

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

PRISCILA ARCOVERDE WOSIACK

**REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA CARBONÁCEA E NITROGENADA
DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE RAÇÃO ANIMAL EM
REATOR DE LEITO ESTRUTURADO**

PONTA GROSSA
2014

PRISCILA ARCOVERDE WOSIACK

**REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA CARBONÁCEA E NITROGENADA
DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE RAÇÃO ANIMAL EM
REATOR DE LEITO ESTRUTURADO**

Dissertação apresentada para a obtenção do
título de Mestre em Ciência e Tecnologia
de Alimentos no Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Tecnologia de
Alimentos da Universidade Estadual de
Ponta Grossa

Orientadora: Prof^ª. Dra. Ana Cláudia
Barana

PONTA GROSSA
2014

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

W935 Wosiack, Priscila Arcoverde
Remoção de matéria orgânica carbonácea
e nitrogenada de águas residuárias da
indústria de ração animal em reator de
leito estruturado/ Priscila Arcoverde
Wosiack. Ponta Grossa, 2014.
91f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e
Tecnologia de Alimentos - Área de
Concentração: Ciências e Tecnologia de
Alimentos), Universidade Estadual de Ponta
Grossa.

Orientadora: Prof^a Dr^a Ana Cláudia
Barana.

1.Remoção de carbono. 2.Remoção de
nitrogênio. 3.Nitrificação.
4.Desnitrificação. 5.Reator biológico.
I.Barana, Ana Cláudia. II. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em
Ciência e Tecnologia de Alimentos. III. T.

CDD: 628.35

TERMO DE APROVAÇÃO

Priscila Arcoverde Wosiack

Remoção simultânea de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada de águas residuárias da indústria de ração animal em reator de leito estruturado.

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador


Prof^a. Dr^a. Ana Claudia Barana - UEPG


Prof^a. Dr^a. Maria Magdalena Ribas Döll – UEPG


Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos – UEPG


Prof^a. Dr^a. Deize Dias Lopes - UEL

Ponta Grossa, 06 de Junho de 2014.

**Dedico este trabalho aos meus familiares,
amigos, orientadora e a todos que
contribuíram para que este trabalho fosse concluído.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado oportunidade de seguir este caminho.

A minha família pelo carinho, apoio e auxílio em todos os momentos, principalmente a minha mãe Vanda Maria Arcoverde Silva.

Ao meu namorado, Bruno Remus Malaquias, pela paciência, ajuda, amor e companheirismo, em todas as horas.

A Prof^a. Dra. Ana Cláudia Barana pela oportunidade, orientação, paciência, contribuindo sempre com seus conhecimentos.

As alunas de iniciação Cássia Ribeiro Koki, Luisa Thomaz e Giane Gabardo, pela ajuda durante o período experimental deste trabalho.

Agradecimentos ao CNPq pelo auxílio financeiro (Proc. CNPq 483860/2011-4), a CAPES pela bolsa concedida e a FOCAM pela doação do efluente.

E a todos que de alguma forma contribuíram com a realização deste trabalho.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”. (Albert Einstein)

RESUMO

O tratamento das águas residuárias geradas nas indústrias de ração animal, caracterizadas por elevada carga orgânica e conteúdo nitrogenado, torna-se absolutamente necessário para atender aos padrões exigidos pela legislação e minimizar impactos ambientais em corpos de água. O tratamento biológico é uma maneira eficaz de se tratar resíduos potencialmente poluidores originados de processos agroalimentares. Porém, sistemas convencionais de tratamento de águas residuárias industriais, não possibilitam a remoção simultânea de matéria orgânica e nutrientes. Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de um reator de leito estruturado e fluxo contínuo, na remoção simultânea da matéria orgânica carbonácea, expressa em Demanda Química de Oxigênio (DQO), e nitrogenada, das águas residuárias de uma indústria de ração animal, sob condições de aeração intermitente. O sistema foi composto por um reator de leito estruturado mantido à temperatura de 30°C e taxa de recirculação de 5 vezes a vazão. O reator foi inicialmente operado em diferentes Tempos de Detenção Hidráulica (TDH), de sete, cinco, três e um dia, sob aeração contínua. Nestas condições foram verificadas remoções de DQO acima de 80% e de Nitrogênio Total (NT) acima de 60%. Os melhores resultados foram obtidos com TDH de três dias (91,8% de remoção de DQO e 93,3% de NT). A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para avaliar o efeito da aeração e da carga de NTK (Nitrogênio Total Kjeldahl) na remoção de DQO e NT, com TDH fixo em um dia. Foi verificado que o parâmetro aeração foi o que mais influenciou os resultados. A remoção de DQO chegou a 85% quando o reator foi aerado em 100% do tempo. A aeração também apresentou efeito positivo para a nitrificação, mas negativo para a desnitrificação. As melhores respostas para remoção de DQO, NT, nitrificação e desnitrificação, de 80,03%, 88,16%, 99,13% e 88,92%, respectivamente, foram obtidas com o reator operando com 158,2 minutos de aeração a cada ciclo de 180 minutos e 255,1 mg.L⁻¹ de NTK afluente. Diante destes resultados, conclui-se que este novo sistema foi eficiente na remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogenada.

Palavras-chaves: remoção de carbono, remoção de nitrogênio, nitrificação, desnitrificação, reator biológico.

ABSTRACT

The treatment of wastewater generated in the pet food industries, characterized by the high organic carbon and nitrogen content, becomes necessary to meet the standards required by the legislation and minimize environmental impacts on water bodies. Biological treatment is an effective way to treat potentially polluting wastes from agroindustries processes. However, conventional systems for treating industrial wastewater do not allow the simultaneous removal of organic carbon and nutrients. Thus, the present study aimed to evaluate the performance of a structured bed reactor with continuous flow, for the simultaneous removal of carbon organic, expressed as Chemical Oxygen Demand (COD), and nitrogen from wastewater of a pet food industry, under conditions of intermittent aeration. The system was composed by a structured bed reactor under 30°C of temperature, and recirculation ratio of 5 times the flow. The reactor was initially operated in different Hydraulic Retention Times (HRT) of seven, five, three and one day under continuous aeration. In such conditions were verified removal of COD above 80% and Total Nitrogen (TN) above 60%. The best results were obtained with HRT of three days (91.8% of COD removal and 93.3 % of TN). The response surface methodology was used to evaluate the effect of aeration and load of TKN (Total Kjeldahl Nitrogen) in the removal of COD and TN, with HRT fixed in 1 day. It was observed that the parameter aeration was the most important for the results. The removal of COD reached levels of 85% when the reactor was aerated on 100% of the time. Aeration also was positive for nitrification and negative for denitrification. The best responses obtained for the removal of COD and TN, nitrification and denitrification were 80.03%, 88.16%, 99.13% and 88.92%, respectively, and were obtained with 158.2 minutes of aeration in a cycle of 180 minutes, and 255.1 mg.L⁻¹ of the TKN affluent. In view these results, it was concluded that this new system was effective in simultaneous removal of nitrogen and carbon organic matter.

Keywords: carbon removal, nitrogen removal, nitrification, denitrification, biological reactor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Perfil esquemático da concentração de matéria orgânica, bactérias decompositoras e oxigênio dissolvido ao longo do percurso do curso d'água, e delimitação das zonas de autodepuração	19
Figura 2 – Ciclo convencional do nitrogênio	27
Figura 3 – Esquema de um floco de lodo ativado com regiões aeróbias e anóxicas .	31
Figura 4 – Ciclo simplificado do nitrogênio representando os processos de nitrificação, desnitrificação e ANAMMOX	34
Figura 5 – Processos não convencionais para remoção de nitrogênio.....	37
Figura 6 – Espumas de poliuretano utilizadas como suporte para a biomassa	42
Figura 7 – Esquema ilustrativo do sistema	43
Figura 8 – (a)Reservatório de alimentação e bomba de alimentação;(b)Aeradores; (c)Bomba de recirculação.	44
Figura 9 – Sistema para manutenção da temperatura interna do reator.....	45
Figura 10 – Intervalos de aeração e não aeração durante 24 horas.....	51
Figura 11 – Variação das concentrações de NTK, N-amoniacal, nitrito e nitrato no efluente durante o período de adaptação.....	52
Figura 12 – Comparação da variabilidade dos dados referente à remoção de DQO.	55
Figura 13 – Comparação da variabilidade dos dados referente à remoção de nitrogênio total.....	57
Figura 14 – Variação das eficiências de nitrificação e desnitrificação durante todo o experimento	58
Figura 15 – Esquema do meio suporte com regiões anóxicas e aeróbias.....	60
Figura 16 – Perfil de oxigênio em biofilme – espuma de poliuretano.....	61
Figura 17 – Gráfico de Pareto para a variável de resposta Remoção de DQO.....	68
Figura 18 – Superfície de resposta para remoção de DQO, em função da aeração e da concentração de NTK	70
Figura 19 – Gráfico de Pareto para as variáveis de resposta Remoção NT	71

