação parcial (ZHU et al., 2008).

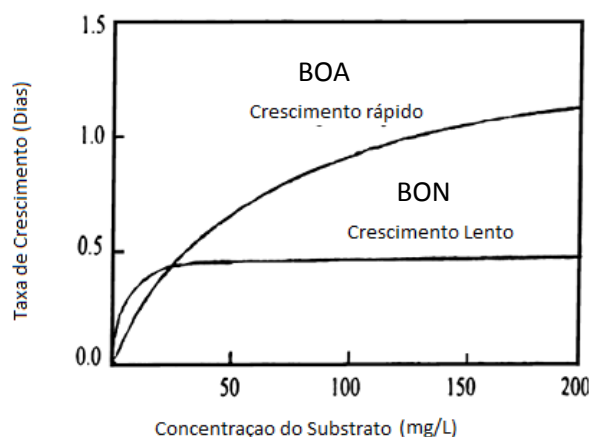
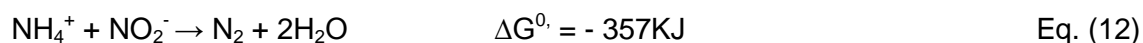


Figura 7 – Diferença de crescimento de Nitrosomonas e Nitrobacter em função da concentração de substrato. Fonte: ZHU et al., (2008).

### 3.5 Oxidação Anaeróbia de Amônia - ANAMMOX

Embora as bactérias nitrificantes clássicas sejam aeróbias estritas, a amônia pode também ser oxidada sob condições anaeróbias. Em 1995, foi descoberta a existência de um novo segmento do ciclo do nitrogênio, conhecido como oxidação anaeróbia de amônia (MULDER et al., 1995). Esse processo, também conhecido como ANAMMOX (do inglês *anaerobic ammonium oxidation*) significa oxidação anaeróbia de amônia e é exergônico, catalisado por um grupo incomum de bactérias anaeróbias obrigatórias (MADIGAN et al, 2010).

No processo ANAMMOX, o íon amônio é oxidado quando se utiliza o nitrito como acceptor de elétrons e é produzido nitrogênio gasoso, conforme a Equação 12.



O primeiro organismo ANAMMOX descoberto, *Brocadia anammoxidans* é membro do filo *planctomycetes* de Bactérias. *Planctomycetes* são bactérias incomuns, desprovidas de peptidoglicano, as quais exibem compartimentos envoltos por membranas no interior da célula. Em células de *B. anammoxidans*, um desses

compartimentos consiste no anamoxossomo, ou seja, a estrutura onde ocorre a reação ANAMMOX. A estrutura do anamoxossomo é ilustrada na Figura 8.

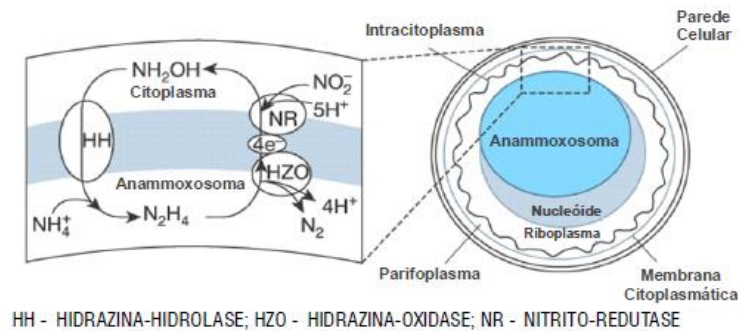
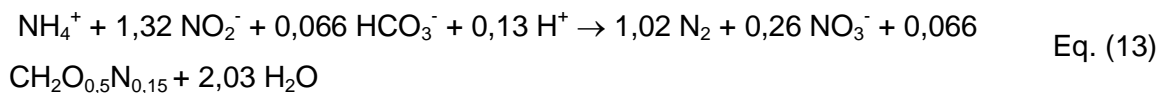


Figura 8 – Representação esquemática do anamoxossomo.  
Fonte: SCHERREN, et al. (2011), adaptada de Kuypers et al. (2003).

A estequiometria global do processo ANAMMOX pode ser descrita de acordo com a equação 13 (VAN DE GRAAF et al., 1997; VAN DONGEN, et al., 2001):



Em pesquisa realizada por Viancelli et al. (2013), com o objetivo de descrever a comunidade bacteriana reator anaeróbio com atividade anammox, inoculado com a lodo de um tanque anaeróbio de um sistema de tratamento de dejetos suínos. Durante o tempo de funcionamento do reator (500 dias), a comunidade bacteriana foi alterada de forma significativa, o aumento da eficiência de remoção de nitrogênio, atingindo após os 500 dias, foi de 94%. As bactérias identificadas principalmente foram *Candidatus Jettenia asiatica* (97%) e *Janthinobacterium* (99%) com 100% de semelhança com *Candidatus Anammoxoglobus propionicus*, *Planctomycete* KSU-1 e com um *Pseudomonas sp.* (99%).

Ainda sobre a pesquisa de Viancelli et al. (2013), o reator apresentou taxa máxima de remoção de nitrogênio de  $\text{d}^{-1}$  (entre os dias 400-500 de operação), e ainda identificou-se uma bactéria anamox que recebeu o nome de *Brasilis Concordienses*. O valor obtido representou 94% de remoção de nitrogênio, valor relativamente alto quando comparado ao processo tradicional nitrificação / desnitrificação, que removeu cerca de  $300 \text{mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ . Tal experimento atingiu quase duas vezes mais do que a remoção dos reatores em batelada sequenciais e gás-lift com a atividade Anammox ( $1070 \text{mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ) encontradas por Dapena-Mora et al., (2004).

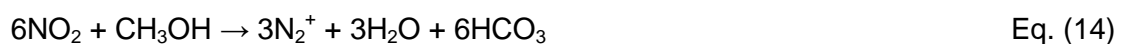


### 3.6 Processo SHARON

As principais maneiras estudadas de remoção de nitrogênio via nitrito relacionam o processo conhecido como SHARON, do inglês *Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite*, o qual destina-se à remoção de nitrogênio de efluentes com alto teor de N-amoniaco. O processo consiste na inibição dos organismos oxidantes de nitrito por controle de temperatura, pH, que por sua vez controla amônia livre, e oxigênio dissolvido, bem como impede a completa nitrificação, com a interrupção do processo após a oxidação de Nitrogênio Amoniaco e antes da formação do nitrato. Desse modo, o substrato inicial da desnitrificação é o nitrogênio na forma de nitrito. Tal fato dispensa a primeira fase da desnitrificação ou permite que a desnitrificação seja substituída pela remoção de nitrogênio em condições anaeróbias via ANAMMOX (CASTRO DANIEL, 2009; ZHU et al., 2008, VAN DONGEN et al., 2001).

Nas pesquisas que envolvem o uso de reatores SHARON, quando aplica-se esse método adaptado ao modelo convencional nitrificação-desnitrificação, vários autores relatam que a nitrificação, utilizando a rota nitrito, permite poupar 25% na transferência de oxigênio e o consumo de carbono orgânico na desnitrificação chega a ser 40% menor do que no processo de desnitrificação convencional (TEIXEIRA, 2006). Nas Equações 14 e 15, estão as reações de desnitrificação via nitrito e nitrato, as quais confirmam a redução no consumo de carbono orgânico do processo.

Desnitrificação do nitrito:



Desnitrificação do nitrato:



Van Dongen et al. (2001) realizaram estudos que associam os processos Sharon e ANAMMOX. O reator utilizado no processo Sharon pode seguir o modelo quimiostato, onde ocorre a nitrificação parcial em um reator de fluxo contínuo, sem retenção de lodo. Esse modelo de reator com curto período de TDH, aproximadamente um dia, associado às altas temperaturas, da ordem de 35 °C, conforme a Figura 3, permite que ocorra a lavagem dos microrganismos oxidadores de nitrito (gênero *Nitrobacter*), para fora do sistema.

Em um reator em batelada sequencial, a nitrificação via nitrito (*Sharon*) pode ser também alcançada quando trabalha-se com elevada concentração de amônia em uma faixa apropriada de pH e baixa relação carbono nitrogênio (GALÍ et al., 2011).

## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 Local do Experimento**

O experimento foi conduzido no Laboratório de Reatores Biológicos e no Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/ *Campus* Cascavel.

Os reatores utilizados neste experimento foram operados em momentos distintos. O primeiro reator testado foi em batelada sequencial, e as melhores condições encontradas no reator em batelada sequencial foram aplicadas ao reator de fluxo contínuo.

### **4.2 Substrato**

O efluente de abatedouro de aves foi coletado na saída da lagoa anaeróbia, do sistema de tratamento secundário de efluentes de uma indústria de abate de aves localizada na Região Oeste do Estado do Paraná.

Após a coleta, o efluente foi homogeneizado, acondicionado em recipientes de polietileno de 2L e armazenado em freezer a -5 °C. Antes do armazenamento, o efluente foi caracterizado por meio de análises físico-químicas, cujos parâmetros avaliados, unidades e métodos empregados e frequência de análises estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Parâmetros avaliados na caracterização da água residuária avícola e na condução do experimento, métodos e frequência de realização das análises.

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidades</b>	<b>Métodos Analíticos*</b>	<b>Frequência</b>
Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)	mg L <sup>-1</sup>	4500 – N org C Semi micro Kjeldahl Titulométrico*	3 vezes por semana
Nitrogênio Amoniacal Total (NAT)	mg L <sup>-1</sup>	4500-NH <sub>3</sub> F – Colorimétrico*	Diariamente
Nitrato (N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	Análise por Injeção em Fluxo (FIA)	Diariamente
Nitrito (N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	mg L <sup>-1</sup>	Análise por Injeção em Fluxo (FIA)	Diariamente
Amônia Livre	mg L <sup>-1</sup>	Calculado pela equação 10	Diariamente
Acido Nítrico	mg L <sup>-1</sup>	Calculado pela equação 11	Diariamente
DQO	mg L <sup>-1</sup>	5220 D – Colorimétrico	3 vezes por semana
pH	–	Potenciométrico*	Diariamente
Alcalinidade total	mgCaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	2320 B – Titulométrico*	Diariamente
Sólidos Totais	mg L <sup>-1</sup>	2540B – Gravimétrico*	A cada coleta de efluente
Sólidos Voláteis	mg L <sup>-1</sup>	Gravimétrico, conforme DAMASCENO et al. (2003)	Semanalmente
Sólidos Fixos	mg L <sup>-1</sup>	2540E – Gravimétrico*	A cada coleta de efluente

Fonte: \*AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA (2005).

### 4.3 Reator em batelada sequencial

#### 4.3.1 Configuração do reator

O reator em batelada sequencial (RBS) foi montado em escala de bancada e confeccionado em polietileno com formato cilíndrico (18,5 cm de diâmetro e 20,5 cm de altura), com volume total de 5,5 L e volume de trabalho de 3,5 L, com biomassa em suspensão. Em cada batelada, 2,625 L de efluente foram adicionados no reator e os

875 mL remanescentes no reator foram referentes ao inóculo que permaneceu da batelada anterior.

O aparato experimental do reator RBS foi constituído de:

- um aerador (marca Big-Air, modelo A-420), acoplado a um fluxômetro para controle da vazão de entrada de ar;
- um aquecedor e um controlador de temperatura (temperatura de trabalho de 35 °C) e
- um agitador mecânico de pás giratórias, com rotação fixada em 50 rpm.

#### **4.3.2 Inoculação do reator**

O reator em batelada sequencial foi inoculado com biomassa nitrificante-desnitrificante, proveniente de um reator em batelada sequencial, alimentado com efluente de abate bovino, o qual foi operado no Laboratório de Reatores Biológicos da Universidade Estadual do Oeste Paraná – UNIOESTE/*Campus* Cascavel. Na inoculação do reator, foram utilizados 25% (v/v) de inóculo e 75% de efluente de abatedouro de aves. O inóculo apresentava concentração de sólidos suspensos voláteis de 7700 mg.L<sup>-1</sup>, condição natural do inóculo obtido do reator alimentado com efluente de abate bovino. Após a verificação de que a nitrificação completa ocorria no reator, a concentração de biomassa foi reduzida para 2700 mg.L<sup>-1</sup> de sólidos suspensos voláteis, visando atender à faixa utilizada por MEES (2010), que é de 2000 a 4000 mg.L<sup>-1</sup>, para biomassa nitrificante. A Relação DQO/NTK do efluente atendeu ao recomendado por Metcalf & Eddy (2003), com valores inferiores a 3.

#### **4.3.3 Condução do experimento com o reator em batelada sequencial**

O ciclo operacional do reator em batelada foi composto pelas seguintes fases:

- a) alimentação: o enchimento do reator ocorreu de forma instantânea, sem agitação, sem aeração e o volume de efluente a ser tratado foi adicionado a um volume já presente no reator, no qual estava a biomassa em suspensão (875 mL equivalente ao inóculo);
- b) fase aeróbia (reação): o fornecimento constante de ar ocorreu nessa fase;
- c) sedimentação: etapa necessária à sedimentação dos sólidos e clarificação do efluente a ser descartado. Nesta fase, o aerador e o agitador mecânico foram desligados;

d) descarga/ realimentação: a retirada do efluente do reator foi realizada pela abertura da válvula de saída, instalada na lateral do reator em altura intermediária, mantendo-se 25% do volume inicial (875 mL), como inóculo para a batelada seguinte. Portanto, o volume de efluente retirado e de realimentação foi de 2,625 L;

e) repouso/análise: etapa necessária à realização da análise de N-amoniaco e alcalinidade, para ajuste da concentração inicial de alcalinidade para a próxima batelada, a correção foi realizada com a solução de bicarbonato de sódio  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  na fase de restrição de alcalinidade (GAPES & KELLER, 2009; LOPES, 2011).