Figura 20 – Gráfico de Pareto para a variável nitrificação	72
Figura 21 – Gráfico de Pareto para a variável desnitrificação.....	73
Figura 22 – Superfície de resposta para remoção de NT, em função da aeração e da concentração de NTK	76
Figura 23 – Superfície de resposta para nitrificação, em função da aeração e da concentração de NTK	76
Figura 24 – Superfície de resposta para desnitrificação, em função da aeração e da concentração de NTK	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrões de lançamentos em corpos hídricos estabelecido pelo IAP.....	20
Tabela 2 – Valores de DQO e N-NH ₄ de alguns efluentes industriais.....	22
Tabela 3 – Parâmetros analisados e métodos utilizados no experimento.	46
Tabela 4 – Caracterização do efluente bruto da fábrica de ração animal.	47
Tabela 5 – Condições operacionais com diferentes tempos de retenção hidráulica (TDH).....	49
Tabela 6 – Matriz de ensaios com as variáveis codificadas e reais.	50
Tabela 7 – Média das análises de DQO afluente, efluente e sua porcentagem de remoção.....	54
Tabela 8 – Médias das análises do afluente e do efluente referentes ao nitrogênio ..	58
Tabela 9 – Variações de pH e alcalinidade no afluente e efluente em todas as fases	62
Tabela 10 – Concentração média de sólidos no afluente e no efluente em todas as fases	64
Tabela 11 – Delineamento composto central rotacional (DCCR) e dados experimentais para remoção de DQO e nitrogênio.....	65
Tabela 12 - Efeitos estimados para a remoção de DQO (%).	67
Tabela 13 – Efeitos estimados para a remoção de NT (%).....	71
Tabela 13 – Efeitos estimados para nitrificação (%)	72
Tabela 13 – Efeitos estimados para desnitrificação (%).....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANAMMOX	<i>Anaerobic Ammonium Oxidation</i>
ANOVA	Análise de Variância
C/N	Razão Carbono/Nitrogênio
CANON	<i>Completely Autotrophic Nitrogen Removal</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DQO/N	Razão Demanda Química de Oxigênio/Nitrogênio
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
MBR	<i>Membrane Bioreactor</i>
NT	Nitrogênio Total
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
OD	Oxigênio Dissolvido
pH	Potencial Hidrogeniônico
POR	Potencial de Oxidação-Redução
SHARON	<i>Single reactor for High Ammonia Removal Over Nitrite</i>
SND	Nitrificação e Desnitrificação Simultânea
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
TDC	Tempo de Detenção Celular
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.1 OBJETIVO ESPECÍFICOS.....	16
3 REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 IMPACTOS CAUSADOS PELO LANÇAMENTO INDEVIDO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS	17
3.2 EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE RAÇÃO ANIMAL.....	21
3.3 REMOÇÃO BIOLÓGICA DA MATÉRIA ORGÂNICA CARBONÁCEA.....	23
3.3.1 Processo Aeróbio	24
3.3.2 Processo Anaeróbio.....	25
3.4 REMOÇÃO BIOLÓGICA DO NITROGÊNIO	26
3.4.1 Processo convencional de remoção de nitrogênio: nitrificação e desnitrificação	26
3.4.2 Fatores que interferem nos processos de nitrificação e desnitrificação	28
3.4.3 Processos não convencionais para remoção de nitrogênio.....	30
3.4.3.1 Nitrificação e desnitrificação simultânea (SND)	30
3.4.3.2 Remoção de nitrogênio com aeração intermitente.....	32
3.4.3.1 ANAMMOX	33
3.4.3.1 SHARON	34
3.4.3.1 CANON	36
3.5 REATORES COM BIOMASSA IMOBILIZADA	37
3.5.1 Reator de leito estruturado e fluxo contínuo	39
3.6 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42

4.1 SUBSTRATO	42
4.2 INÓCULO	42
4.3 REATOR	43
4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	45
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO	46
4.6 CÁLCULO DAS EFICIÊNCIAS DO REATOR	47
4.7 PERÍODO DE ADAPTAÇÃO DA BIOMASSA.....	48
4.8 CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO REATOR	48
4.9 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	49
4.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 FASE DE ADAPTAÇÃO.....	52
5.2 CONDIÇÕES OPERACIONAIS COM DIFERENTES TEMPOS DE DETENÇÃO HIDRAÚLICA	53
5.2.1 Remoção de DQO	54
5.2.2 Remoção de Nitrogênio.....	55
5.2.3 pH e Alcalinidade.....	62
5.2.4 Sólidos.....	64
5.3 RESULTADOS DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	67
6 CONCLUSÕES	81
REFERÊNCIAS	83

INTRODUÇÃO

O contínuo crescimento populacional e a evolução da industrialização resultaram na degradação de vários ecossistemas, inclusive o aquático. A poluição nos corpos d'água é causada, principalmente, pela descarga inadequada de águas residuárias industriais e domésticas.

Os efluentes industriais são os despejos líquidos provenientes dos estabelecimentos industriais, geralmente contem níveis elevados de matéria orgânica e inorgânica, as quais, em alguns casos, são facilmente biodegradáveis. Dependendo das atividades industriais, os efluentes podem apresentar concentrações significativas de metais pesados, compostos tóxicos e patógenos, tanto para os animais quanto para os humanos, além de níveis elevados de nutrientes.

Além da poluição das águas fluviais e marítimas, o despejo das águas residuárias industriais no meio ambiente pode contaminar o solo e os lençóis freáticos e também causar a eutrofização. Quando as águas residuárias são ricas em nutrientes, como nitrogênio e fósforo, ocorre um crescimento desenfreado de algas e microrganismos, causando assim uma depleção do oxigênio dissolvido no ambiente aquático. Esse fenômeno acarreta em mudanças na qualidade das águas, como alteração do pH, produção de toxinas pelas algas e perda da biodiversidade, podendo causar a morte de alguns animais, principalmente dos peixes.

O material nitrogenado encontrado em águas residuárias é composto principalmente por amônia, ureia e aminoácidos. A amônia na forma livre pode ser tóxica a espécies aquáticas e, na presença de oxigênio, pode ocorrer a formação dos compostos oxidados de nitrogênio: nitrito e nitrato. Os nitratos estão presentes nos resíduos industriais e nas águas de drenagem devido ao uso excessivo de fertilizantes. Esses compostos, quando presentes em águas de abastecimento, representam um risco para saúde humana, podendo causar doenças como a metahemoglobinemia e alguns tipos de câncer.

A indústria de ração animal, seguimento da indústria agroalimentar, utiliza como matéria-prima os resíduos gerados no abate de animais. Essa indústria está inserida no contexto de redução e valorização de resíduos, mas durante o processamento da ração animal são gerados efluentes provenientes da água de lavagem, da digestão de penas,

vísceras e outros subprodutos dos abatedouros. As principais características dos efluentes gerados são a elevada carga orgânica e conteúdo nitrogenado.

Dessa forma o tratamento das águas residuárias geradas nessas indústrias, visando a redução dos compostos de carbono e nitrogênio, é necessário para a sustentabilidade, atender os requisitos legais e minimizar os impactos ambientais.

As estações de tratamento de águas residuárias que utilizam sistemas convencionais removem a matéria orgânica dos efluentes de maneira eficiente, mas não conseguem remover nutrientes, como nitrogênio e fósforo, com o mesmo desempenho. Além disso, a maioria dos processos atualmente utilizados na remoção de nitrogênio e da matéria orgânica ocorre em unidades independentes, acarretando altos custos de implantação e operação do sistema.

Torna-se, portanto, necessário o uso de sistemas de tratamentos avançados e o desenvolvimento de sistemas compactos, nos quais uma mesma unidade possibilite a ocorrência dos diferentes processos de remoção da matéria orgânica e do nitrogênio.

Como estratégias para minimização dos impactos devidos ao lançamento de águas residuárias de indústria de ração animal, propõe-se o estudo de alternativas dos processos de tratamento. O presente trabalho tem por objetivo verificar o desempenho de um reator biológico de leito estruturado, na remoção simultânea de nitrogênio e matéria orgânica, submetido a ciclos alternados de aeração.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAL

Este trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho de um reator de leito estruturado e fluxo contínuo, em condições de aeração intermitente, na remoção simultânea da matéria orgânica carbonácea e nitrogenada das águas residuárias geradas por uma indústria produtora de ração animal.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência do reator de leito estruturado e fluxo contínuo na remoção de DQO;
- Avaliar a eficiência do reator na remoção de NT;
- Avaliar a influência dos diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) no reator.
- Avaliar os efeitos dos parâmetros tempo de aeração e carga de NTK nas remoções de DQO e NT para TDH de um dia.
- Avaliar a nitrificação e a desnitrificação sob diferentes taxas de aeração;
- Avaliar a nitrificação e desnitrificação sob diferentes cargas de nitrogênio;

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 IMPACTOS CAUSADOS PELO LANÇAMENTO INDEVIDO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

O descarte de efluentes sem um tratamento prévio, além de ser a principal causa da poluição em rios, lagos e lagoas, pode contaminar os lençóis freáticos e causar a desoxigenação das águas, prejudicando a vida aquática (MASSÉ, MASSE, 2000; CHAN, 2009).

A poluição de corpos d'água por lançamento de matéria orgânica implica, indiretamente, no consumo de oxigênio dissolvido. Isto ocorre devido ao fenômeno da autodepuração. Segundo Von Sperling (2005), “o fenômeno da autodepuração está vinculado ao restabelecimento do equilíbrio no meio aquático, por mecanismos essencialmente naturais, após as alterações induzidas pelos despejos afluentes. Restabelecer o equilíbrio do meio significa estabilizar a matéria orgânica, transformando-a em compostos estáveis, como gás carbônico e água, pela ação de bactérias decompositoras, as quais utilizam oxigênio dissolvido no meio para sua respiração”.

Quando ocorre o lançamento indevido de efluente em um curso de água, iniciam-se a degradação e metabolização da matéria orgânica por microrganismos decompositores.

Próximo ao ponto do lançamento do efluente concentra-se uma população microbiana que degrada as substâncias orgânicas consumindo o oxigênio dissolvido (OD) da água. À medida que se distancia do ponto de lançamento, forma-se uma curva de concentração de OD, a qual é resultante da reaeração natural do curso d'água, que transfere o oxigênio do ar para o líquido, e do consumo de oxigênio pelas bactérias, para degradação das substâncias poluentes (DEZOTTI, 2008).

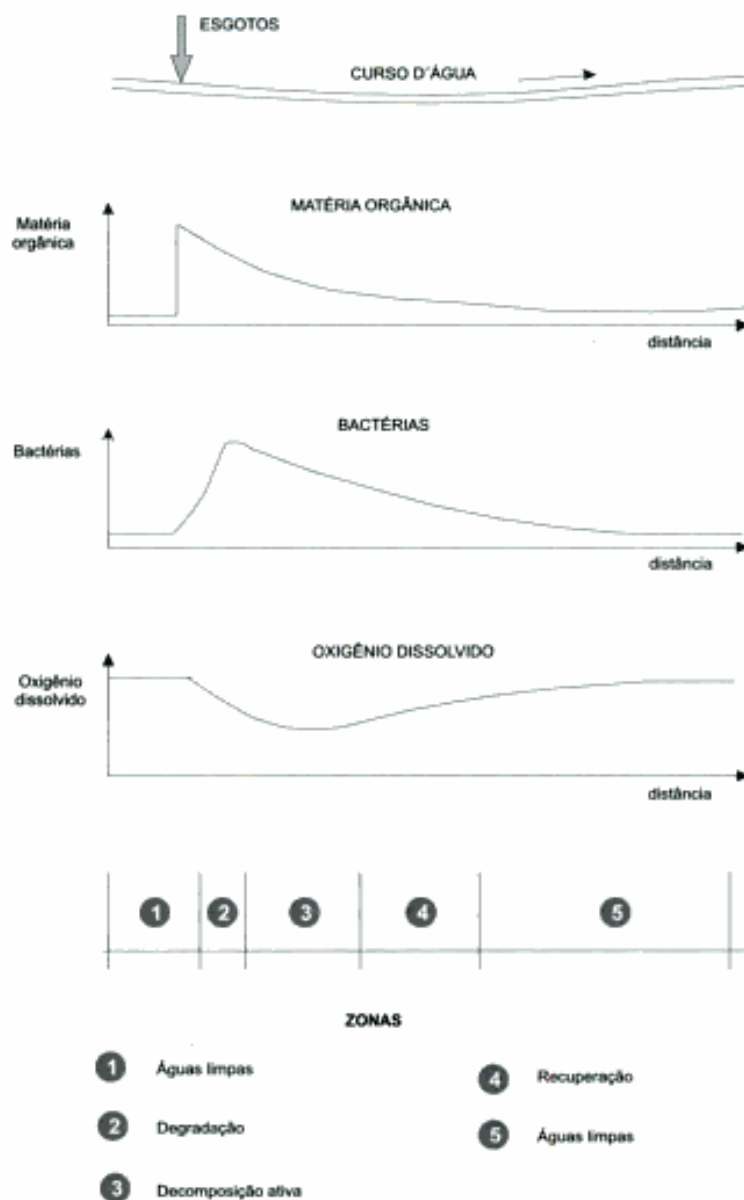
Também segundo Von Sperling (2005) autodepuração é um processo que se desenvolve ao longo do tempo, e considerando-se a dimensão do curso d'água receptor como predominantemente longitudinal, os estágios da sucessão ecológica podem ser associados a zonas identificáveis no rio.

Desta forma, o processo de autodepuração de um corpo receptor ocorre em quatro zonas que não apresentam limites claramente definidos entre si. Essas zonas são divididas em:

1. Zona de degradação: inicia-se logo após o lançamento das águas residuárias no curso d'água. A principal característica química é a alta concentração de matéria orgânica.
2. Zona de decomposição ativa: após a fase de perturbação do ecossistema, os microrganismos desempenham ativamente suas funções de decomposição da matéria orgânica, conseqüentemente, os reflexos no corpo d'água atingem os seus níveis mais acentuados, e a qualidade da água apresenta-se em seu estado mais deteriorado.
3. Zona de recuperação: após intenso consumo de matéria orgânica e de degradação do ambiente aquático, inicia-se a etapa de recuperação.
4. Zona de águas limpas: as águas apresentam -se novamente limpas, voltando as condições normais anteriores a poluição, ao que diz a respeito ao oxigênio dissolvido, á matéria orgânica e aos teores de bactérias.

As zonas de autodepuração estão apresentadas na Figura 1, em relação à concentração de matéria orgânica, bactérias e oxigênio dissolvido.

Figura 1 – Perfil esquemático da concentração de matéria orgânica, bactérias decompositoras e oxigênio dissolvido ao longo do percurso do curso d'água, e delimitação das zonas de autodepuração.



FONTE: VON SPERLING, 2005.

Efluentes ricos em compostos nitrogenados, como amônia, nitrito e nitrato, são responsáveis pelo crescimento excessivo de algas, processo chamado de eutrofização. O “bloom” de algas causa turbidez, mal odor e depleção do oxigênio dissolvido no ambiente aquático, causando a mortalidade de peixes e outros organismos aeróbios. Alguns gêneros de algas como as cianobactérias podem produzir toxinas, que, quando

em altas concentrações, são nocivas aos seres humanos e animais. Além disso, o nitrogênio na forma de amônia (NH_3^+) pode ser tóxico para peixes (CONLEY *et al.*, 2009; METCALF e EDDY, 2003; PEREIRA-RAMIREZ, 2003). Portanto, águas residuárias industriais devem ser tratadas antes de sua descarga em águas receptoras para eliminar os seus efeitos críticos sobre o meio ambiente e a saúde humana.

Legislações federais e estaduais impõem a qualidade mínima a ser atendida para o lançamento de efluentes em corpos d'água. Segundo a Resolução CONAMA nº 430 de 2011 os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências apresentados nas normas aplicáveis. Um dos parâmetros estabelecidos é Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), a qual deve ter uma redução de 60% para o efluente ser lançado, e para o nitrogênio somente a forma amoniacal tem a concentração máxima estabelecida, que é de 20 mg.L^{-1} (BRASIL, 2011).

O Instituto Ambiental do Paraná (IAP) determina que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições e padrões estabelecidos. Os parâmetros para o lançamento de efluente de abatedouros e frigoríficos, características semelhantes ao efluente de fábrica de ração animal, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 1 - Padrões de lançamentos em corpos hídricos estabelecido pelo IAP.

Parâmetros	Valores permitidos
pH	Entre 5 a 9
Temperatura	Inferior a 40°C
Materiais sedimentáveis	Até 1 mL.L^{-1}
Materiais flutuantes	Ausência
Óleos e graxas	Até 50 mg.L^{-1}
DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio)	Até 50 mg.L^{-1}
DQO (Demanda Química de Oxigênio)	Até 150 mg.L^{-1}
Nitrogênio amoniacal total	20 mg.L^{-1}

Fonte: IAP, 2013.

3.2 EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE RAÇÃO ANIMAL

A matéria-prima utilizada na produção da ração animal são os subprodutos gerados durante o abate de animais, como gorduras, ossos, sangue, pêlos, penas, restos de carnes e vísceras. Os abatedouros e frigoríficos geram subprodutos que não são interessantes à população ou que não são adequados para ingestão (MASSÉ, MASSE, 2000; CUETOS *et al.*, 2008). Com a utilização de resíduos como matéria-prima, a indústria de ração animal minimiza a geração de resíduos, colaborando com a sustentabilidade.

Os produtos gerados por essas indústrias são, principalmente, o sebo ou gordura animal e as farinhas de carne e ossos, destinadas à alimentação animal (PACHECO, 2006). Durante o processamento ocorre a geração de efluente proveniente da digestão dos subprodutos, das águas de lavagem dos equipamentos e dos veículos que trazem as matérias-primas.

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Alimentação Animal (Sindirações) a produção da indústria de alimentação animal no Brasil, em 2011, aumentou 4,7%. De janeiro a outubro de 2011 foram consumidos mais de 53 milhões de toneladas de rações animal. Desta forma, o aumento na produção também caracteriza um aumento na geração de efluente.

O efluente das fábricas de rações animais é considerado muito poluente devido à sua complexa mistura, formada por sangue, gorduras, pelos, penas, pedaços de carne, ossos, vísceras, urina, excrementos e microrganismos prejudiciais para seres humanos (JIAN; ZHANG, 1999). Este efluente possui altas concentrações de matéria orgânica, óleos, gorduras e nitrogênio. Verifica-se também a presença de compostos sulfurosos reduzidos, provenientes da quebra das proteínas (JEGANATAHAN *et al.*, 2006; LI, 2008). De acordo com Pukasiewicz (2010) efluente gerado por uma indústria produtora de palatabilizantes utilizados na ração animal possui teor aproximado de DQO e óleos e graxas de 18.000 mg DQO.L⁻¹ e 5.000 mg.L⁻¹, respectivamente.

O tratamento biológico da maioria dos efluentes industriais é mais complexo que o tratamento de esgotos domésticos, devido as altas concentrações de DQO e nitrogênio amoniacal. Na Tabela 1 estão apresentados os níveis de DQO e N-NH₄ de alguns efluentes industriais.