No início da operação, o reator passou por um período de adaptação com tempo de ciclo de 24 horas, até que se observasse a ocorrência da nitrificação completa.

As condições de temperatura, oxigênio dissolvido e alcalinidade foram controladas, na faixa de 30 a 35 °C, cuja variação do oxigênio dissolvido estava entre 2,0 e 3,0  $\text{mg.O}_2\text{.L}^{-1}$  e, para atingir o nível de oxigênio dissolvido dentro do reator, a vazão de ar dentro do sistema foi de  $0,85 \text{ L.L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Além disso, a distribuição do ar foi realizada por duas pedras porosas. A alcalinidade foi suplementada com a adição de 500 mg de  $\text{CaCO}_3$  no início de cada batelada.

Após o período de adaptação com tempo de ciclo 24h, em que promoveu-se a nitrificação completa, foram adotadas estratégias para se promover a nitrificação parcial.

Foram realizadas amostragens semanais de 150 mL na entrada e saída, de cada batelada para realização das análises físico-químicas. Os parâmetros utilizados para o monitoramento do sistema foram: pH, oxigênio dissolvido, alcalinidade total, nitrogênio total Kjeldahl, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, sólidos suspensos totais, fixos e voláteis e demanda química de oxigênio (DQO), seguindo-se as metodologias descritas na Tabela 2.

Cada fase experimental teve tempo de duração de 14 dias, sendo necessários sete dias de adaptação dos microrganismos para as novas condições de oxigênio dissolvido, pH e tempo de ciclo, e sete dias onde era realizada a retirada de dados em todos os ciclos operacionais ocorridos, justificando assim o número irregular de ciclos ocorridos em cada fase operacional.

#### **4.3.4 Nitrificação parcial**

Estratégias de inibição das bactérias oxidadoras de nitrito foram testadas no experimento visando à nitrificação parcial do efluente de abatedouro de aves, detalhadas a seguir:

- a) Inibição por redução do tempo de ciclo: o reator foi operado nos tempos de ciclos de 24, 16, 6, 5 e 4h.
- b) Inibição por controle de pH: o pH foi mantido constante ao longo da batelada na faixa entre 7,4 e 7,8, para manter todo NAT a fim de diminuir a inibição por amônia livre.
- c) Inibição por controle de temperatura: para contribuir com a redução da taxa de duplicação das bactérias oxidadoras de nitrito e, favorecer o crescimento das bactérias oxidadoras de amônia, a temperatura foi mantida na faixa entre 30 e 35°C.
- d) Inibição por amônia livre: conforme apresentado na Figura 4, com a manutenção do pH em valores elevados, preferencialmente acima de 9,0, onde a amônia se encontra no estado de amônia livre, em altas concentrações, e é considerada um inibidor de bactérias nitrificantes, cujas nitradoras são as mais sensíveis a esse composto. Com o objetivo de utilizar esse inibidor, o pH foi mantido na faixa entre 8,5 e 9,0.
- e) Inibição por restrição de oxigênio dissolvido: conforme a Equação 3, uma vez que exista nitrito no ambiente, são necessários apenas 0,5 mol de O<sub>2</sub> para a formação de nitrato, a fim de promover a ausência de oxigênio para a reação de nitratação, conseqüentemente, é possível a inibição de bactérias oxidadoras de nitrito. Para tanto, ao longo do experimento, foram testadas vazões baixas de ar no reator a fim de obter este efeito de inibição. As vazões testadas foram 1,0, 0,5, 0,2 e 0,1 L.min<sup>-1</sup>, para as condições de tempo de ciclo de 16, 6, 5 e 4 h, nas quais as concentrações de oxigênio dissolvido estiveram abaixo de 1,0 mg.L<sup>-1</sup>.
- f) Inibição por restrição de alcalinidade: conforme Jang et al. (2004), são necessários 0,61g de bicarbonato de sódio por grama de N-NAT oxidado a nitrito. Com o fornecimento de alcalinidade suficiente apenas para a oxidação de 50% do N-NAT a N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, é possível impedir a oxidação total da amônia. Tal fato provoca a falta do substrato fundamental das bactérias nitradoras e inibe a formação de nitrato. Para a aplicação dessa estratégia, foram realizadas as análises de nitrogênio amoniacal e alcalinidade parcial e total e, com base nesses resultados, realizava-se a correção da alcalinidade na forma de bicarbonatos, para que o valor fosse suficiente apenas para oxidação de 50% do N-amoniacal.

Na Tabela 3, são apresentadas as combinações das técnicas de inibição das bactérias oxidadoras de nitrito, utilizadas em cada uma das fases do experimento.

**Tabela 3.** Combinação das estratégias de inibição de bactérias oxidadoras de nitrito no reator em bateladas sequenciais

Fase experimental	Técnicas utilizadas
Fase I	após inoculação do reator com tempo de ciclo de 24 horas, o tempo foi reduzido para 16 horas, houve controle de pH na faixa de 7,4 a 7,8 e restrição de O <sub>2</sub> com concentração média de 1,0 mg.L <sup>-1</sup> .
Fase II	redução do tempo de ciclo para 6 horas, controle de pH na faixa de 7,4 a 7,8 e restrição de O <sub>2</sub> conforme fase I.
Fase III	redução do tempo de ciclo para 5 horas, inibição por amônia livre, pH na faixa de 8,0 a 9,0 e restrição de O <sub>2</sub> conforme fase I, as concentrações de amônia livre e ácido nitroso foram determinadas conforme as equações 10 e 11.
Fase IV	redução do tempo de ciclo para 4 horas, fornecimento de alcalinidade suficiente para oxidação de apenas 50% do N-amoniaco e restrição de O <sub>2</sub> com concentração média de 0,5 mg.L <sup>-1</sup> .
Fase V	O tempo de ciclo foi interrompido quando atingida a nitrificação parcial. No início de cada batelada, foram realizadas as análises de nitrogênio amoniacal e alcalinidade total. Na sequência, a alcalinidade foi corrigida e realizadas amostragens a cada hora para acompanhar a conversão de N-amoniaco a nitrito, a fim de verificar a melhor condição de tempo de ciclo para as condições estabelecidas de alcalinidade conforme fase IV, a vazão de ar do fluxômetro foi regulada em 0,1L.min <sup>-1</sup> , resultando em uma concentração de OD na faixa entre 0,3 e 0,1 mg.L <sup>-1</sup> .

#### 4.3.5 Cálculo do TDH no reator em batelada sequencial

O TDH foi calculado de acordo com a fórmula apresentada por Orhon e Artan (2006).

$$TDH = [(1 + (V_0/V_f)) * TC] \quad \text{Eq. (16)}$$

Sendo:

V<sub>0</sub>: volume de biomassa mantida no reator (0,875L);



Vf: volume de enchimento (2,625L);

TC: Tempo de ciclo correspondente à fase experimental (hora).

Os valores de TDH correspondentes aos tempos de ciclo, testados no experimento estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Cálculo do Tempo de Detenção Hidráulico (TDH)

TC (dias)	TDH correspondente (dias)	TDH Correspondente (horas)
1	1,33	32,00
0,66	0,88	21,33
0,25	0,33	8,00
0,20	0,26	6,67
0,16	0,21	5,33
0,27	0,36	8,04

#### 4.3.6 Cálculo da idade do lodo no reator em batelada sequencial

A idade do lodo ( $\theta_c$ ) representa o tempo médio que uma partícula de biomassa permanece no sistema, e pode ser estimada pela expressão dada pela equação 17, (VON SPERLING, 1996).

$$\theta_c = \frac{\text{massa de sólidos no sistema}}{\text{massa de sólidos retirada do sistema por unidade de tempo}} \quad \text{Eq. (17)}$$

O reator em batelada sequencial sofreu descarte de lodo semanalmente, a concentração de lodo foi determinada através de uma curva de SSV, sendo a leitura no espectrofotômetro realizado com comprimento de onda 700 nm, conforme Damasceno et al., (2003), a concentração de sólidos foi controlada no reator, sendo mantida em aproximadamente 2700 mg.L<sup>-1</sup>, sendo descartado semanalmente aproximadamente 100 mg.L<sup>-1</sup>, resultando em um  $\theta_c$ , durante todo o tempo de operação do reator de 189 dias.

## 4.4 Reator de fluxo contínuo

### 4.4.1 Configuração do reator

O reator de fluxo contínuo (RFC) foi montado em escala de bancada e confeccionado em polietileno com formato cilíndrico no modelo quimiostato, com

volume total de 5,5 L e volume de trabalho de 3,5 L, com fluxo ascendente, e biomassa em suspensão.

O aparato experimental do reator de fluxo contínuo foi constituído de:

- um aerador (marca Big-Air, modelo A-420), acoplado a um fluxômetro para controle da vazão de entrada de ar e foi utilizada uma pedra porosa para a distribuição do ar dentro do reator;
- um recipiente de alimentação do sistema controlado por uma bomba peristáltica;
- um aquecedor e controlador de temperatura para a manutenção da temperatura dentro do reator na faixa entre 30 e 35°C;
- um agitador mecânico de pás giratórias, com rotação fixada em 50 rpm e
- um sistema de recirculação de lodo composto por: um cone Imhoff com volume de 1,0 L acoplado ao recipiente de descarte, com volume de 20 L, uma bomba peristáltica de pequeno porte e um temporizador digital, no cone Imhoff, as fases sólida e líquida eram separadas, cujo lodo era recirculado pelo orifício inferior do cone para dentro do reator e o líquido clarificado era retirado do reator pela parte superior do cone e descartado.

O esquema de funcionamento do reator está demonstrado na Figura 9.

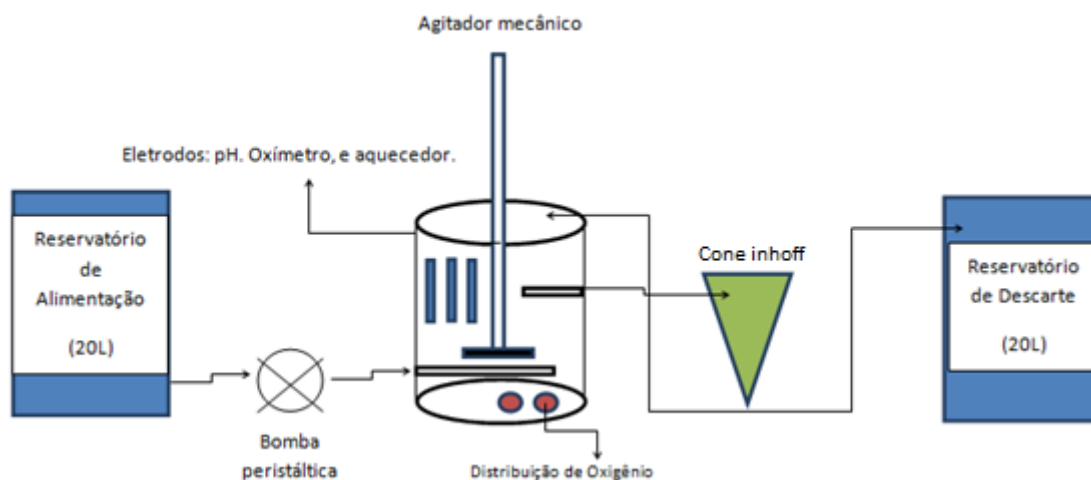


Figura 9 - Representação esquemática do sistema de fluxo contínuo alimentado com efluente de abatedouro de aves.

#### 4.4.2 Inoculação do reator

O reator de fluxo contínuo foi inoculado com biomassa nitritante do reator em batelada sequencial, utilizado na primeira fase do experimento, na proporção de 25% (v/v) de inóculo nitritante e 75% de efluente de abatedouro de aves. Na fase de

partida, o reator foi mantido com concentração de SSV de 2700 mg.L<sup>-1</sup>, condução esta adotada durante a operação do reator em batelada sequencial.

#### **4.4.3 Condução do experimento com o reator de fluxo contínuo**

Após a inoculação, o reator de fluxo contínuo passou por um período de adaptação de dez dias e operado com tempo de detenção hidráulica de seis horas. As condições operacionais em termos de oxigênio dissolvido, temperatura e alcalinidade foram mantidas em OD na faixa de 0,50 a 0,30 mg.L<sup>-1</sup>, temperatura estava entre 30 e 35 °C e o fornecimento de alcalinidade suficiente para a oxidação foi de 50% do nitrogênio amoniacal. Tais condições foram definidas com base nos dados obtidos durante a operação do reator em batelada, as quais promoveram a nitrificação parcial do efluente de abate de aves.

#### **4.4.4 Nitrificação parcial no reator de fluxo contínuo**

Após o período de adaptação, observou-se que estava ocorrendo a nitrificação completa no reator operado em fluxo contínuo, assim, isso indicava que deveriam ser promovidas mudanças nas condições de operação, de maneira a inibir a ação das bactérias oxidadoras de nitrito. Como estratégia para a inibição de tais bactérias e, conseqüentemente, para a nitrificação parcial, promoveu-se a redução da concentração da biomassa (SSV) para 1500 mg.L<sup>-1</sup>.

O reator em fluxo contínuo foi operado durante 40 dias e realizada a coleta diária de amostras na entrada e saída do sistema. As amostras foram analisadas quanto aos parâmetros apresentados na Tabela 2.