Tabela 1 – Valores de DQO e N-NH₄ de alguns efluentes industriais

Indústria	DQO (mg.L ⁻¹)	N-NH ₄ (mg.L ⁻¹)	Fonte
Curtume	16.000	450	MUTAMIN, <i>et al.</i> , 2013
Têxtil	6.000	20	BADANI, <i>et al.</i> , 2005
Laticínios	3500	120	ROBINSON, 2001
Bebidas	1800	-	ROBINSON, 2001
Óleo de palma	67000	50	YUNIARTO, UJANG e NOOR, 2008
Ração animal	8600	1080	O AUTOR

Verifica-se que o efluente da indústria de ração animal apresenta concentrações de nitrogênio mais altas do que outros efluentes, o que torna o processo de remoção desse nutriente mais trabalhoso. O principal problema do tratamento biológico de efluentes industriais com altas concentrações de nitrogênio é a inibição da nitrificação, que pode ocorrer devido aos altos níveis de nitrito ou amônia. No entanto, a opção por um processo de tratamento biológico torna-se interessante nessas situações, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental (CARRERA, 2003; ANTHONISEN, 1976).

Acharya *et al.* (2006) realizaram um estudo para remover nitrogênio de um efluente de uma indústria de ração animal, com DQO de 2800 mg.L⁻¹ e 1300 mg.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺), utilizando um biorreator de membrana (MBR) com aeração contínua. Os autores conseguiram uma eficiência de remoção de 97% de DQO e 27% de nitrogênio, justificando que outros 17% do nitrogênio amoniacal foram removidos por stripping, devido ao pH apresentar valores acima de 8,0. Stripping consiste em um processo físico de transferência de massa de um poluente da fase líquida para a fase gasosa, através da injeção de ar no líquido por mecanismos de aeração, após estar estabelecida a condição de pH adequado. No caso da amônia, com a elevação do pH para valores acima de 8,0 a forma ionizada (NH₄⁺) transforma-se em amônia livre (NH₃), a qual é passível de volatilização, favorecendo a expulsão ou o arraste do NH₃ (CAMPOS *et al.*, 2010).

Em estudo realizado por Kurian *et al.* (2005), os autores compararam o desempenho de dois sistemas MBR, um operando à 45 °C e outro à temperatura ambiente, que variou entre 18 e 20 °C, para o tratamento de efluente de fábrica de ração animal. Os autores concluíram que o MBR operado em maior temperatura apresentou melhores resultados, com eficiência de remoção de DQO de 96% e de amônia de 83%, com TDH de 7 dias.

De acordo com Mutamin *et al.* (2013), o sistema MBR é eficaz na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, capaz de resistir a uma elevada carga orgânica e gerar menos lodo. Porém apresenta altos custos e outras restrições como limitações de pH, temperatura, pressão e alguns produtos químicos corrosivos.

Del Pozo *et al.* (2003) avaliaram o tratamento anaeróbico de um efluente de abatedouro de animais, com DQO de 7300 mg.L⁻¹ e teor de NTK de 690 mg.L⁻¹, características semelhantes a de um efluente de fábrica de ração animal. Os autores utilizaram um reator em batelada e lodo proveniente de um reator UASB, verificaram que o efluente respondeu bem ao tratamento anaeróbico, com remoção de DQO de cerca de 80%. Também foi analisada a eficiência do tratamento aeróbio após a fase anaeróbia. Os resultados sugeriram a combinação de processos anaeróbios e aeróbios para minimizar o custo total do processo aeróbico direto, em que se requerem custos excessivos de aeração e de eliminação de lodo.

Dessa maneira, estudar outras formas de tratar resíduos industriais altamente poluentes, como o da indústria de ração animal, torna-se importantíssimo em quesitos ambientais, tecnológicos e econômicos.

3.3 REMOÇÃO BIOLÓGICA DA MATÉRIA ORGÂNICA

Microrganismos obtêm energia para seu crescimento e sobrevivência realizando reações de óxido-redução. Essas reações envolvem sempre um doador e um aceptor de elétrons. Geralmente, o doador de elétrons é o substrato que fornece energia para os microrganismos, assim, o doador de elétrons mais empregado é a matéria orgânica, e o principal receptor de elétrons é o oxigênio (RITTMAN e MCCARTY, 2001). A reação da oxidação aeróbia está apresentada na equação 1:



A quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica, transformando-a em gás carbônico e água, é determinada através da variável DQO, Demanda Química de Oxigênio. A remoção de grande parte da DQO acontece em processos biológicos aeróbios, anaeróbios e anóxicos (SANTOS, 2004).

3.3.1 Processo aeróbio

Em processos aeróbios, para ocorrer a oxidação da matéria orgânica, são necessários poucos elétrons doadores a fim de gerar energia suficiente para sintetizar uma quantidade determinada de biomassa. Portanto os microrganismos aeróbios apresentam um maior rendimento em relação aos anaeróbios. Porém, nem todos os microrganismos podem utilizar o oxigênio como receptor de elétrons, esses microrganismos, majoritariamente anaeróbios, são incapazes de competir com os aeróbios na presença de oxigênio. Mas quando o oxigênio está indisponível no meio, são os microrganismos anaeróbios os dominantes (RITTMAN e MCCARTY, 2001).

O processo aeróbio consiste em três etapas: oxidação, síntese e auto-oxidação (endogenia) (SANTOS, 2004).

Os microrganismos aeróbios presentes em um ambiente que contenha uma fonte de material orgânico irão degradar e remover este material. Parte da matéria orgânica é oxidada em dióxido de carbono e água, proporcionando energia para o metabolismo e a manutenção das funções vitais dos microrganismos (oxidação). A outra fração da matéria orgânica é utilizada para a síntese de novos microrganismos, resultando em um aumento de biomassa (síntese). Quando a fonte externa de matéria orgânica é esgotada, os microrganismos iniciam a respiração endógena, na qual o material celular é oxidado, com a finalidade de atender a demanda energética metabólica para que não ocorra a morte dos microrganismos (auto-oxidação ou endogenia).

Se as condições de endogenia são mantidas durante um período prolongado de tempo, a quantidade de biomassa irá reduzir consideravelmente e o material restante apresentará um baixo consumo de energia, podendo então, ser considerado biologicamente estável e adequado para eliminação no ambiente (ZUPANCIC e ROS, 2008).

A demanda de oxigênio para o processo aeróbio é bastante elevada, e depende de condições como a temperatura do sistema e tempo de retenção dos sólidos (METCALF e EDDY, 2003). Sistemas aeróbios também acarretam alto custo, alto consumo de energia e a utilização de equipamentos específicos para sua operação. Porém a eficiência na conversão de matéria orgânica é alta (SANTOS, 2004).

3.3.2 Processo anaeróbio

A decomposição da matéria orgânica na ausência de oxigênio é denominada de digestão anaeróbia. Um processo natural, no qual os compostos orgânicos são transformados em outros compostos mais simples, resultando como produto uma mistura de gases, constituída principalmente de metano e dióxido de carbono (NOGUEIRA, 1992).

O processo de digestão anaeróbia é descrito em quatro fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (METCALF e EDDY, 2003).

Na hidrólise, a matéria orgânica, proteínas, lipídeos e carboidratos, é convertida a compostos mais simples. Essa degradação ocorre pela ação das exoenzimas das bactérias hidrolíticas. Na fase da acidogênese ocorre a transformação dos produtos da hidrólise em ácidos orgânicos simples, gás carbônico e hidrogênio, através da ação de bactérias acidogênicas. Em seguida, na acetogênese, as bactérias acetogênicas convertem os produtos formados na fase anterior em hidrogênio, dióxido de carbono e acetato. Na fase final, a metanogênese caracteriza-se pela produção de metano e dióxido de carbono. As arqueas metanogênicas acetoclásticas formam metano a partir do ácido acético e as hidrogenotróficas utilizam hidrogênio e dióxido de carbono na formação de metano (CHERNICHARO, 2007).

Sistemas anaeróbios, quando comparado a sistemas aeróbios convencionais, apresentam custos capitais e operacionais mais baixos, requerem menos energia e suportam altas cargas orgânicas. Em contrapartida, microrganismos anaeróbios apresentam uma lenta taxa de crescimento e a necessidade de longos períodos de retenção hidráulica.

Efluentes industriais com elevado teor de matéria orgânica são preferencialmente tratados em um reator anaeróbio devido ao elevado nível de DQO e a baixa produção de lodo excedente (CHAN, 2009; SANTOS, 2004).

Sistemas aeróbios são adequados para o tratamento de efluentes com baixa carga orgânica, DQO menor que 1000 mg.L⁻¹ (CHAN, 2009). O uso combinado de reatores anaeróbios e aeróbios e/ou operações sob aeração intermitente são grandes potenciais para o pós-tratamento de águas residuárias, não somente na eficiência da remoção de matéria orgânica, como também na remoção de nutrientes como nitrogênio e fósforo.

3.4 REMOÇÃO BIOLÓGICA DO NITROGÊNIO

O nitrogênio está presente no ambiente em muitas formas, e a forma na qual se encontra depende do seu estado de oxidação. As mudanças nos estados de oxidação podem ser realizadas por organismos vivos (PEREIRA-RAMIREZ, 2003). O íon amônio (NH₄⁺) é a forma mais abundante encontrada em águas residuárias, seu equilíbrio com a forma não ionizada (NH₃) depende do pH, como mostra a equação 2.



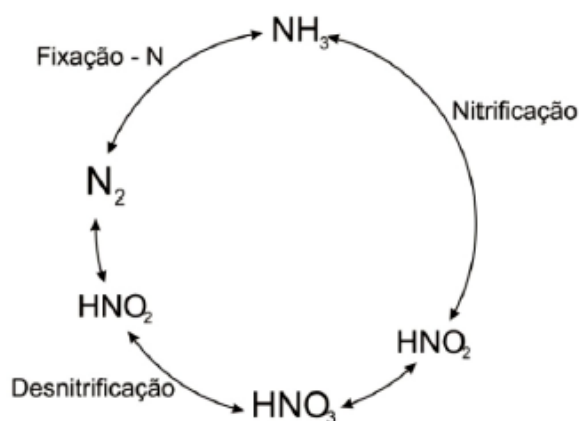
Em valores de pH menores ou iguais a 7, predomina-se a forma ionizada (NH₄⁺) e apenas 8% é encontrado na forma não ionizada (NH₃). Quando o pH situa-se entre 8 e 9, a fração da forma não ionizada cresce para 70%, aproximadamente. Já em valores de pH superior a 11, o nitrogênio inorgânico na forma de NH₃ é o dominante. As formas oxidadas do nitrogênio, nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻), são pouco encontradas em águas residuárias, mas quando em concentrações elevadas podem ser tóxicos. O nitrito pode ser oxidado a nitrato, o qual, em excesso, pode ser letal a alguns organismos aquáticos e representar riscos para a saúde humana, causando doenças como a metahemoglobinemia. O nitrogênio, quando é removido das águas residuárias, transforma-se em um gás inerte (N₂), o qual é um dos gases que compõem o ar atmosférico (SANT'ANNA JUNIOR, 2010).

Compostos nitrogenados podem ser removidos das águas residuárias por processos físico-químicos e biológicos. A remoção biológica é a alternativa mais eficaz e relativamente mais econômica, portanto tem sido amplamente utilizada (AHN, 2006).

3.4.1 Processo convencional de remoção de nitrogênio: nitrificação e desnitrificação

A remoção biológica do nitrogênio envolve duas etapas sucessivas: nitrificação e desnitrificação. Na nitrificação a amônia é oxidada a nitrito e nitrato, sob condições aeróbias, em seguida, na desnitrificação esses compostos são convertidos a gás nitrogênio, sem a presença de oxigênio (HIBIYA, 2003).

Figura 2 – Ciclo convencional do nitrogênio



Fonte: AHN, 2006.

A nitrificação é um processo estritamente aeróbio, realizado por bactérias autotróficas, ou seja, a energia para o crescimento bacteriano é derivada da oxidação dos compostos nitrogenados, principalmente a amônia. O processo é dividido em duas etapas: na primeira etapa, a nitrificação, ocorre a reação em que a amônia é oxidada a nitrito (equação 3); na segunda etapa, a nitratação, é caracterizada pela oxidação do nitrito em nitrato (equação 4) (METCALF e EDDY, 2003; NOCKO, 2008).

As bactérias que realizam a nitrificação, também chamadas de bactérias oxidantes de amônia são representadas pelo gênero *Nitrosomonas*, mas outros gêneros também podem realizar este processo como *Nitrosococcus*, *Nitrosopira*, *Nitrosovibrio* e *Nitrosolobus*. Na nitratação, bactérias nitrito oxidantes como *Nitrospira*, *Nitrospina*, *Nitrococcus*, e *Nitrocystis* estão envolvidas, porém o principal gênero conhecido é o *Nitrobacter* (AHN, 2006; DINÇER e KARGI, 2000).





A segunda etapa do processo de remoção biológico de nitrogênio é a desnitrificação. Processo anóxico, que consiste na redução de nitrito e/ou nitrato em gás nitrogênio, realizado por microrganismos heterotróficos, que utilizam os óxidos de nitrogênio ao invés do oxigênio como receptor de elétrons e a matéria orgânica como fonte de carbono e energia (AHN, 2006). Em alguns casos, a matéria orgânica presente no efluente pode ser uma fonte de carbono endógena, em outros é necessário uma fonte de carbono exógena, como metanol, etanol, lactato e glucose (RITTMAN e MCCARTY, 2001).

No processo de desnitrificação ocorrem as reações descritas na equação 5 (NOCKO, 2008).



As bactérias desnitrificantes estão inseridas no grupo das bactérias Gram-negativas, classes alpha e beta das Proteobactérias, os gêneros conhecidos são *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Paracoccus*, e *Thiobacillus*. Existem outras bactérias que também são capazes de realizar a desnitrificação, dentre essas, algumas bactérias Gram-positivas (como *Bacillus*) e algumas Arquéias halofílicas (como *Halobacterium*) (AHN, 2006).

A nitrificação e desnitrificação são geralmente realizadas em diferentes reatores devido às condições específicas de cada processo, a nitrificação ocorre em condições aeróbias enquanto que a desnitrificação na ausência de oxigênio (HIBIYA, 2003). Este sistema necessita de complexas sequências de operação e uma ampla área de instalação, para suportar dois reatores, assim como demanda alto custo e gasto de energia. Desta forma, pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de combinar os processos de nitrificação e desnitrificação em um único reator (MORITA, 2008).

3.4.2 Fatores que interferem nos processos de nitrificação e desnitrificação

Temperatura, pH e oxigênio dissolvido (OD) são alguns dos parâmetros que influenciam o processo de nitrificação. A faixa ótima de pH para a nitrificação é de 7,5

a 8,0, e sua taxa pode cair significativamente se o pH for reduzido abaixo de 7,0. Determina-se esta faixa ótima de acordo com os efeitos que o pH pode exercer sobre o processo de nitrificação: ativação e desativação das bactérias nitrificantes, ou seja, redução ou aumento de atividade. Assim em pH muito baixo diminui sua atividade, e o efeito da concentração de alcalinidade no meio (VILLAYERDE *et al.*, 1997). Quando ocorre o processo de nitrificação há uma liberação de H^+ no meio e para evitar uma queda do pH, e consequente ineficiência da nitrificação, deve-se manter uma alcalinidade alta no meio. Calcula-se que 7,14 mg de alcalinidade como $CaCO_3$ é requerido por mg de nitrogênio amoniacal oxidado. Desta forma pode-se suprir a alcalinidade necessária para a nitrificação com a adição de substâncias alcalinas, como bicarbonato de sódio, carbonato de cálcio, carbonato de sódio, entre outros sais (SANT'ANNA JUNIOR, 2010).

A taxa de nitrificação diminui com a queda de temperatura, desta forma, a temperatura ótima estabelecida é entre 25° C a 35°. Os valores de OD para o qual a nitrificação é limitada podem ser de 0,5 a 2,5 mg/L, então, determina-se que OD apresente valores superiores a 2,0 mg/L para que não redução de taxa de nitrificação (AHN, 2006; METCALF e EDDY, 2003; FERREIRA, 2000).

Assim como na nitrificação, alguns parâmetros podem afetar o processo de desnitrificação. Fatores como pH, temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD) e as fontes exógenas de energia interferem na velocidade de desnitrificação. A concentração de oxigênio dissolvido é um fator importantíssimo para o controle do processo, já que a desnitrificação deve ocorrer em ambiente anóxico. A inibição da desnitrificação inicia-se com valores superiores a 1 mg de OD.L⁻¹, portanto é necessário que haja condições menores que 1,0 mg de OD.L⁻¹; a temperatura ótima varia de 10°C a 30°C (METCALF e EDDY, 2003; FERREIRA, 2000).

A amônia, quando em altas concentrações, pode inibir o processo de remoção de nitrogênio, afetando a nitrificação. A concentração de amônia ionizada é inibitória para as *Nitrosomonas sp.*, responsável pela nitrificação, assim como para as *Nitrobacter sp.*, responsáveis pela nitratação. A amônia livre inibe a produção catabólica de energia pelas *Nitrobacter sp.*, e a redução na atividade respiratória, em quaisquer de seus níveis, inibe o crescimento bacteriano (VADIVELU, 2007).

Durante a desnitrificação ocorre um aumento da alcalinidade. De acordo com a estequiométrica teórica, 3,57 mg $CaCO_3$ de alcalinidade são produzidos por mg de

nitrito reduzidos a nitrogênio gasoso. Verifica-se que desnitrificação reverte parcialmente os efeitos da nitrificação, ou seja, há uma recuperação de 50% da alcalinidade consumida pela nitrificação e, conseqüentemente, a elevação do pH do meio, portanto deve-se manter o pH entre 6,5 a 8,0, o qual é o intervalo ótimo para maior eficiência deste processo (FERREIRA, 2000; SANT'ANNA JUNIOR, 2010).

Outro parâmetro importante para o processo da desnitrificação é a relação C/N (carbono/nitrogênio). O valor mais adequado para esta razão depende de qual fonte externa de carbono será adicionado. Baixas relações entre carbono e nitrogênio provocam acúmulo de nitrito no meio, desfavorecendo o processo. Porém para determinar qual o valor mais adequado para a razão C/N cada processo deve ser analisado individualmente, pois dependem de diversos fatores.