Diariamente, a alcalinidade do efluente do abatedouro de aves foi corrigida com solução de bicarbonato de sódio (1 mol.L<sup>-1</sup>), de maneira a promover a oxidação de 50% do N-amoniaco do afluente (GAPES & KELLER, 2009; LOPES, 2011).

A recirculação do lodo, para manter a concentração de sólidos suspensos voláteis na faixa de 1500 mg.L<sup>-1</sup>, foi de 0,36 L.dia<sup>-1</sup>.

#### **4.4.5 Cálculo da idade do lodo no reator em fluxo contínuo**

A idade do lodo ( $\theta_c$ ) foi estimada pela Equação 18. Os fatores de cálculo foram a massa de sólidos no sistema, a concentração e a vazão de lodo no retorno (VON SPERLING, 1996).

$$\theta_c = \frac{X_v \cdot V}{Q_{ex} \cdot X_{vr}} \quad (\text{dias}) \quad \text{Eq. (18)}$$

$X_v$  = concentração de SSV no efluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$V$  = volume do reator (L);

$Q_{ex}$  = vazão do reator ( $\text{L.dia}^{-1}$ );

$X_{vr}$  = concentração de SSV no lodo de retorno ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Considerou-se que a vazão diária de retorno de lodo para dentro do reator foi de  $0,36 \text{ L.dia}^{-1}$ . O reator em fluxo contínuo operou quando a idade do lodo era de aproximadamente 10 dias.

#### 4.5 Caracterização do efluente

Na Tabela 5, estão apresentados os valores de caracterização do efluente avícola, utilizado no reator em batelada sequencial.

**Tabela 5.** Valores de caracterização do efluente avícola durante o experimento.

Análises	RBS		RC	
	Médias	Desvio Padrão	Médias	Desvio Padrão
N-NAT ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	64	10,93	58,91	0,94
NTK ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	98	11,58	72,45	1,48
N-orgânico ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	34	0,65	13,54	0,52
N-Nitrito ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0,0776	0,072	0,04	0,05
N-Nitrato ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0,1794	0,33	0,01	>0,01
DQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	75,092	25,02	145,08	8,73
SST ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	204	135,43	243,00	15,00
SSV ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	66,67	31,64	35,00	157,00
SSF ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	137,33	175,78	208,00	142,00
Alcalinidade ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	406,87	183,98	261,60	21,04
pH	6,88	0,18	7,21	0,19

#### **4.6 Avaliação estatística**

Os dados foram avaliados por meio de estatística descritiva, média, desvio padrão e coeficiente de variação e gráficos temporais, que possibilitam visualizar o comportamento da biomassa em termos de conversão do nitrogênio amoniacal a nitrito e nitrato em função dos tempos de operação de ciclo e tempo de detenção hidráulico, nos reatores em batelada sequencial e em fluxo contínuo respectivamente.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Reator em Batelada Sequencial

#### 5.1.1 Período de adaptação do sistema (tempo de ciclo 24 horas)

Na Tabela 6, são apresentados os resultados dos parâmetros nitrogênio amoniacal total, nitrito e nitrato obtidos durante os 30 dias em que o reator foi operado no tempo de ciclo de 24 horas, referente ao período de adaptação.

**Tabela 6.** Resultados dos parâmetros nitrogênio amoniacal total, nitrito e nitrato, durante o período de adaptação.

Ensaio Semanais	Entrada			Saída		
	N-NAT (mg.L <sup>-1</sup> )	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	N-NAT (mg.L <sup>-1</sup> )	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )
1	16,80	33,46	0,06	>0,01	93,15	0,11
2	34,16	29,65	0,06	>0,01	150,19	0,06
3	45,08	48,66	0,07	>0,01	140,68	0,01
4	45,64	29,66	0,07	>0,01	169,20	0,06
5	37,52	41,06	0,07	>0,01	102,66	0,08

O objetivo desta fase experimental foi verificar a viabilidade dos microrganismos selecionados para a execução do experimento, ou seja, promover a nitrificação completa. Conforme nota-se na Tabela 6, houve nitrificação total, confirmando que, tanto as bactérias oxidadoras de amônia como as bactérias oxidadoras de nitrito encontravam-se ativas na biomassa utilizada durante a inoculação do reator.

Pode-se observar que os incrementos do nitrato na saída são superiores aos valores de entrada do nitrogênio amoniacal, indicando que existe atividade heterotrófica no reator e que ocorreu amonificação, assim, o nitrogênio orgânico foi convertido em nitrogênio amoniacal, fornecendo mais substrato para a nitrificação durante a batelada.

Segundo Madigan et al. (2010) o processo de amonificação pode ocorrer tanto em ambientes óxicos, como em anóxicos, e este processo é realizado por um grande número de microrganismos, confirmando assim que houve amonificação no reator, realizada por microrganismos que se adaptaram às condições de oxigênio.

### **5.1.2 Tempo de ciclo de 16 horas - Fase I**

Após a fase de nitrificação completa, deu-se início às modificações das condições operacionais, objetivando atingir a nitrificação parcial.

Nessa fase o tempo de ciclo foi reduzido para 16 horas, a vazão de ar do fluxômetro foi reduzido para  $0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , o fornecimento de alcalinidade foi igual a fase anterior, para manter o pH entre 7,4 e 7,8 condições estas em que o nitrogênio amoniacal se apresenta na forma íon amônio (Figura 4).

Na Tabela 7, são apresentados os valores de entrada e saída das bateladas executadas com tempo de ciclo de 16 horas, das análises de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato, bem como os valores dos parâmetros de monitoramento, oxigênio dissolvido, pH, alcalinidade total e temperatura.

Tabela 7. Análises do Efluente na Entrada e Saída do Reator – TC 16h

Bat.	Entrada							Saída						
	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	pH	Alc. mg.L <sup>-1</sup>	Temp. °C	N-NAT mg.L <sup>-1</sup>	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg.L <sup>-1</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg.L <sup>-1</sup>	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	pH	Alc. mg.L <sup>-1</sup>	Temp. °C	N-NAT mg.L <sup>-1</sup>	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg.L <sup>-1</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg.L <sup>-1</sup>
1	0,43	7,7	948,00	28,0	47,60	0,12	19,70	5,90	8,10	108,96	33,5	<0,01	0,11	19,67
2	0,96	7,8	680,00	21,0	50,00	0,13	19,00	6,39	7,60	261,00	33,1	<0,01	0,13	51,72
3	0,62	7,7	433,44	21,5	50,40	0,14	18,00	7,48	7,99	261,22	35,7	<0,01	0,15	51,72
4	0,3	7,9	552,48	28,2	61,00	0,17	1,16	0,50	7,92	396,96	35,7	49,28	20,35	10,62
5	0,43	7,4	864,96	25,8	67,80	0,19	0,61	3,02	7,41	240,48	35,6	51,52	26,64	0,76
6	1,35	7,6	612,00	31,3	55,70	10,17	0,30	6,02	6,86	480,96	35,3	42,56	29,07	18,80
7	1,00	7,4	391,68	27,2	49,30	10,17	5,89	1,21	7,52	227,52	34,3	24,92	12,11	29,53
8	0,32	7,6	446,4	24,6	42,00	21,81	1,33	4,13	8,04	204,96	34,2	<0,01	0,001	26,46
9	0,43	7,8	522,72	25,0	57,40	10,17	4,42	6,41	7,52	168,00	35,7	<0,01	24,82	49,59
10	0,11	7,8	681,66	26,4	41,40	11,62	10,60	3,72	8,04	260,00	35,2	1,12	26,64	41,88
Media	0,60	7,67	613,33	25,90	52,26	6,47	8,10	4,48	7,70	261,01	34,83	16,94	14,00	30,08
DP	0,31	0,14	144,26	2,32	6,57	6,32	6,98	1,96	0,32	71,22	0,84	20,10	11,50	14,92
CV(%)	52,10	1,77	23,52	8,96	12,58	97,68	86,15	43,81	4,13	27,29	2,42	118,68	82,14	49,62



Verifica-se na Tabela 7 que os valores de nitrato na entrada do reator nas primeiras bateladas se apresentam com valores relativamente altos, quando comparados ao valor de caracterização do efluente, esse comportamento se atribui às condições finais das bateladas anteriores, visto que são deixados como inóculo para a próxima batelada 875 mL lodo, o qual possui biomassa e liquor da batelada anterior. O mesmo comportamento é observado com o breve acúmulo de nitrito nas bateladas de 6 a 10.

No tempo de ciclo de 16 horas, os parâmetros NTK e DQO apresentaram valores médios de  $165,59 \pm 40,60$  e  $40,38 \pm 5,75 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente, na entrada do reator e  $53,90 \pm 11,07$  e  $29,16 \pm 3,49 \text{ mg.L}^{-1}$  na saída do reator. Assim, evidencia-se que houve amonificação no reator visto que houve consumo de carbono durante os respectivos ciclos.

Em um estudo cinético da atividade nitrificante realizado por Mees (2010), foram verificados valores médios das constantes  $k_1$  (nitritação):  $0,0043 \pm 0,00315 \text{ min}^{-1}$  e  $k_2$  (nitratação):  $0,02305 \pm 0,00105$ , portanto, fica demonstrado que a conversão de nitrogênio amoniacal a nitrito é a etapa limitante do processo e a velocidade dessa etapa é cinco vezes menor do que a velocidade de conversão do nitrito a nitrato.

Com base nas constantes encontradas por Mees (2010), pôde-se constatar que o tempo de ciclo utilizado nessa fase experimental se apresentou muito elevado, visto que houve condições propícias para a nitrificação completa, confirmada pela presença de nitrato no efluente do reator.

Na Figura 10, são apresentados os resultados de entrada e saída do pH no reator em batelada sequencial no ciclo de 16 horas.

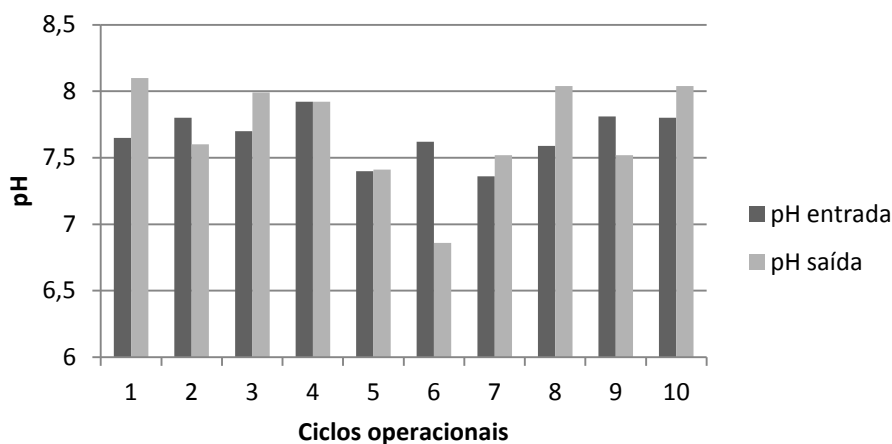


Figura 10. Valores de pH na Entrada e Saída do reator no tempo de ciclo de 16 horas.

Em estudo realizado por Ferreira (2002), conforme mostrado na Figura 5, a maior taxa de crescimento, tanto para as bactérias nitrificadoras como para as bactérias nitrificadoras, foi obtida na faixa de pH de 6,0 a 7,5. Porém, observa-se na Figura 6 que, nessa faixa de pH, o crescimento das bactérias nitrificadoras é visivelmente privilegiado, em relação ao crescimento das nitrificadoras. Esse fator pode, portanto, ter favorecido à formação do nitrato, pois, como visto na Figura 5, o pH durante as bateladas de 16 horas não entraram na faixa alcalina em que as nitrificadoras são favorecidas.

Ferreira (2002) afirma ainda que, em pH acima de 8,5, as nitrificadoras apresentam-se mais tolerantes que as nitrificadoras. Na Figura 11, é apresentado o comportamento do pH, durante uma batelada de 16 horas, onde pode-se notar que o pH não chegou ao valor preconizado pelo autor.

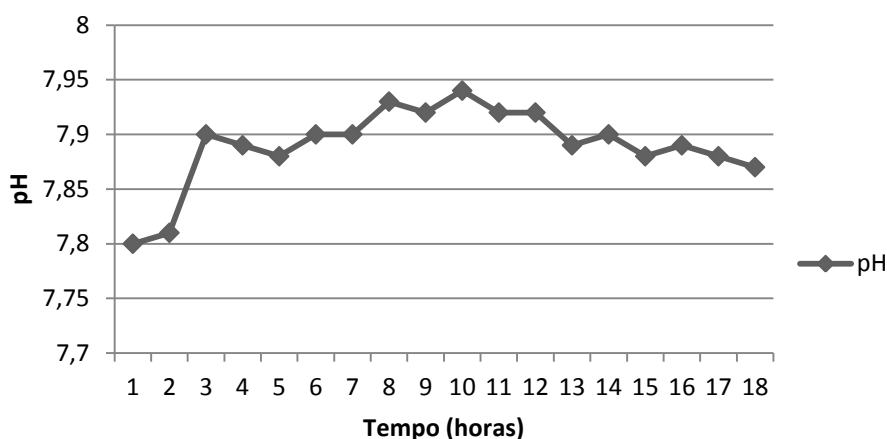


Figura 11 - Comportamento do pH durante uma batelada com tempo ciclo de 16 horas.

Embora as condições operacionais dessa fase experimental tivessem sido modificadas em relação à fase anterior, visando atingir a nitrificação parcial, pode-se observar na Tabela 7 que, embora os teores de nitrito tenham aumentado, houve a formação de nitrato, indicando a adaptação dos organismos oxidadores de nitrito.