Zhu *et al.* (2014) realizaram um estudo para avaliar o efeito da relação C/N afluyente na remoção de nitrogênio e DQO. Os autores trabalharam com wetlands construídas e utilizaram um afluyente sintético e determinaram as concentrações de DQO e NT para adequar-se as diferentes relações C/N, as quais foram testadas nos valores de 1 a 7. Verificaram que um aumento da relação C/N resultou em um aumento na eficiência de remoção de NT e N-NO_3 . A eficiência de remoção de DQO aumentou quando as concentrações de DQO afluyente foram mais elevadas. Concluíram que a relação C/N de 5 afetou significativamente a remoção de nitrogênio em DQO. HER e HUANG (1995) estudaram diferentes tipos de fontes de carbono, como metanol, ácido acético, glucose e ácido benzóico, e verificaram que compostos com maiores massas moleculares resultaram em menores valores de C/N para ter uma eficiente desnitrificação.

3.4.3 Processos não convencionais para remoção de nitrogênio

3.4.3.1 Nitrificação e desnitrificação simultânea (SND)

A nitrificação e desnitrificação simultâneas (SND) é o processo em que a nitrificação e desnitrificação ocorrem em um único reator sob as mesmas condições operacionais (YOO, 1998). Neste processo, simultaneamente à oxidação, acontece a redução da matéria nitrogenada, com conseqüente diminuição da demanda de oxigênio. A SND ocorre em concentrações de oxigênio dissolvido de 0,3 a 0,8 mg.L^{-1} , além disso,

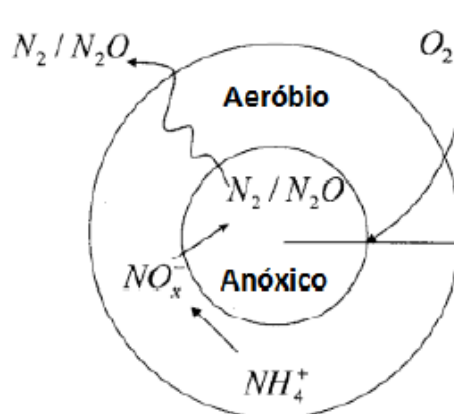
a nitrificação e a desnitrificação simultâneas são resultantes de um fenômeno físico relacionado à difusão de oxigênio nos flocos ou no biofilme (ZHANG e ZHOU, 2007).

Os processos de nitrificação e desnitrificação são complementares: a nitrificação gera como produto nitrito ou nitrato, que, por sua vez, são reagentes da reação de desnitrificação. A alcalinidade consumida na nitrificação, é recuperada pelo processo de desnitrificação, dessa maneira ocorre a manutenção do pH na faixa ótima para as bactérias nitrificantes se desenvolverem, de 7,5 a 8,0 (HIBIYA, 2003; YOO, 1998).

Segundo Munch (1996), o processo de SND pode ser explicado por fenômenos físicos e biológicos. A explicação física mais convencional é que as bactérias se organizam de acordo com a concentração do oxigênio dissolvido dentro do biofilme. As bactérias nitrificantes fixam-se nas regiões com altas concentrações de oxigênio dissolvido, portanto, nas regiões externas do biofilme, enquanto que as bactérias desnitrificantes ocupam, preferencialmente, a região interna do biofilme, com baixas concentrações de oxigênio dissolvido (Figura 3).

Os principais fatores que podem influenciar a SND são a disponibilidade de carbono, a concentração de oxigênio e o tamanho do floco ou espessura do biofilme (ZHANG *et al.*, 2008).

Figura 3 - Esquema de um floco de lodo ativado com regiões aeróbias e anóxicas.



Fonte: ZENG, 2003.

Pochana e Keller (1999) determinaram alguns fatores que podem influenciar o processo de SND. A presença de uma fonte de carbono é fundamental para um bom

desempenho da etapa de desnitrificação, o tamanho do floco pode influenciar no processo, uma vez que se pode criar uma zona anóxica no interior do floco devido ao fenômeno de difusão do oxigênio dissolvido, gerando condições para nitrificação e desnitrificação. Outro fator que afeta o processo é a concentração de oxigênio dissolvido, a qual pode influenciar tanto na nitrificação quanto na desnitrificação.

Zhang e Zhou (2007) estudaram a SND em um sistema de lodos ativados convencionais operando com baixa concentração de DQO. Verificaram uma máxima eficiência de remoção de nitrogênio de 66,7%, com uma baixa taxa de OD ($0,3-0,8 \text{ mg.L}^{-1}$) e concluíram teoricamente que o processo de SND foi controlado pelo fenômeno físico de difusão de oxigênio dissolvido no interior do floco de lodo, devido ao tamanho do floco proporcionar este ambiente.

A escolha pelo processo de nitrificação e desnitrificação simultânea oferece algumas vantagens em relação ao processo convencional como: economia de espaço, pois se utiliza um único reator, condições de operação constantes, redução de custos na operação do sistema, economia de energia e recuperação da alcalinidade (ACHARY, 2006; MUNCH, 1996).

3.4.3.2 Remoção de nitrogênio com aeração intermitente

A aeração intermitente em sistemas de tratamento de efluentes consiste em um processo cíclico, com períodos determinados de aeração e não aeração. Neste sistema, durante o período de não aeração, o reator opera em condições anóxicas, a concentração de oxigênio dissolvido (OD) diminui, assim como as concentrações de nitrito e nitrato, os quais são utilizados como receptores de elétrons na oxidação da matéria orgânica, consequentemente, a concentração de nitrogênio amoniacal se eleva. Em seguida, o sistema é submetido à aeração, e a amônia, presente em altas concentrações, é então oxidada a nitrito ou nitrato (METCALF e EDDY, 2003; MOURA, 2011).

A duração dos períodos de aeração e não aeração são determinantes para o desempenho do sistema, os tempos dos ciclos anóxico e aeróbio podem ser controlados manualmente, com a utilização de temporizadores ou de acordo com o potencial de oxidação-redução, a aeração é iniciada quando a medida de POR indica que o nitrato foi removido e é desligada após a nitrificação (METCALF e EDDY, 2003).

Um sistema operado sob aeração intermitente apresenta vantagens consideráveis, como a melhora na remoção de nitrogênio, economia de espaço e energia, pois a nitrificação e desnitrificação ocorrem em um único reator, concomitantemente, verifica-se uma redução significativa de DQO; a produção de lodo é menor, quando comparado aos sistemas convencionais, e o pH é mais estável (CHEN *et al.*, 2000).

Loustarinen *et al.* (2006) trabalharam com reatores de leito móvel na remoção de carbono, nitrogênio e fosforo de águas residuárias provenientes de indústrias de laticínio e frigorífico de aves. Os autores verificaram que, operando com aeração intermitente, o sistema apresentou eficiências de remoção de nitrogênio total semelhantes quando o sistema operava sob aeração contínua, podendo gastar menos energia devido ao menor tempo de aeração do sistema. Observaram também que a concentração de OD entre 2,0-3,5 mg.L⁻¹ foi suficiente para promover a nitrificação completa. As eficiências de remoção de nitrogênio total foram de 65% para o efluente da indústria laticínio e 70% para o de frigorífico de aves.

Yamagiwa *et al.* (1995) utilizaram um reator de fluxo contínuo com biomassa em suspensão e concluíram que 3 horas de aeração não foram suficientes para a nitrificação completa. Mas, um período de 1 hora sem aeração foi suficiente para que a desnitrificação fosse completa. Por fim, a melhor configuração do sistema foi de 6 horas com aeração seguido por 1 hora sem, obtendo-se uma eficiência média de remoção de nitrogênio de 50%. Osada *et al.* (1991), obteve uma eficiência de remoção de nitrogênio acima de 50% com ciclos de 1 hora com aeração e 1 hora sem aeração. Portanto, os períodos de aeração e não aeração podem variar em função do modelo do reator utilizado e do modo que este é operado.

3.4.3.3 ANAMMOX

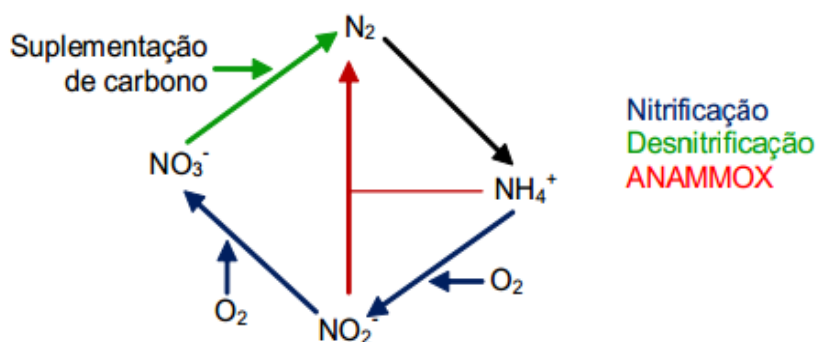
A oxidação anaeróbia da amônia, ANAMMOX, do inglês “ANaerobic AMMonium OXidation”, é um processo biológico mediado por bactérias do grupo Planctomycete, as quais realizam a oxidação da amônia, anaerobicamente, a nitrogênio gasoso (RITTMAN e MCCARTY, 2001; AHN, 2006). Foram identificados três gêneros principais *Brocadia*, *Kuenenia* e *Scalindu* (DAPENA-MORA, 2007). Essas bactérias não necessitam de carbono orgânico como fonte de energia para realizar a oxidação da amônia (ZHU, 2007).