Outro fator que pode ter favorecido à nitrificação completa é a alcalinidade em excesso, visto que houve a formação de nitrito e nitrato e o consumo de todo o Nitrogênio amoniacal. Tal comportamento também teve influência do tempo de ciclo que ainda se apresentava elevado, portanto, o mesmo proporcionou acúmulo de oxigênio dissolvido no final das bateladas.

Como nesta fase experimental, o reator continuou realizando a nitrificação completa e uma das alternativas adotadas para atingir a nitrificação parcial foi a redução drástica do tempo de ciclo.

### **5.1.3 Tempo de ciclo de 06 horas- Fase II**

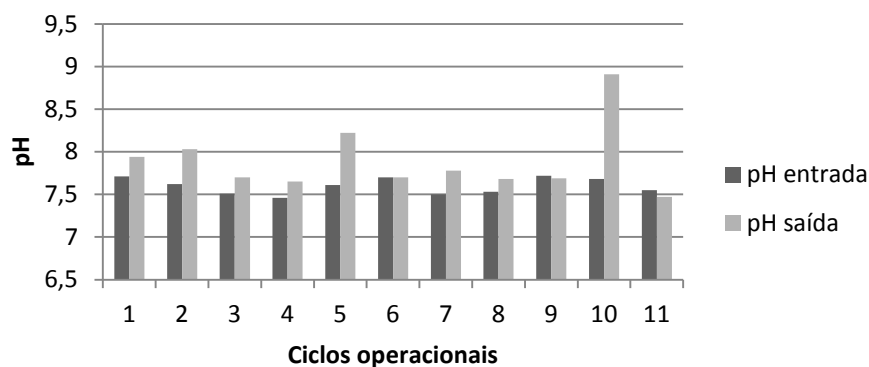
Optou-se por promover a redução no tempo de ciclo com base no comportamento do reator em batelada sequencial da fase anterior, a fim de se levar à inativação das bactérias oxidadoras de nitrato. Na Tabela 8, são apresentados os valores de entrada e saída do efluente no reator, com tempo de ciclo de seis horas. O objetivo foi verificar o efeito na redução do tempo de ciclo, porém, as demais condições operacionais foram mantidas.

Tabela 8. Resultados das análises do Efluente na Entrada e Saída do Reator – TC de 06h

Bat.	Entrada							Saída						
	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	pH	Alc. mg.L <sup>-1</sup>	Temp. °C	N-NAT mg.L <sup>-1</sup>	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg.L <sup>-1</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg.L <sup>-1</sup>	O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	pH	Alc. mg.L <sup>-1</sup>	Temp. °C	N-NAT mg.L <sup>-1</sup>	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg.L <sup>-1</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg.L <sup>-1</sup>
1	0,15	7,7	269,76	29,6	43,10	10,17	8,52	0,36	7,94	389,76	34,9	28,28	38,16	67,58
2	0,28	7,6	763,2	27,1	41,40	10,42	3,38	0,71	8,03	685,44	34,0	10,16	39,38	67,58
3	1,99	7,5	558,24	19,5	58,50	10,29	5,44	0,36	7,7	528,00	33,9	25,48	38,16	90,71
4	0,29	7,5	676,32	22,6	43,10	10,29	2,36	0,40	7,65	509,76	35,0	20,44	42,41	67,58
5	0,61	7,6	823,68	23,8	42,00	20,24	1,33	6,05	8,22	619,2	34,4	0,56	41,50	95,85
6	7,33	7,7	577,44	13,6	41,70	13,08	43,50	0,35	7,70	589,44	35,4	26,88	98,93	72,72
7	2,43	7,5	672,00	19,1	50,40	11,14	15,70	0,65	7,78	603,84	34,5	35,00	40,90	39,31
8	3,78	7,5	704,16	14,4	49,30	15,14	9,55	0,82	7,68	528,48	35,5	16,52	59,99	95,85
9	0,36	7,7	636,00	28,4	39,50	10,17	25,00	7,41	7,69	597,60	26,5	19,60	78,18	67,58
10	0,85	7,7	584,16	25,5	41,40	10,42	54,70	0,58	8,91	494,40	34,6	20,72	29,98	5,44
11	0,8	7,6	408,00	25,3	39,20	11,02	31,60	0,96	7,47	384,00	33,7	35,84	35,74	2,36
Médias	1,72	7,60	606,63	22,63	44,51	12,03	18,28	1,70	7,89	539,08	33,85	21,77	49,39	61,14
DP	1,58	0,07	115,56	4,35	4,49	2,25	14,85	1,83	0,28	72,75	1,37	7,75	16,17	24,78
CV (%)	91,87	0,96	19,05	19,23	10,08	18,67	81,24	107,98	3,57	13,49	4,03	35,60	32,73	40,54

Os valores de alcalinidade apresentados na Tabela 8 (dados de entrada) contam com a adição da solução de bicarbonato de sódio, equivalente a  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ , para manter o pH do sistema na faixa ótima de disponibilidade do nitrogênio amoniacal para os organismos oxidadoras de amônia.

Conforme verifica-se no gráfico apresentado na Figura 12, os valores de pH permaneceram dentro da faixa ótima para nitrificação, especificada por Henze et al (2001), faixa que está compreendida entre 7 e 9.

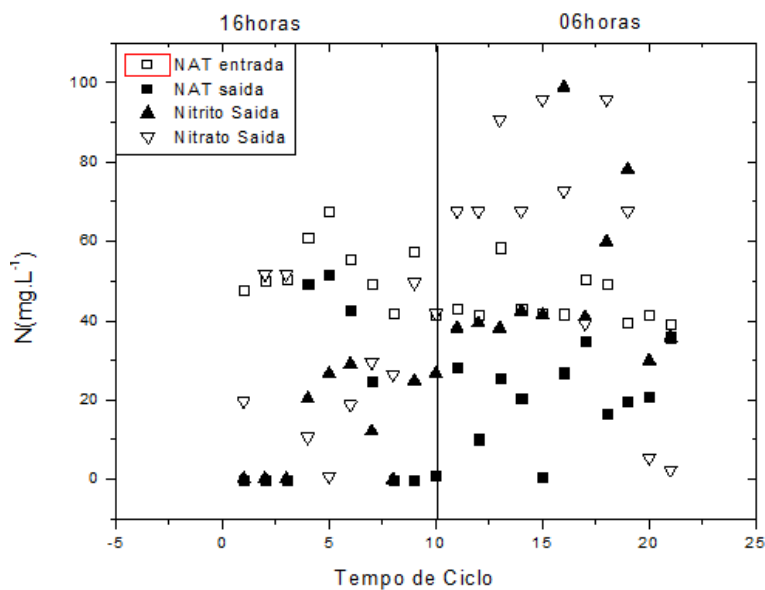


**Figura 12.** Valores de pH obtidos na entrada e saída do reator em batelada sequencial – TC 06h.

Neste tempo de ciclo (Tabela 8) observa-se acúmulo de nitrato já na entrada do reator, devido às saídas das bateladas anteriores terem níveis elevados de nitrato.

Há o quadro de nitrificação completa com relação aos dados de saída do reator, no tempo de ciclo de 6 horas, mostrando que a redução do tempo de ciclo, mantendo as demais condições operacionais, foram insuficientes para a promoção da nitrificação parcial.

Na Figura 13, visualiza-se um comparativo entre os efluentes finais do reator entre os tempos de ciclo de 16 e 06 horas.



**Figura 13.** Formas nitrogenadas na saída do reator para os tempos de ciclo de 16 e 06 horas.

O comportamento do reator nas bateladas executadas com duração de 06 horas se mostra mais uniforme do que no tempo de ciclo de 16 horas. É possível visualizar acúmulo de nitrito, porém, a quantidade de nitrato no reator foi maior no tempo de 06 horas, portanto, os organismos oxidantes de nitrito tiveram uma adaptação mais rápida a essas condições operacionais.

O processo de amonificação também é bastante visível nesse tempo de ciclo, haja vista o acúmulo de nitrato na saída do reator. Os valores médios de NTK foram  $252,68 \pm 66,57$  mg.L<sup>-1</sup> na entrada e  $24,84 \pm 10,76$  mg.L<sup>-1</sup> no final das bateladas, os valores de DQO médios foram  $45,26 \pm 7,46$  na entrada, e  $11,67 \pm 7,69$  mg.L<sup>-1</sup> na saída do reator, evidenciando que houve consumo de DQO, processo que só ocorre em sistemas heterotróficos.

Bressan et al., (2011), ao realizarem pesquisa semelhante, observaram a formação de nitrato no segundo mês do experimento. Os autores atribuem o acúmulo de nitrato, devido ao crescimento celular, que resultou em aumento da velocidade de oxidação da amônia. Em consequência, os valores de pH foram inibitórios à nitrificação, em função do término da alcalinidade, muito antes do final do ciclo. Desta forma, ocorria um excedente de oxigênio após a redução da nitrificação e, conseqüentemente, a reativação das bactérias oxidadoras de nitrito nas fases finais do ciclo. Este problema foi contornado quando se reduziu a duração do ciclo.

Como o tempo de ciclo de 06 horas também apresentou nitrificação completa dentro do reator, optou-se para a próxima etapa experimental, a redução do tempo de ciclo, associada a outro inibir, a amônia livre.

### 5.1.4 Tempo de ciclo de 05 horas - Fase III

Esta fase experimental foi associada à redução de tempo de ciclo para 5 horas, com a inibição dos organismos oxidadores de amônia a partir da amônia livre, um conhecido inibidor da nitrificação. Seguiu-se a recomendação de Abeling e Seyfried (1992), adotando a faixa de pH entre 8,0 e 9,0, corrigida a partir do uso de  $\text{NaHCO}_3$   $1\text{mol.L}^{-1}$ .

Na Tabela 9, são apresentados os resultados referentes às formas nitrogenadas nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e amônia livre, na entrada e saída do reator.

Tabela 9. Formas nitrogenadas (N-amoniacal total, nitrito e nitrato) – TC 5h

Bat.	Entrada			Saída			Amônia
	N-NAT ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	N- $\text{NO}_2^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	N- $\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	N-NAT ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	N- $\text{NO}_2^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	N- $\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Livre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
1	47,60	0,83	18,50	0,00	0,05	124,36	0,00
2	47,32	0,67	34,86	0,00	0,03	53,70	0,00
3	35,00	1,09	21,48	5,60	0,13	61,13	0,45
4	45,92	0,86	24,45	2,52	0,52	68,57	0,25
5	36,68	0,52	31,89	0,84	0,72	61,13	0,10
6	44,24	0,75	25,94	11,48	7,85	64,85	1,51
7	47,60	2,21	22,96	26,88	43,21	79,73	3,39
8	51,24	4,64	34,86	40,60	3,79	139,24	2,87
9	31,36	0,12	45,28	3,36	0,01	97,35	2,41
10	43,12	1,47	42,30	20,44	1,05	68,57	4,76
11	59,08	0,47	25,94	25,20	1,18	49,98	12,47
12	57,96	0,47	14,04	39,48	20,31	23,94	3,77
13	52,92	7,08	14,04	21,00	10,17	61,13	4,97
14	51,80	3,60	14,04	27,72	11,04	124,36	0,17
15	42,56	3,60	31,89	1,40	7,85	124,36	5,50

\*Ácido Nitroso: abaixo dos níveis de detecção.

É possível observar na Tabela 9 que houve a formação de amônia livre no reator, no entanto, este inibidor não atingiu o efeito desejado para a nitritação parcial. No reator não houve a formação de ácido nitroso, sendo os limites considerados inibidores para a nitrificação,  $0,2\text{ mg N-HNO}_2.\text{L}^{-1}$  segundo Anthonisen et al. (1976).

No tempo de ciclo de 5 horas, o parâmetro NTK apresentou resultado médio  $60,27 \pm 7,36$  na entrada no reator e  $30,94 \pm 13,72 \text{ mg.L}^{-1}$  na saída, a DQO apresentou valor médio, na entrada do reator de  $50,86 \pm 9,75$  e  $37,26 \pm 11,35 \text{ mg.L}^{-1}$  na saída, evidenciando também que houve amonificação neste tempo de ciclo.

Prá et al., (2012), após a estabilização do pH em 8,9 e redução do tempo de detenção hidráulica do sistema, de 24 para 12 horas, em sistema contínuo, promoveram a lavagem das bactérias oxidantes de nitrito do sistema. Após poucas semanas nessa condição, o processo de nitrificação parcial atingiu a estabilidade desejada, com remoção de aproximadamente 50% da amônia do sistema. No presente trabalho, nas condições testadas até então, esse efeito ainda não havia sido observado, visto que o reator era operado em batelada sequencial, onde o lodo permanecia retido no reator.

Shierhold Neto (2007) destaca ainda que, pelo gráfico traçado por Antoniesen (1976), pela manutenção das condições de pH entre 7,5 e 8,5, concentração de N-amoniaco entre 100 e 1000  $\text{mg.L}^{-1}$  e oxigênio dissolvido em baixas concentrações, promove-se o crescimento de organismos oxidadores de amônio, enquanto inibem-se as bactérias oxidadoras de nitrito e, assim, o acúmulo de nitrito no meio é promovido.

Porém, no presente trabalho, as concentrações de N-NAT não atingiram as concentrações preconizadas por Antoniesen (1976), por se tratar de um efluente em condições reais da indústria, fator que pode ter interferido na inibição das bactérias oxidadoras de nitrito.

Na Tabela 10, os valores médios de alcalinidade e pH são apresentados na entrada e saída do reator em batelada sequencial no TC de cinco horas.