No processo ANAMMOX o nitrogênio amoniacal é oxidado a nitrogênio gasoso, o nitrito atua como aceptor de elétrons, e a amônia como doadora de elétrons, sob condições anóxicas. Neste processo, amônia e nitrito são removidos simultaneamente (AHN, 2006; ZHANG *et al.*, 2008). A equação 6 apresenta a reação que envolve o processo ANAMOX:



O processo ANAMMOX, quando comparado com os processos convencionais, possibilita a remoção de cargas maiores de nitrogênio. Neste processo a conversão a nitrogênio gasoso é mais eficiente, pois transforma-se dois compostos nitrogenados, amônia e nitrito, em nitrogênio gasoso, pode-se dizer que cria-se um “atalho” para remoção de nitrogênio (Figura 4). Ocorre também uma economia de energia, devido a não necessidade de um sistema de aeração (ISAKA *et al.*, 2006; SCHEEREN *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2008).

Figura 4 - Ciclo simplificado do nitrogênio representando os processos de nitrificação, desnitrificação e ANAMMOX.



Fonte: SCHEEREN, 2011.

3.4.3.4 SHARON

A sigla SHARON refere-se a “Single reactor and High Ammonia Removal Over Nitrite”. O processo consiste na nitrificação parcial, na qual o nitrogênio amoniacal é oxidado a nitrito, ou seja, somente a etapa de nitrificação ocorre. Como este processo de nitrificação parcial é limitado a nitrito em vez de nitrato, ocorre uma redução no gasto

energético e na emissão de CO₂. Em torno de 25% do consumo de energia é reduzido, devido à diminuição do consumo de oxigênio, já que o nitrito não é oxidado a nitrato; e em geral menos de 20% de CO₂ é emitido (MULDER, *et al.*, 2006.) A estequiometria do processo é dada pela equação 7 (SHALINI e JOSEPH, 2012):



O processo SHARON foi desenvolvido para tratar um resíduo rico em amônia que era gerado durante o processo de secagem de lodo. Verificou-se que as altas temperaturas do processo de secagem foi uma vantagem para o SHARON. Em altas temperaturas, 30 a 40 °C, os microrganismos que oxidam a amônia apresentam uma taxa de crescimento mais alta que os microrganismos que oxidam o nitrito. Geralmente, o processo SHARON é operado em reatores de mistura completa, sem retenção de lodo, assim o TDH é igual ao Tempo de Retenção Celular (TRC). O TDH tem de ser escolhido de modo que as bactérias amônia oxidantes (*Nitrosomonas sp.*) sejam mantidas no reator, enquanto que as nitrito oxidantes (*Nitrobacter sp.*) são eliminadas, assim o TDH e a temperatura devem ser mais elevados do que a taxa de crescimento dos microrganismos que oxidam a amônia e inferiores a taxa de crescimento aos que oxidam o nitrito. Desta forma é possível ter um processo SHARON estável (HELLINGA *et al.*, 1998; MULDER *et al.*, 2006; SHALINI e JOSEPH, 2012).

O processo de oxidação da amônia libera íons H⁺, que pode reduzir o pH, portanto, o controle deste parâmetro é bastante importante para não haver inibição do processo. Quando o pH diminui muito, abaixo de 7, a concentração de amônia livre torna-se baixa para o crescimento suficiente das bactérias oxidantes de amônia. Com valores de pH acima de pH 8 a nitrificação também declina, pois o nitrogênio na forma de NH₃ é aparentemente tóxico para as bactérias oxidantes de nitrito neste processo. Em relação à concentração de oxigênio dissolvido, sabe-se que as bactérias que oxidam o nitrito apresentam uma menor afinidade pelo oxigênio, portanto, uma baixa concentração de OD torna-se restritiva para o crescimento deste grupo de bactéria (HELLINGA *et al.*, 1998; KHIN e ANNACHHATRE, 2004).

Uma alternativa é a combinação do processo SHARON com o processo ANAMMOX, o princípio para combinar estes dois processos, principalmente no tratamento de efluentes ricos em amônia, deve-se ao fato de um complementar o outro.

No processo SHARON 50% do nitrogênio amoniacal presente é oxidado a nitrito, em seguida, pelo processo ANAMMOX, amônia e nitrito são convertidos anaerobicamente em nitrogênio gasoso e água, ocorrendo a remoção total de nitrogênio por dois processos alternativos combinados (SHALINI e JOSEPH, 2012).

3.4.3.5 CANON

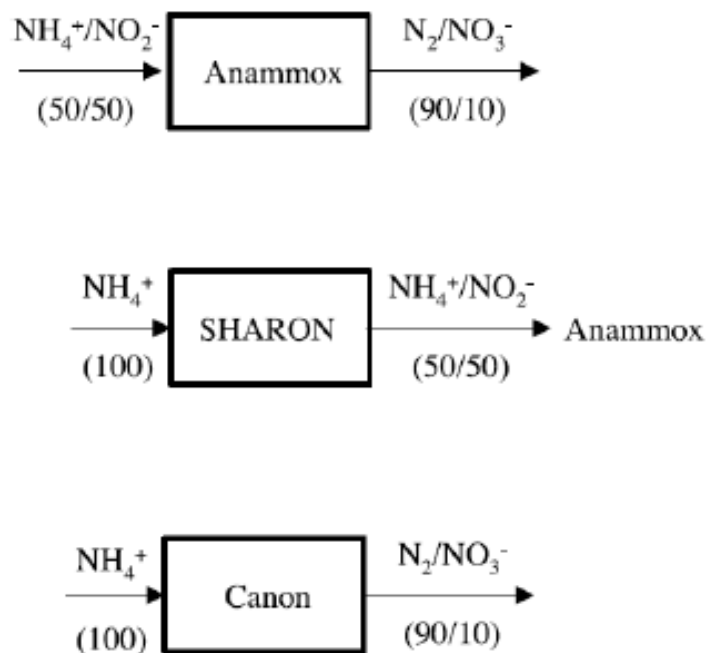
“Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite”, CANON, é um processo no qual pode ocorrer a remoção de nitrogênio sem o consumo de carbono orgânico. Este processo oferece uma alternativa para a remoção de nitrogênio em águas residuárias com baixa carga orgânica (ZHANG *et al.*, 2013).

O processo CANON é completamente autotrófico, ou seja, não há demanda de uma fonte exógena para obtenção de energia, diferente da etapa de desnitrificação heterotrófica nos sistemas tradicionais. Além disso, neste processo, a remoção de nitrogênio pode ser alcançada em um único reator, com baixa aeração, reduzindo significativamente os requisitos de espaço e energia (THIRD *et al.*, 2001). As condições de oxigênio devem ser limitadas para este processo, a taxa de saturação no interior do reator não deve ultrapassar 0,5% de saturação, desta forma uma co-cultura de bactérias aeróbias pode ser estabelecida (KHIN e ANNACHHATRE, 2004).

As bactérias autotróficas realizam a nitrificação parcial, oxidam a amônia e produzem nitrito, consumindo todo o oxigênio e promovendo um ambiente anóxico. Desta forma as condições do reator são ótimas para o desenvolvimento das bactérias ANAMMOX, ocorrendo os dois processos pode-se ter a remoção total de nitrogênio sem a adição de fonte de carbono. O processo baseia-se numa interação estável entre microrganismos autotróficos aeróbios do gênero *Nitrosomonas*, e os microrganismos anaeróbios do gênero *Planctomycete*, sob baixas concentrações de oxigênio. (SANT’ANNA JUNIOR, 2010; THIRD *et al.*, 2001).

Na Figura 5 estão ilustrados os processos de remoção de nitrogênio ANAMMOX, SHARON e CANON.

Figura 5 – Processos não convencionais para remoção de nitrogênio.



Fonte: MOURA, 2011.

3.5 REATORES DE BIOMASSA IMOBILIZADA

Os microrganismos presentes em um reator podem agir sob dois tipos de sistemas: em suspensão ou fixos. Em crescimento em suspensão as bactérias encontram-se móveis no meio líquido e há um contato direto entre elas e o efluente. Já no sistema fixo, são formados biofilmes aderidos a suportes inertes, e este é tido como mais vantajoso comparado ao primeiro por que o choque de carga é menor e evita que a população bacteriana seja descartada junto ao efluente (CHEN *et al.*, 2006).

Segundo Chen *et al.* (2006) a adaptação das bactérias no biofilme está associada a três categorias principais: fatores que afetam a bioquímica do processo, como pH e temperatura; fatores que afetam o fornecimento de nutrientes para o biofilme, como substrato e oxigênio disponível e fatores que causam impacto sobre o crescimento e fontes de nutrientes, como a competição por nutrientes essenciais.

Microrganismos nitrificantes apresentam um crescimento lento, assim, um material suporte facilita o acúmulo desses dentro do reator e aumenta o tempo de retenção celular. Com o aumento populacional microbiano no interior do reator,

aumenta-se a eficiência de remoção de nitrogênio, podendo-se utilizar reatores de menores dimensões (ROSTRON *et al.*, 2001). Além disso, de acordo com Wijffels e Tramper (1995), a difusividade de oxigênio no interior de um biofilme fixo em um meio de apoio pode promover a integração de nitrificação e processos de desnitrificação, pois não há oxigênio dissolvido (OD) favorecendo desnitrificação no interior do biofilme.

As bactérias heterotróficas responsáveis pela remoção de matéria orgânica e as autotróficas nitrificantes competem por oxigênio, nutrientes e espaço em processos utilizando biofilmes fixos. As bactérias heterotróficas tem uma velocidade de crescimento cerca de cinco vezes maior que às nitrificantes, estas podendo ser inibidas pela elevada concentração de matéria orgânica no meio. Uma relação adequada C/N pode desfavorecer o crescimento de bactérias heterotróficas, tornando as autotróficas nitrificantes mais competitivas no meio (Zhu e Chen, 2001). Zhu e Chen (2001) observaram quando a relação C/N ficou abaixo de 2 a taxa de nitrificação reduziu em 70%, concluindo que este parâmetro é importantíssimo para remover nitrogênio e carbono em um único sistema.