**Tabela 10.** Valores médios de alcalinidade e pH na entrada e saída do reator - TC 5h

	Alcalinidade ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).		pH	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Médias	1367,04	1309,60	8,58	8,72
Desvio Padrão	499,30	368,95	0,26	0,27
CV	36,52	28,17	3,03	3,13

Conforme apresentado na Tabela 10, a elevada alcalinidade é condição essencial para a reação de assimilação de alcalinidade pela biomassa, reação esta que libera oxigênio no meio, associado ao tempo de ciclo ainda elevado para o teor de nitrogênio amoniaco no afluente, nota-se que mesmo com a formação da amônia livre, a alcalinidade em excesso e conseqüente acúmulo de oxigênio acabaram por favorecer à nitrificação completa.



Metcalf & Eddy (2003) citam velocidades máximas de nitrificação em valores de pH entre 7,2 e 9,0 conforme observado na Tabela 10, os valores de pH estiveram durante toda a fase experimental (TC – 5h) dentro da faixa ótima para nitrificação completa, citada pelos autores. Estas condições operacionais induziram à nova redução de tempo de ciclo e mudança nas condições de alcalinidade.

#### 5.1.5 Tempo de ciclo de 04 horas - Fase IV

Para a execução dessa etapa experimental, optou-se pela redução do tempo de ciclo para quatro horas, associada ao fornecimento de alcalinidade suficiente apenas para oxidação de 50% do nitrogênio amoniacal, presente na entrada do reator.

A alcalinidade é utilizada pelos microrganismos nitrificantes com a função de auxiliar na oxidação de  $\text{N-NH}_4^+$  e uma parte dela é incorporada pela biomassa. Para essas duas funções, oxidação de amônia e assimilação celular, há o consumo de 0,61g de bicarbonato de sódio, para cada grama de N-amoniacal oxidado (JANG et al., 2004).

No início desta fase, houve restrição total de alcalinidade e verificou-se que as bactérias nitrificantes, em geral, tiveram a atividade inibida. Atribui-se tal situação ao fato de serem gerados no processo de oxidação da amônia íons hidrogênio ( $2\text{H}^+$ ), equação 17, promovendo queda significativa do pH ao ponto de que tais organismos fossem inibidos.

Como se pode perceber pela caracterização do efluente, a alcalinidade fornecida ao sistema seria suficiente para a oxidação de toda a amônia presente no efluente. No entanto, com a liberação dos íons hidrogênio, houve queda do pH levando à inibição completa da nitrificação. Após este processo de inibição, decidiu-se então realizar o ensaio em condições ótimas de fornecimento de alcalinidade e oxigênio dissolvido a fim de perceber, qual seria a quantidade de alcalinidade na forma de bicarbonato de sódio ideal para oxidação de 50% do nitrogênio amoniacal.

A realização do ensaio foi baseada nas reações das Equações 02, 03, 04, 05 e 06. E, como se pode verificar pelas equações 05 e 06, quando a alcalinidade é adicionada nas formas de carbonatos e bicarbonato, existe o consumo do carbonato, que libera  $\text{CO}_2$  (Equação 05) e depois o consumo de carbono inorgânico, o qual libera 5 mols de oxigênio (Equação 06). Portanto, o fornecimento demasiado de alcalinidade ao sistema inviabiliza o processo de nitrificação parcial, pois conforme a Equação 03, na presença de nitrito, é necessário apenas 0,5 mol de oxigênio para a formação do nitrato, produto que é indesejável em reatores de nitrificação parcial.

Todavia, para determinar a adição de alcalinidade desejável para o reator em batelada sequencial, foi realizado um ensaio (um tempo de ciclo), em condições ótimas, descritas na Tabela 11. O tempo de ciclo testado foi quatro horas.

**Tabela 11.** Condições e resultados da batelada teste para o fornecimento parcial de alcalinidade.

Parâmetros	Condições iniciais	Condições finais
pH	7,12	7,49
Alc. Total (mg.L <sup>-1</sup> )	240,52	288,42
Alc. Adicionada inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	840,00	-
N-NAT (mg.L <sup>-1</sup> )	52,94	7,84
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	*	*
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	*	45,01
OD (mg.L <sup>-1</sup> )	-	2,00
Temperatura (°C)	30,0	30,0

\*abaixo do limite de detecção (>0,01 mg.L<sup>-1</sup>).

A adição de alcalinidade, no início do tempo de ciclo, foi realizada com solução de bicarbonato de sódio a 1 mol.L<sup>-1</sup>, equivalente a 840,00 mg.L<sup>-1</sup> de alcalinidade na forma de CaCO<sub>3</sub>. Essa adição provocou o acúmulo de 45,01 mg.L<sup>-1</sup> de nitrato. Analisando a composição inicial do efluente, os 240,52 mg.L<sup>-1</sup> de alcalinidade seriam suficientes para oxidação de 33,45 mg.L<sup>-1</sup> de N-NAT. Porém, mesmo com a adição de 840,00 mg.L<sup>-1</sup>, a oxidação da amônia ainda não é completa e induz à percepção de que o tempo foi curto para oxidação de toda a amônia.

A alcalinidade inicial, presente no efluente e somada a alcalinidade adicionada, foi de 1080,52 mg.L<sup>-1</sup>. Ao final da batelada, verificou-se o resultado de 288,42 mg.L<sup>-1</sup> de alcalinidade remanescente no liquor do reator. Portanto, foram consumidos 792,10 mg.L<sup>-1</sup>, ao se considerar que no efluente existiam 240,52 mg.L<sup>-1</sup> de alcalinidade, assim, pode-se verificar que esse consumo de alcalinidade foi responsável pela oxidação de apenas 13,69 mg.L<sup>-1</sup> do N-amoniaco. Logo, pode-se concluir que sem adição de alcalinidade externa, os microrganismos oxidariam aproximadamente 25% do NAT existente, portanto, faz-se necessária a adição de alcalinidade suficiente para manter o pH na faixa próxima a 7 onde os microrganismos não são inibidos pela queda do pH e ainda conseguem oxidar mais 25% do nitrogênio amoniaco, visto que, na nitrificação parcial, requereu-se a oxidação de 50% do NAT a nitrito. Diante dos resultados obtidos no ensaio teste, optou-se por corrigir a alcalinidade na forma de carbonatos de acordo com a Equação 19.

$$\text{Alcalinidade a suplementar (mg)} = [(7,14 \cdot A \cdot X) - (B \cdot Y)] \cdot V \quad (\text{Eq. 19})$$

Onde: 7,14 massa de  $\text{CaCO}_3$  (mg);

A = fração de NAT a ser oxidada (nesse trabalho 0,5);

X = concentração inicial de nitrogênio no efluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

B = fração de alcalinidade necessária para oxidar A (nesse trabalho 0,5);

Y = concentração inicial de alcalinidade ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

V = Volume do reator (L).

Devido aos problemas de solubilidade do carbonato de cálcio, após aplicar a Equação 19, fazia-se a conversão da alcalinidade da forma de carbonato de cálcio para alcalinidade na forma de bicarbonato de sódio utilizando a relação de 7,14 mg de carbonato de cálcio, a qual é equivalente a 0,61 mg de bicarbonato de sódio, e era adicionado o bicarbonato na forma líquida, em solução de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### 5.1.5.1 Apresentação dos dados obtidos com tempo de ciclo de 4 horas

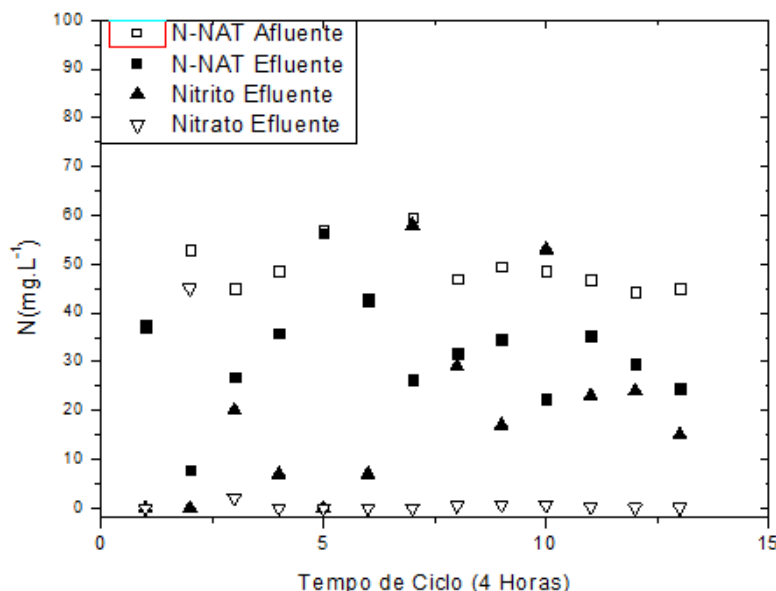
Na Tabela 12, os dados obtidos com tempo de ciclo de quatro horas são apresentados, nas condições de baixo fornecimento de oxigênio dissolvido e fornecimento de alcalinidade suficiente para oxidação de 50% do nitrogênio amoniacal contido no efluente no início de cada batelada.

**Tabela 12.** Resultados das formas nitrogenadas do reator em batelada sequencial no tempo de ciclo de quatro horas.

Bat.	OD médio durante a batelada mg.L <sup>-1</sup>	Entrada						Saída				
		AT1*	AT2**	pH	N-NAT mg.L <sup>-1</sup>	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg.L <sup>-1</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg.L <sup>-1</sup>	Alc. Total mg.L <sup>-1</sup>	pH	N-NAT mg.L <sup>-1</sup>	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg.L <sup>-1</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg.L <sup>-1</sup>
1	0,3	200,16	>0,01	7,48	37,52	>0,01	>0,01	194,88	7,75	37,24	>0,01	0,00
2	2	240,52	840,00	7,12	52,92	>0,01	>0,01	288,12	7,49	7,84	>0,01	45,01
3	0,3	257,45	245,8	7,91	45,08	5,00	10,6	158,5	7,63	26,88	20,00	2,00
4	0,5	252,56	147,48	7,31	48,72	5,00	0,48	197,28	7,79	35,84	7,00	>0,01
5	0,8	257,76	147,48	7,92	56,84	>0,01	>0,01	257,76	7,9	56,4	>0,01	>0,01
6	0,8	209,76	294,96	7,24	43,12	>0,01	>0,01	216	7,02	42,56	7,00	>0,01
7	0,8	221,40	491,60	7,55	59,64	4,00	>0,01	69,12	6,88	26,32	58,00	>0,01
8	0,8	209,28	147,48	7,16	47,04	13,67	>0,01	142,8	7,26	31,64	29,00	0,48
9	0,8	213,00	294,96	7,08	49,56	6,83	>0,01	161,28	7,41	34,72	17,00	0,67
10	0,8	215,4	147,48	7,23	48,72	4,00	>0,01	41,4	7,05	22,4	53,00	0,58
11	0,8	192,68	363,78	7,18	46,74	12,49	>0,01	145,44	7,47	35,28	23,00	0,23
12	1,4	243,84	344,12	7,03	44,42	5,42	>0,01	132,48	7,42	29,64	24,00	0,03
13	0,8	243,84	393,28	7,03	45,12	5,65	>0,01	201,12	7,24	24,51	15,00	0,02
Média	0,76	213,69	254,20	7,19	46,01	4,38	0,46	166,81	7,45	31,64	17,52	2,58
D.P	0,22	32,25	121,35	0,35	5,98	4,12	2,11	56,40	0,31	10,15	15,85	8,85
CV (%)	3,46	6,62	2,09	20,18	7,69	1,06	0,21	2,96	24,10	3,11	1,10	0,29

\*AT1 Alcalinidade total inicial, \*\*AT2 Alcalinidade suplementada CaCO<sub>3</sub>.

Como é possível observar pela Tabela 12, a atividade das bactérias oxidadoras de nitrito foi inibida a partir da restrição de alcalinidade. Na mesma tabela, apresentam-se os resultados da alcalinidade, do pH na entrada e saída do reator e os valores médios de oxigênio dissolvido durante as bateladas. Enquanto na Figura 14, visualiza-se o comportamento das formas nitrogenadas na entrada e saída das bateladas de quatro horas.



**Figura 14.** Formas nitrogenadas na saída do reator no tempo de ciclo de 4 horas.

Na Figura 14, observa-se que as estratégias de inibição de organismos oxidadores de nitrito, através do controle de temperatura, baixo nível de oxigênio dissolvido e fornecimento de alcalinidade para 50% de oxidação da amônia, foram eficazes na inibição da formação de nitrato. No entanto, verifica-se também que tais fatores ainda não foram suficientes para que a nitrificação parcial fosse atingida.

Como o oxigênio dissolvido é o agente regulador na taxa de conversão de nitrogênio amoniacal a nitrito e do mesmo a nitrato, ainda fez-se necessária maior investigação desse fator.

Segundo Zhu et al. (2008), para a implementação bem sucedida da tecnologia de nitrificação parcial, o ponto crítico está em como manter a nitrificação parcial de amônio a nitrito. A nitrificação parcial pode ser obtida seletivamente, inibindo-se as bactérias responsáveis pela oxidação de nitrito a partir da regulação adequada do sistema OD, concentração microbiana (SSV), TDH, pH, temperatura, concentração de substrato e de carga, padrão operacional de arejamento e diversos outros inibidores.

Zhu et al. (2008) reforçam ainda que, em afluentes com concentrações de nitrogênio amoniacal próximos de 50 mg.L<sup>-1</sup>, é ainda mais difícil atingir a taxa de

nitritação do que em afluentes com altas concentrações, devido ao baixo coeficiente de saturação da amônia, explicado por Zhang et al. (2011), conforme pode ser visto na Figura 7.

Em águas residuárias com altas concentrações de  $\text{N-NH}_4^+$ , o controle do processo é geralmente rápido, pois o rápido padrão de crescimento das bactérias oxidadoras de amônia, favorece o acúmulo de nitrito em reatores de nitrificação parcial, por causa da elevada concentração de amônia (Surmacz-Gorska et al. 1997). Esse comportamento explica porque é mais fácil alcançar a nitrificação parcial para tratamento de águas residuais com elevadas concentrações de amônia do que implementar e manter a nitrificação parcial estável com o tratamento de esgoto doméstico comum, que apresenta baixa concentração deste nutriente (SLIEGRIST et al. 1998; VAN DONGEN et al. 2001).

No tempo de ciclo de quatro horas, o parâmetro NTK na entrada apresentou concentração média de  $69,92 \pm 29,50$  e  $35,93 \pm 11,30 \text{ mg.L}^{-1}$  na saída do reator, a DQO apresentou concentração média na entrada do reator de  $52,44 \pm 10,24$  e na saída o valor médio foi de  $28,53 \pm 6,62 \text{ mg.L}^{-1}$ , também demonstrando atividade heterotrófica.

Mediante os resultados obtidos, na próxima etapa experimental, buscou-se investigar a vazão de ar ideal para atingir a concentração desejada de oxigênio dissolvido para obter a relação 50% N-NAT e 50% nitrito dentro do reator.

### **5.1.6 Tempo de ciclo Variável - Fase V**

Após a inibição completa da atividade das bactérias oxidadoras de nitrito, pela restrição de alcalinidade, iniciou-se a investigação sobre as condições ideais de oxigênio dissolvido para atingir a nitritação parcial. Para tanto, foi necessário realizar um ensaio a fim de monitorar tanto o processo de nitritação como a concentração de oxigênio dissolvido com vazão fixa de  $0,1 \text{ L.min}^{-1}$ , a menor vazão de ar do fluxômetro, utilizado no experimento.

#### **5.1.6.1 Ensaio para determinação da concentração mínima de Oxigênio Dissolvido para Nitritação Parcial**

Uma vez estabelecido o processo de nitritação, seguiu-se o experimento a fim de investigar a taxa de oxigênio dissolvido ideal para o processo de nitritação parcial de efluente de abate de aves.

As condições de alcalinidade e a temperatura foram mantidas, de acordo com a fase IV, e o teste ocorreu a partir da fixação da vazão de fornecimento de ar em  $0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , o que permitiu uma concentração de OD variando entre 0,5 e  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Visto que a concentração de nitrogênio amoniacal no efluente de abate de aves utilizado era baixa, em média  $64,046 \pm 10,93 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , quando comparada às respostas de outros trabalhos, como PRÁ et al. (2012), que ao trabalhar com efluente de dejetos suíno encontrou valores de nitrogênio amoniacal de  $1343,56 \pm 362,28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , foram fixadas leituras de oxigênio dissolvido a cada 10 minutos, e foram coletadas amostras para análise de nitrito a cada 30 minutos. Foi possível confeccionar o gráfico da Figura 15 com esse sistema de amostragem, o qual mostra o ponto de cruzamento das retas decrescente de N-NAT e crescente de nitrito, apontando o tempo de ciclo para a nitrificação parcial com esta vazão de ar utilizada.

O tempo de ciclo determinado nesta batelada teste foi de cinco horas. Os resultados dos parâmetros utilizados no monitoramento do ciclo estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13.** Condições e resultados da batelada referentes ao teste de Oxigênio Dissolvido.

Parâmetros	Condições iniciais	Condições finais
pH	7,06	7,30
Alc. Total ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	260,30	157,10
Alc. Adicionada inicial ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	245,80	-
N-NAT ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	41,44	22,00
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3,00	21,00
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0,09	0,09
OD ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0,18	0,96
Temperatura (°C)	30,0	30,0

A análise de nitrogênio amoniacal foi realizada no início da batelada e foi fornecida a alcalinidade; assim, quando o nível de nitrito chegou ao valor de 50% do nitrogênio amoniacal de entrada, a análise de N-NAT foi então repetida. Assim, comprovou-se a condição de nitrificação parcial do efluente final, por conseguinte, a batelada teste foi encerrada.

O comportamento do reator durante a batelada teste com monitoramento em função do tempo da concentração de oxigênio dissolvido pode ser observado na Figura 15.

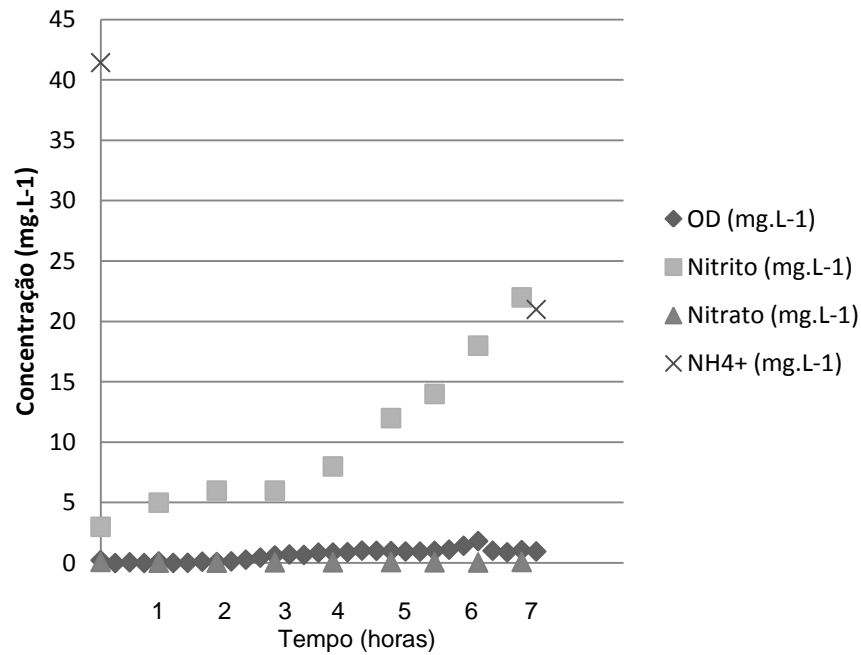


Figura 15. Concentração das formas nitrogenadas ao longo do tempo no sistema em batelada sequencial.

O comportamento detalhado da concentração de oxigênio dissolvido durante a batelada teste é apresentado na Figura 16.

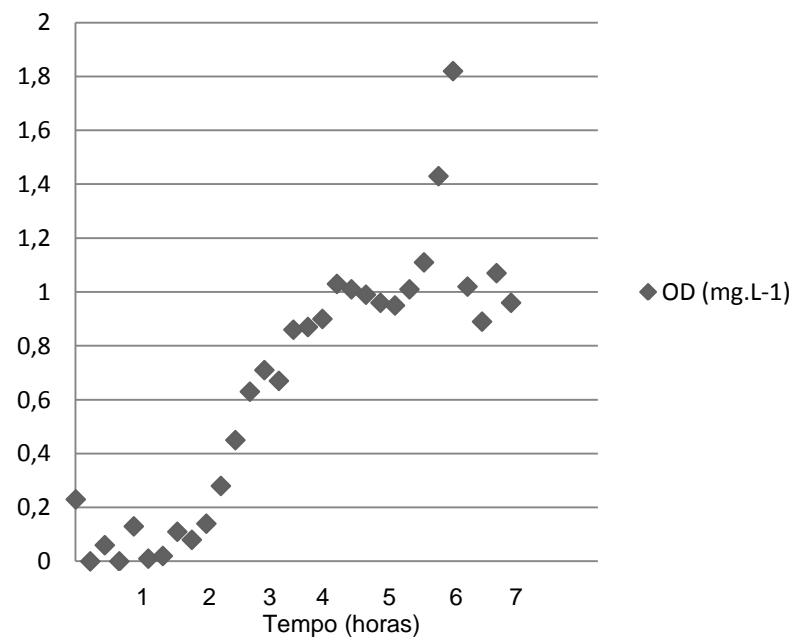


Figura 16. Comportamento da concentração do oxigênio dissolvido em função do tempo no reator em batelada sequencial.

Ao se analisar o comportamento do oxigênio dissolvido ao longo do tempo, uma vez que o ar seja insuflado para dentro do reator e as leituras de oxigênio dissolvido apresentarem valores próximos a zero, percebe-se que os microrganismos



tiveram consumo intenso do oxigênio até a primeira hora do ciclo, sem apresentar um elevado percentual de conversão do N-NAT a nitrito (Figura 15), visto que na primeira hora observou-se apenas o acúmulo de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de nitrito, sendo  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  considerados como resíduo da batelada anterior.

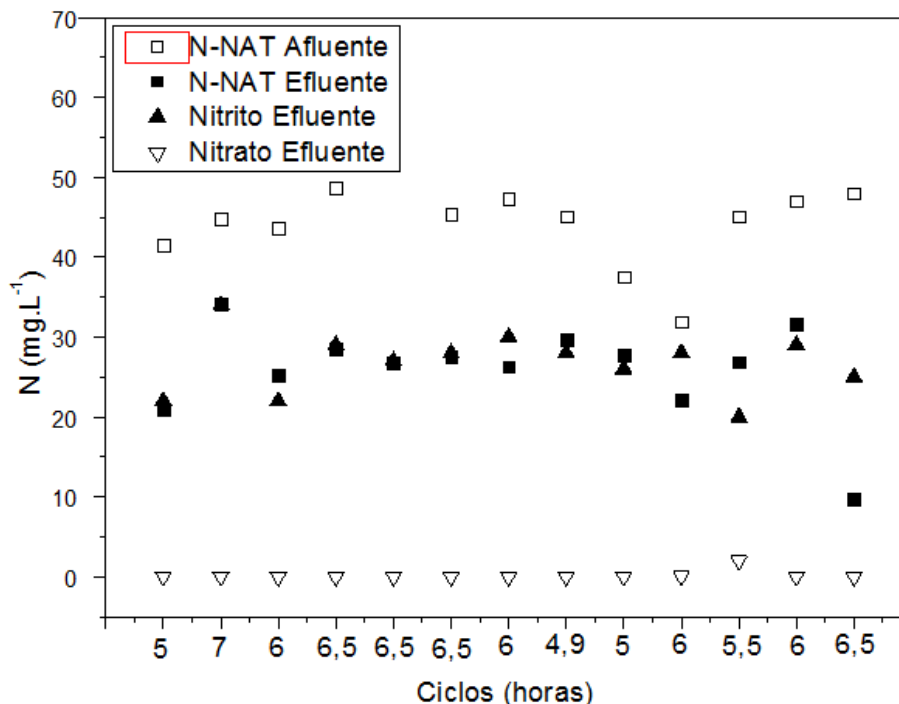
Na segunda hora de ciclo, observa-se que a concentração manteve-se em duas amostragens com o valor de  $6 \text{ mg.L}^{-1}$  e que os valores de oxigênio dissolvido continuaram em níveis muito baixos. Ao comparar os valores de oxigênio dissolvido ao valor da constante de saturação do modelo de Monod, que para as bactérias oxidadoras de amônia a constante de saturação é de  $0,3 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$ , conforme Wiesmann (2007), portanto, nesse momento, constatou-se que houve inibição da oxidação de amônia devido à baixa concentração de OD.

Quando se constatou a inibição das bactérias oxidadoras de amônia na segunda hora do ciclo, percebeu-se que houve, concomitantemente, o início do acúmulo de oxigênio dissolvido, o qual elevou a concentração de oxigênio no reator acima do valor da constante de Monod. Assim, a oxidação do restante da amônia presente, ocorreu no reator.

A constante de Monod para bactérias oxidadoras de nitrito é de  $1,1 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$  (WIESMANN, 2007). Como durante praticamente todo o ensaio a concentração de OD esteve abaixo desse valor, pode-se concluir que a taxa de oxigênio dissolvido também atuou como inibidor do processo de nitratação. Isso indica que a insuflação de ar de acordo com a taxa de  $0,35 \text{ L}_{\text{ar}}\cdot\text{L}_{\text{reator}}^{-1}$  é suficiente para a nitratação parcial em reatores operados com baixa concentração de nitrogênio amoniacal, como é o caso do experimento em questão.

#### **5.1.6.2 Apresentação dos dados obtidos com tempo de ciclo variável**

A determinação do tempo de ciclo ideal para nitratação parcial do efluente de abate de aves com baixa concentração de nitrogênio amoniacal foi obtida a partir de mais 12 ensaios. Além disso, foram monitoradas as condições de oxigênio dissolvido, nitrito e nitrato, conforme está apresentado no item 5.1.6.1. Esses resultados são mostrados na Figura 17.



**Figura 17.** Comportamento da concentração das formas nitrogenadas na saída das bateladas com tempo de ciclo variável.

O comportamento em função do tempo das bactérias oxidadoras de amônia, apresenta variação de tempo de ciclo com média aproximada de 6,03 horas e o valor modal de tempo de ciclo foi 6,5 horas.

Blackburne et al. (2007), assim como demonstrado neste trabalho, também utilizaram baixa concentração de oxigênio dissolvido (OD) em um reator nitrificante no modelo contínuo. O enriquecimento de bactérias oxidadoras de amônia foi conseguido com concentração de OD de 0,4 mg.L<sup>-1</sup>. A maior afinidade de oxigênio para as bactérias oxidadoras de amônia, quando comparada às bactérias oxidadoras de nitrito, foi fundamental para alcançar o objetivo do trabalho citado. Isso foi verificado por meio da determinação da constante de saturação de oxigênio,  $K_o$ . O valor de resistência de transferência da massa de oxigênio para o enriquecimento das oxidantes de amônia foi de  $0,033 \pm 0,003$  mg.L<sup>-1</sup> e para as bactérias oxidantes de nitrito, esse resultado foi de  $0,43 \pm 0,08$  mg.L<sup>-1</sup>.

Assim como neste trabalho, Sun et al (2010) afirmam que, em muitas pesquisas, a nitrificação foi conseguida a partir da aplicação de controle em tempo real em reatores do modelo RBS.

Em um reator em batelada sequencial, a nitrificação via nitrito (*Sharon*) pode ser alcançada com a elevada concentração de amônia, em uma faixa apropriada de pH e baixa relação carbono x nitrogênio, afirmam GALÍ et al, 2011.

Gu et al. (2012) realizaram pesquisas e avaliaram o desempenho do processo de nitrificação parcial, em condições de baixa temperatura. A pesquisa foi desenvolvida com um reator em batelada sequencial e controle em tempo real. Tal decisão ocorreu como estratégia para atingir o objetivo da pesquisa, com base na coleta de dados de um aerador de frequência (que informava as condições de OD na forma de frequência) e pH. Com esse sistema, o ponto de transformação do nitrogênio era marcado na curva do sistema de aeração e do nitrito, cujo ponto ápice da curva de pH, identificava as fases aeróbias e anóxicas, respectivamente. A taxa de acúmulo de nitrito aumentou rapidamente de 19,8% para 90%. A nitrificação parcial foi obtida a uma temperatura baixa (11-16 °C).

No trabalho realizado por Gu et al (2012), os pesquisadores realizaram a análise de Hibridização em *situ* Fluorescência (FISH), cujos resultados demonstraram que as bactérias de oxidação de amônia tinham se desenvolvido de forma dominante entre as nitrificantes.

Na Figura 18, está demonstrado todo o comportamento do reator em batelada sequencial ao longo do experimento. O fator concentração de nitrogênio de entrada baixo, quando comparado a outros trabalhos, interferiu visivelmente na estabilidade do processo.

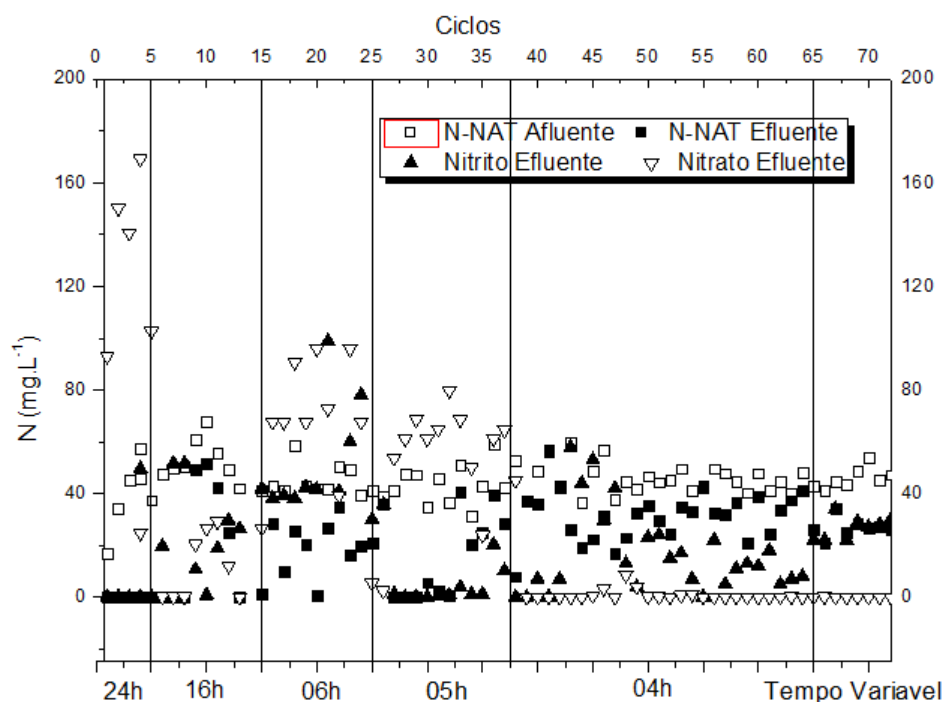


Figura 18. Comportamento do reator em batelada em todos os tempos de ciclo testados.

Neste modelo de reator, uma vez estabelecida a inibição das bactérias oxidadoras de nitrito, foi possível interromper o processo de nitrificação quando chegou-

se na relação desejada de oxidação de 50% da amônia, mantendo no reator 50% de nitrito, como demonstrado na última parte do gráfico apresentado na Figura 18.

Os resultados de NTK e DQO desta fase também reforçam a ocorrência de amonificação no reator a partir do consumo da DQO, percebido pelos valores de afluente e efluente desse parâmetro, o NTK na entrada foi de  $71,53 \pm 6,05$  e na saída  $41,06 \pm 7,36$   $\text{mg.L}^{-1}$ , a DQO na entrada do reator foi de  $81,19 \pm 11,39$  e  $43,05 \pm 11,49$   $\text{mg.L}^{-1}$ .

BUCKMAN & BRADY (1969), ao realizarem estudos com solos, afirmam que as reações de amonificação também podem ser mediadas por microrganismos heterotróficos, como bactérias, fungos e actinomicetos. Porém, as nitrobactérias são consideradas mais efetivas e de maior importância para este processo.

Madigan et al. (2010) afirmam que, durante a decomposição da matéria orgânica, desde que existam condições favoráveis, ao invés de se transformar em nitrato, parte da matéria orgânica transforma-se em amônio. O íon amônio resultante provém, portanto, tanto da decomposição aeróbica quanto anaeróbica, da matéria orgânica por organismos heterotróficos.

## **5.2 Resultados da nitrificação parcial no reator em fluxo contínuo**

Os resultados das formas nitrogenadas na entrada e saída do reator de fluxo contínuo estão apresentados na Figura 19. O reator foi operado durante 45 dias nas condições de TDH de 6h, vazão de ar de  $0,1 \text{ L.min}^{-1}$  e concentração de sólidos (SSV) nos primeiros cinco dias de  $2700 \text{mg.L}^{-1}$  e  $1500 \text{mg.L}^{-1}$  nos demais 40 dias de experimento.

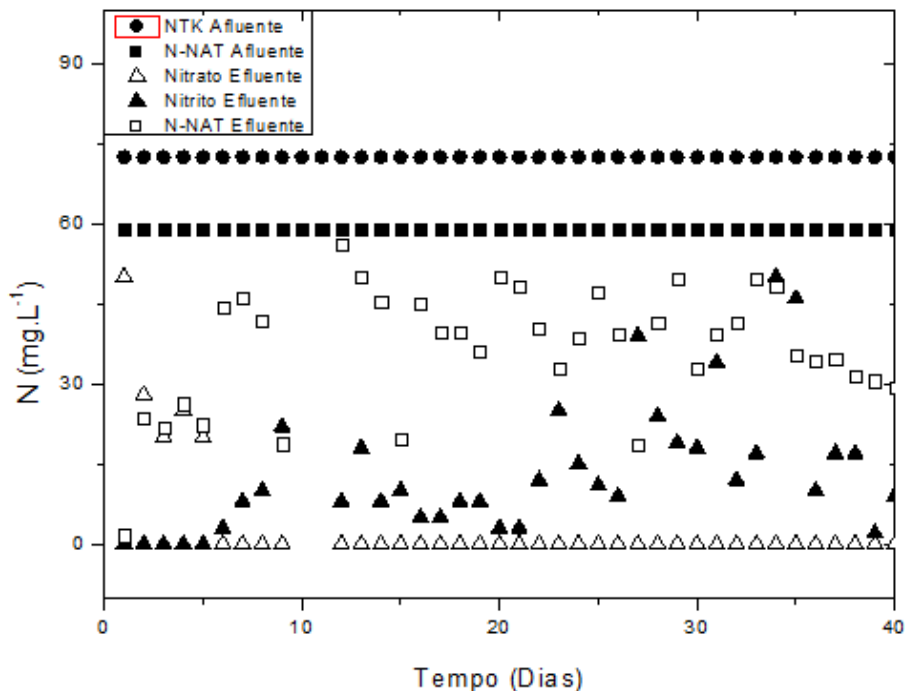


Figura 19 – Formas nitrogenadas no afluente e efluente do reator de fluxo contínuo.

Observou-se a ocorrência de nitrificação completa nos primeiros dias de funcionamento do reator em fluxo contínuo.

Neste reator, assim como no reator em batelada sequencial, também foi encontrada a mesma dificuldade de estabilização do processo de nitrificação parcial, devido à baixa concentração de nitrogênio amoniacal no efluente a ser tratado.

Prá et al., (2012), ao trabalharem com reator em fluxo contínuo de nitrificação parcial com biomassa imobilizada do tipo “*swim bed*”, utilizaram 2100 mg SSV L<sup>-1</sup> na inoculação do reator, no tratamento de efluente de dejetos suíno, com concentração inicial de 300 mg L<sup>-1</sup> de N-NH<sub>3</sub>. Os autores utilizaram relação SSV/N-NH<sub>3</sub> com valor 7, a qual foi suficiente para promover a nitrificação parcial nos primeiros 15 dias do experimento.

No presente estudo, a relação SSV/N-NH<sub>3</sub> inicial foi de 46,35, levando-se em consideração 2700 mg.L<sup>-1</sup> de SSV e 58,24 mg.L<sup>-1</sup> de nitrogênio amoniacal, determinados na caracterização do lote de efluente de abate de aves, utilizados na partida do reator.

Segundo Ferreira (2002), os valores de produção celular calculados das relações teóricas de liberação de energia são 0,29 g SSV/g N-NH<sub>4</sub> e 0,084 g SSV/g NO<sub>2</sub> para *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, respectivamente. Os valores de produção celular em experimentos são menores, segundo o autor, 0,04 a 0,13 g SSV/g N-NH<sub>4</sub> e 0,02 a 0,07 g SSV/g N-NO<sub>2</sub>. Assim sendo, os valores práticos são mais baixos porque

uma fração da energia livre liberada pela oxidação é desviada para a manutenção de funções microbianas. A produção total de nitrificadoras, quando se considerar nitrificação como processo de única etapa na oxidação de amônia para nitrato, é de 0,06 a 0,20 g SSV/g N-NH<sub>4</sub> oxidada.

Diante da diferença de produção de sólidos suspensos voláteis, apresentada por Ferreira (2002), e visto que a relação de SSV/N-NH<sub>3</sub> foi muito elevada quando comparada ao trabalho de Prá et al. (2012), optou-se por reduzir a concentração de sólidos em aproximadamente 50% e manter concentração de 1500 mg.L<sup>-1</sup> de SSV no reator, a fim de se obter, de imediato, o mesmo efeito de lavagem dos organismos oxidantes de nitrito para fora do reator, visto que deve predominar no lodo bactérias oxidantes de amônia.

Como pode se verificar na Figura 19, a partir do sexto dia de operação, iniciou-se o acúmulo de nitrito, porém, o mesmo não foi suficiente para atingir a nitrificação parcial. Do dia 6 ao dia 25, nota-se que o comportamento do acúmulo de nitrito é semelhante. Do dia 25 ao dia 40, notou-se uma breve elevação no acúmulo de nitrito, o qual permaneceu entre 10 e 25 mg.L<sup>-1</sup>. Durante o tempo de operação, o reator apresentou quatro picos de acúmulo de nitrito, superiores a 35 mg.L<sup>-1</sup>. Ainda sobre a Figura 19, nota-se que também houve atividade de amonificação no reator, mesmo efeito descrito no reator em batelada sequencial.

Durante os 40 dias de operação do reator em fluxo contínuo, pôde-se verificar que o mesmo não apresentou comportamento estável. Esse comportamento é atribuído à baixa concentração de nitrogênio amoniacal do efluente de abate de aves, fator que dificulta a estabilidade para atingir a oxidação de 50% de nitrogênio amoniacal a nitrito.

Blackburne et al., (2007) realizaram trabalho semelhante tendo como substrato o efluente de esgoto doméstico e variação de concentração de amônia entre 200 e 420 mgN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. Observa-se um comportamento semelhante ao encontrado neste estudo quanto à instabilidade do sistema. Os autores citados atingiram a inibição completa dos organismos oxidadores de nitrito a partir do centésimo dia de experimento. A concentração de amônia livre utilizada como inibidor foi de 20 mg.L<sup>-1</sup>, porém, a relação de 50% nitrogênio amoniacal e nitrito não foi atingida.

Zhu et al. (2008) relatam ainda que ao se trabalhar com reator contínuo, para nitrificação parcial com recirculação do lodo, tem-se ainda a problemática relacionada à concentração de nitrito no efluente, que é igual à concentração de nitrito na vazão de reciclo. Tal problema não foi identificado neste trabalho devido à vazão de reciclo ser muito baixa.

O reator operado no modelo em fluxo contínuo apresentou, na saída, o efluente com pH médio de  $7,50 \pm 0,33$ , alcalinidade parcial média de  $149,55 \pm 44,74 \text{ mg.L}^{-1}$ , alcalinidade total média de  $185,18 \pm 53,27 \text{ mg.L}^{-1}$  e DQO média de  $118,78 \text{ mg.L}^{-1} \pm 54,37 \text{ mg.L}^{-1}$ .

O reator no modelo contínuo mostrou-se mais sensível à concentração de biomassa, assim, foi necessária uma menor concentração de sólidos suspensos voláteis por g de N-amoniaco quando comparada à concentração utilizada no reator no modelo batelada.

O reator no modelo contínuo apresenta a vantagem, descrita por diversos autores (Prá et al., 2012; SCHMIDELL et al., 2007), de promover a lavagem dos microrganismos oxidantes de nitrito, quando se trabalha com tempo de detenção hidráulico menor do que o tempo de duplicação das bactérias. Tal fator associado à baixa concentração de oxigênio dissolvido, juntamente com o controle de alcalinidade, impediram o acúmulo de nitrato no reator.

## 6. CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- foi atingido o objetivo quanto à inibição dos organismos oxidantes de nitrito nos dois reatores;
- No reator operado em batelada sequencial, a restrição de alcalinidade foi a estratégia de inibição de bactérias oxidadoras de nitrito mais eficaz de todas as estratégias testadas;
- A única estratégia que alcançou a nitrificação parcial no reator em batelada sequencial foi o monitoramento da nitrificação ao longo do tempo com interrupção da batelada quando atingia acúmulo de 50% de nitrito;
- O tempo médio de ciclo das bateladas onde ocorreram a nitrificação parcial foi de  $6,03 \pm 0,63$  horas;
- As condições ideais para nitrificação parcial do reator em batelada sequencial não foram suficientes para atingir a nitrificação parcial no reator de fluxo contínuo;
- Para atingir o objetivo de inibição das bactérias oxidantes de nitrito no reator em modelo contínuo foi necessária a redução de biomassa em 50%, quando comparado ao modelo em batelada sequencial;
- A dificuldade de estabilização dos sistemas foi atribuída à baixa concentração de N-NAT presente no afluente nos dois sistemas, batelada e contínuo;



## **7. Considerações finais**

Considerando os resultados e as conclusões desta pesquisa, pode-se sugerir para investigações futuras:

- Utilizar um efluente com maior teor inicial de nitrogênio amoniacal;
- Utilizar meio suporte nos dois reatores, para auxiliar no controle da biomassa;
- Completar o processo Sharon acoplando um reator Anammox na sequência do reator de nitrificação parcial.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELING, U, SEYFRIED, C.F.. Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater. Nitrogen removal via nitrite. **Water Science Technology**. V.26. n5-6. P.1007-1015, 1992.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington, DC: APHA, (2005).

ANDRADE, L., KUMMER, A. C. B.; FAZOLO, A., DAMASCENO, S., HASAN, S. D. M.. Influência de nitrogênio amoniacal e vazão de ar no processo de nitrificação, etapa de tratamento de efluente de abatedouro de peixe. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal, v.30, n.1, p.160-167, jan./fev. 2010.

ANTHONISEN, C.A.; LOEHR, R.C.; PRAKASAM, T.B.S.; SRINATH, E.G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. **Journal WPCF**, Usa, n. 48, p.835-852, 1976.

BLACKBURNE, R., YUAN, Z., KELLER, J.. Partial nitrification to nitrite using low dissolved oxygen concentration as the main selection factor. **Biodegradation**. 303-312, 2007.

BRESSAN, C.R., SOARES, H.M. KUNZ, A. **Limiting alkalinity to control partial nitrification in a sequencing batch reactor (SBR) in order to adequate an effluent to anammox processes**. II Simpósio Internacional Sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA. Foz do Iguaçu-PR-Brasil, 2011.

BUCKMAN, H.O. & BRADY, N.C. 1969. **The nature and properties of soils**. Macmillan, London.

CALLADO, N. H.; FORESTI, E. **Tratamento de esgoto doméstico com remoção de nitrogênio e fósforo em reatores sequenciais em batelada**. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária E Ambiental (Abes), 27., 2000, Porto Alegre. **Anais**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000. I-041, p. 1-8.

CASTRO DANIEL, L. M.; POZZI, E.; FOREST, E.; CHINALIA, F.A. Removal of Ammonium via Simultaneous Nitrification- Denitrification Nitrite-Shortcut in a Single packed-bed Batch Reactor. **Bioresource Technology**, Eua, n. 100, p.1100-1107, 2009.

CERVANTES, F.J. **Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution**. London, NY: IWA Publishing, p.420, 2009.

COLLIVER, B. B., STEPHENSON, T. Production of nitrogen oxide and dinitrogen oxide by autotrophic nitrifiers. **Biotechnology Advances**, Vol.18, pp.219-232, 2000.

Costa, C. A. (2003) Pesquisa e Desenvolvimento de Nova Técnica para o Tratamento de Águas Efluentes Amoniacais. **XIX Prêmio Jovem Cientista – Água Fonte de Vida**. <[http://www.ufrgs.br/ltn/attachments/115\\_cristina.pdf](http://www.ufrgs.br/ltn/attachments/115_cristina.pdf)>, acesso em 10-06-2013.

DALLAGO, R. C. **Remoção Biológica de Nitrogênio de efluente avícola utilizando reator em batelada seqüencial**. 2009. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel-PR, 2009.

DALLAGO, R.C., GOMES, S.D., MEES, J.B.R., ASSIS, T.M., HASAN, S.D.M., KUNZ, A. Nitrification and denitrification of a poultry slaughterhouse wastewater according to cycle time and ammoniacal nitrogen concentration using surface response Methodology. **Journal of Food, Agriculture & Environment**. Vol.10 (2): 856-860. 2012.

Damasceno, S.; Cereda, M. P.; Pastore, G. M.; Oliveira, J. G.,. Production of volatile compounds by *Geotrichum fragrans* using cassava wastewater as substrate. **Process Biochemistry**. 39, 411-414. 2003.

DAPENA-MORA, A.; CAMPOS, J.L., MOSQUERA-CORRAL, A.; JETTEN, M.S.M., MENDEZ, R. Stability of the ANAMMOX process in a gas-lift reactor and a SBR. **J. Biotech**. 110: 159-170, 2004.

DERKS, Y. M. **Uso da respirometria para avaliar a influência de fatores operacionais e ambientais sobre a cinética de nitrificação**. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

FERREIRA, A. F. **Uso da respirometria na avaliação da influência do pH na capacidade ativa das bactérias nitrificantes**. Dissertação de Mestrado. 80 p. Campina Grande-PB: UFCG, 2002.

GALÍ, A.; DOSTA, J.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; MATA-ALVAREZ, J. Two ways to achieve an anammox influent from real reject water treatment at lab-scale: Partial SBR nitrification and SHARON process. **Process Biochemistry**. 715-720, 2011.

GAPES, D.J.; KELLER, J. Impact of oxygen mass transfer on nitrification reactions in suspended carrier reactor biofilms. **Process Biochemistry, Australia**, n. 44, p. 43-53, 2009.

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

GU, S.; WANG, S., YANG, Q., YANG, P., PENG, Y. Start up partial nitrification at low temperature with a real-time control strategy based on blower frequency and pH. **Bioresource Technology**. 34-41, 2012.

HAGOPIAN, D.S.; RILEY, J.G. A Closer Look At The Bacteriology of Nitrification. **Aquacultural Engineering**, Eua, n. 18, p.226-244, 1998.

HENZE, M.; HARREMOËS, P.; ARVIN, E.; LA COUR JANSEN, J. **Wastewater treatment: Biological and chemical processes**. 3 ed. Berlin, Germany: Springer. 2001. 430 p.

HUNIK, J. H., MEIJER, H. J. G., TRAMPER, J. Kinetics of *Nitrobacter agilis* at extreme substrate, product and salt concentrations. **Appl Microbiol Biotechnol** 40(2-3):442-448, 1993.

JANG J D; BARFORD J P; LINDAWATI; RENNEBERG R. Application of biochemical oxygen demand (BOD) biosensor for optimization of biological carbon and nitrogen removal from synthetic wastewater in a sequencing batch reactor system. **Biosensors and Bioelectronics**, Eua, 19, 805-812, 2004.

Kurniawan, T.A.; Lo, W.H. e Chan, G.Y. (2006). "Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate." **Journal of Hazardous Materials**, B129, 80 – 100.

KUYPERS MM, SLIEKERS AO, LAVIK G, SCHMID M, JORGENSEN BB, KUENEN JG, SINNINGHE DAMSTÉ JS, STROUS M, JETTEN MS. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea. **Nature**. 608-611, 2003.

LOPES, C. L.. **Efeito da aeração e do tempo de ciclo na remoção biológica de nitrogênio de efluente da indústria avícola**. Cascavel, 2011. 62p. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Microbiologia de Brock**. 12. ed. São Paulo: Prentice Hall, 2010.

MEES, J.B.R. **Otimização da remoção biológicas de nitrogênio de efluente de abate e industrialização de aves usando reator em bateladas sequenciais**. Cascavel, 2010. 83p. Tese (doutorado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and reuse**. 4 ed. New York, USA: McGraw Hill, p. 1819, 2003.

MULDER, A.; VAN DE GRAAF, A. A.; ROBERSON, L. A.; KUENEM, J. G.. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized reactor. **FEMS Microbiol. Ecol.**, v. 16, p. 177-184, 1995.

PRÁ, M. C.; KUNZ, A.; BORTOLI, M.; PERONDI, T.; CHINI, A.. Simultaneous removal of TOC and TSS in swine wastewater using the partial nitrification process. **Journal Of Chemical Technology And Biotechnology**, 2012.

SCHEEREN, M. B. ; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R. ; DRESSLER, V. L.. O processo anammox como alternativa para tratamento de águas residuárias, contendo alta concentração de nitrogênio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** (online), V. 15, P. 1289-1297, 2011.

SCHIERHOLDT NETO, G. F. **Desenvolvimento de uma Flora de Microrganismos Oxidadores Anaeróbios de Amonia Utilizando Inóculos Provenientes de Dejeito Suíno** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SCHMIDELL, W.; SOARES, H. MM.; ETCHEBEHERE, C.; MENES, R. J.; BERTOLA, N. C.; CONTRERAS, E. M.. Tratamento biológico de águas residuárias. Florianópolis:

Gráfica PaperPrint, 2007.

SEDLAK, R. **Phosphorus and nitrogen from municipal wastewater: principles and practice**. Chelsea: Lewis Publisher, 1991.

SILVA FILHO, H. A. Nitrificação em Sistemas de Lodo Ativado. 2009. 134 f. Dissertação (Mestrado) – **Universidade Federal de Campina Grande**, Campina Grande, 2009.

SUN, H. W., YANG, Q., HOU, H. X., ZHANG, S.J., YANG, Y.Y., PENG, Y. Z.. Achieving the nitrite pathway using FA inhibition and process control in UASB-SBR system removing nitrogen from landfill leachate. **Chemistry**. 1210–1216, 2010.

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

TEIXEIRA, R. M.. **Remoção de nitrogênio de efluentes da indústria frigorífica através da aplicação dos processos de nitrificação e desnitrificação em biorreatores utilizados em um sistema de lagoas de tratamento**. 2006. 154p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

UNIÃO BRASILEIRA DE AVICULTURA E UNIÃO BRASILEIRA EXPORTADORA DE FRANGO – UBABEF. **Relatório Anual 2011/2012**. Disponível em: <http://www.ubabef.com.br>. Acesso em: 15 de junho de 2013.

VAN DE GRAAF, A. A.; BRUIJIJ, P.; ROBERTSON, L. A.; JETTEN, M. S. M.; KUENEN, J. G.. Metabolic Pathway of Anaerobic Ammonium Oxidation on the Basis of <sup>15</sup>N Studies in a Fluidized Bed Reactor. **Microbiology**, v.143, p.2415-2421, 1997.

VAN DONGEN, L.G.J.M, JETTEN, M.S.M, VAN LOOSDRECHT, M.C.M. **The Combined Sharon/ANAMMOX Process**. Foundation for Applied Water Research. IWAPublishing, London, 2001.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicação para projeto e operação**. Campina Grande-PB: EPGRAF, 1999, 471 p.

VIANCELLI, A., KUNZ, A., ESTEVES A.P., BAUERMANN, F.V., FURUKAWA, K., FUJII, T., ANTÔNIO, R.V., VANOTTI, M. Biodiversity of bacteria from a stream until Anaerobic Activity Anammox bioreactor inoculated with sludge Swine. **Biology And Technology An International Journal**. Vol.54, n. 5: pp.1035-1041, 2011.

VIANCELLI, A., KUNZ, A., R.L.R. STEINMETZ J.D. KICH, C.K. SOUZA, C.W. CANAL, A. COLDEBELLA, P.A. ESTEVES, C.R.M. Barardia. Performance of two swine manure treatment systems on chemical composition and on the reduction of pathogens. **Chemosphere**. Volume 90, Issue 4, January 2013, Pages 1539–1544, 2013.

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

Lavras, 2001, 110p.

WIESMAN, U. Biological nitrogen removal from wastewater. In: **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**, Alemanha, A. Fiechter(ed). Berlin, Ny: Springer-Verlag. v.51, p.113-154, 2007.

ZHANG, L. *et al.* High-rate partial nitrification treatment of reject water as a pretreatment for anaerobic ammonium oxidation (anammox). **Bioresource Technology**, v. 102, p. 3761-3767, 2011.

ZHENG W, YANG Q, ZHANG SJ, MA Y, LIU XH, PENG YZ. Analysis of nitrifying bacteria in short-cut nitrification–denitrification processes by using Fish, PCR-DGGE and Cloning. **Acta Scientiae Circumstantiae** 26(5):734–739, 2006.

ZHU, G. *et al.* Biological Removal of Nitrogen from Wastewater. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 192, p. 159-195, 2008.