Reginatto *et al.* (2007) estudaram a aclimação de microbiota nitrificante para o tratamento de efluente de indústria frigorífica utilizando lodo de um sistema de tratamento de efluentes doméstico. O autor verificou que a velocidade de consumo de substrato no meio diminuía à medida que a concentração de amônia aumentava, havendo uma inibição dos microrganismos nitrificantes do lodo ainda não adaptado. O aumento progressivo da carga de amônia no reator é indicado como uma maneira eficaz de adaptação do lodo.

As características dos materiais para imobilização podem ter uma influência significativa sobre o tratamento biológico. Por isso, Garcia *et al.* (2008) realizaram um estudo para avaliar o efeito de diferentes materiais para imobilização da biomassa. Dos materiais estudados, a espuma de poliuretano foi o melhor material para imobilização da biomassa, com base em três variáveis: desempenho do reator, análise cinética e dos resultados microbianos. Além disso, a espuma de poliuretano apresentou um período de adaptação da biomassa mais rápido e apresentou concentrações de DQO efluente constantes. Os desempenhos dos outros materiais testados, pedra-pome sintética, carvão vegetal e polietileno de baixa densidade reciclado não foram satisfatórios.

Desta forma sistemas que operam com biomassa imobilizada e aeração intermitente tem sido uma opção eficaz para remoção de nitrogênio e matéria orgânica, em um único reator.

3.5.1 Reator de leito estruturado e fluxo contínuo

O mesmo reator apresentado neste trabalho foi inicialmente utilizado para avaliar os efeitos tóxicos do cádmio em uma biomassa anaeróbia. Neste estudo realizado por Mockaitis *et al.* (2012) o reator foi operado anaerobicamente, o lodo utilizado foi obtido a partir de um biorreator UASB tratando efluentes de abatedouro de aves. Inicialmente o reator foi alimentado com água residuárias sintética sem cádmio, e posteriormente a concentração de cádmio foi aumentado sistematicamente, em um TDH constante de 12h.

Neste estudo os autores concluíram que o reator se mostrou estável e eficiente para a remoção da matéria orgânica quando operado com concentrações de cádmio abaixo da concentração crítica ($29,82 \text{ mg Cd}^{+2} \text{ L}^{-1}$). A adsorção de cádmio observada na matriz de imobilização da biomassa tornou o cádmio parcialmente indisponível para as comunidades microbiológicas do reator, o que reduziu os efeitos tóxicos do aumento da concentração de cádmio. Por fim, concluíram que a configuração do reator foi um método adequado para o tratamento de águas residuais contendo metais pesados.

Moura *et al.* (2012) também utilizaram o reator de leito estruturado e fluxo contínuo para remover nitrogênio e carbono de um esgoto sintético com 364 mg.L^{-1} de DQO e 35 mg.L^{-1} de NTK. O sistema foi operado sob aeração intermitente em diferentes tempos de detenção hidráulica (12,10 e 8h). Os autores concluíram que o reator foi eficaz na remoção simultânea de nitrogênio e matéria orgânica. O sistema proporcionou maior eficiência quando submetido a um TDH de 12h, com 2h de períodos com aeração, seguidos por 1 h sem aeração. As eficiências para remoção de nitrogênio e carbono nesta fase foram de 82% e 89%, respectivamente.

Barana *et al.* (2013) utilizaram o mesmo sistema descrito por Moura *et al.* (2012) para um pós-tratamento de efluente de um reator UASB de abatedouro de aves. O reator foi alimentado em um TDH de 24h, e operado em diferentes fases, em função da duração das fases aeróbicas/anóxicas, para avaliar esta relação e verificar qual seria mais eficiente na remoção de nitrogênio. A remoção de nitrogênio ocorreu durante todas

as fases experimentais, a fase com os melhores resultados (de 62% de remoção de DQO e 95% de remoção de nitrogênio) operou em ciclos de 1h aeróbio seguido por 2h anóxicas. Os autores também verificaram a presença de bactérias Anammox, as quais podem ter sido responsáveis pela remoção de nitrogênio. Após resultados obtidos, foi concluído que o reator estudado é recomendado para a remoção de matéria orgânica e nitrogênio residual presente em efluentes de reatores anaeróbios.

Desta maneira este trabalho visa testar este sistema com o reator de leito estruturado e fluxo contínuo tratando um efluente da indústria de ração animal com alta carga nitrogenada, verificando se o mesmo será eficiente em condições próximas das apresentadas em um cenário real na indústria.

3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental é uma ferramenta estatística que tem sido bastante utilizada para reduzir o número de ensaios, tempo, insumos e, conseqüentemente, gastos com a pesquisa. Quando se faz um planejamento estatístico de experimentos é possível correlacionar as variáveis dependentes (respostas), com mais de uma variável independente (fator), avaliar a correlação e interdependência entre elas e otimizar o processo estudado (RODRIGUES e IEMMA, 2009).

Uma das estratégias utilizadas no planejamento de experimentos é o delineamento composto central rotacional, que resulta em uma superfície de resposta. A análise da superfície de resposta possibilita solucionar equações multivariadas que podem ser representadas graficamente por uma superfície de resposta. Essas equações podem ser usadas para descrever como os fatores interferem na resposta, como os fatores se inter-relacionam e quais os efeitos dos fatores nas respostas (CAMARGO *et al.*, 2009).

De acordo com Montgomery (2004) a metodologia de superfície de resposta é um conjunto técnicas estatísticas e matemáticas que são úteis para aplicação de modelagem e análise, cujas respostas de interesse são influenciadas por diversas variáveis, visando a otimização da resposta. Nos últimos anos, essa metodologia tem sido aplicada na área microbiológica (RAO *et al.*, 2007) e também no tratamento de águas residuárias e de remoção de nutrientes.

Andrade *et al.* (2010) utilizaram o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para avaliar o processo de nitrificação em diferentes combinações de concentração de nitrogênio amoniacal e vazão de ar. O efluente utilizado foi obtido de uma lagoa anaeróbia de uma empresa de abate de peixes, que foi tratado em um reator de batelada com ciclo de duração de 24 horas. Neste estudo, a eficiência na conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato aumentou de forma significativa com a diminuição das concentrações de nitrogênio amoniacal e aumento da vazão de ar. Os melhores valores de conversão (com média de 85%) foram obtidos quando em condições de concentração de nitrogênio amoniacal de 70 mg.L^{-1} e com vazão de ar de 2 L min^{-1} . Foi também verificado que o aumento da concentração de amônia aumentou o acúmulo de nitrito, prejudicando o processo de nitrificação.

Asadi *et al.* (2012) realizaram um estudo para avaliar o desempenho de um reator de leito fixo aeróbio/anóxico sob dois regimes alimentares: alimentação contínua com descarga intermitente e em batelada, para o tratamento de um efluente industrial, com DQO de 1070 mg.L^{-1} e NT de 250 mg.L^{-1} . O desempenho dos processos foi comparado utilizando duas variáveis independentes: TDH e tempo de aeração. Os autores concluíram que aeração intermitente é um fator chave na remoção de nutrientes biológicos em um único biorreator. Os resultados mostraram que o aumento no tempo de detenção para 36 horas teve como efeito uma redução nas concentrações de DQO, NT e PT (fósforo total) em ambos os reatores. O processo de alimentação contínua e descarga intermitente apresentou melhor eficiência na remoção de carbono e nitrogênio, com TDH ótimo de 12-16 h e tempo de aeração $40\text{-}55 \text{ min.h}^{-1}$, principalmente em relação à remoção de nitrogênio, o qual apresentou 36% de remoção quando operado em regime de batelada e aumentou para 60% em processo de alimentação contínua. Quando analisado a remoção de DQO, as maiores taxas de remoção, de 93% foram quando ocorria um maior tempo de aeração.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SUBSTRATO

Para realizar o experimento foi utilizado como substrato o efluente gerado pela FOCAM, empresa localizada no município de Carambeí, estado do Paraná. A indústria é produtora de ração animal e utiliza os subprodutos do abate de animais como matéria-prima.

O efluente foi coletado após as etapas de remoção de óleos e gorduras e flotação com ar dissolvido, método comum para reduzir matéria orgânica, óleos e graxas e sólidos suspensos.

Após coletado, o efluente foi transportado até o laboratório de Tratamento de Efluentes do Centro de Tecnologia Agroalimentar, localizado na UEPG, campus Uvaranas, onde foi armazenado e mantido em temperatura de congelamento (-18 °C) em recipientes de polipropileno com capacidade para 5 litros.

4.2 INÓCULO

Como inóculo foi utilizado o lodo proveniente de um reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), do abatedouro de frangos Dacar, localizado em Laranjal Paulista, São Paulo.

Como material suporte, foram utilizados cilindros de plástico revestidos por espuma de poliuretano, com cerca de 2,5 cm de diâmetro, foram utilizados como suporte para a biomassa (Figura 6). A espuma utilizada apresenta 22 g.L⁻¹ de densidade e porosidade de 92% (BARANA *et al.*, 2013).

Figura 6 – Espumas de poliuretano utilizadas como suporte para a biomassa

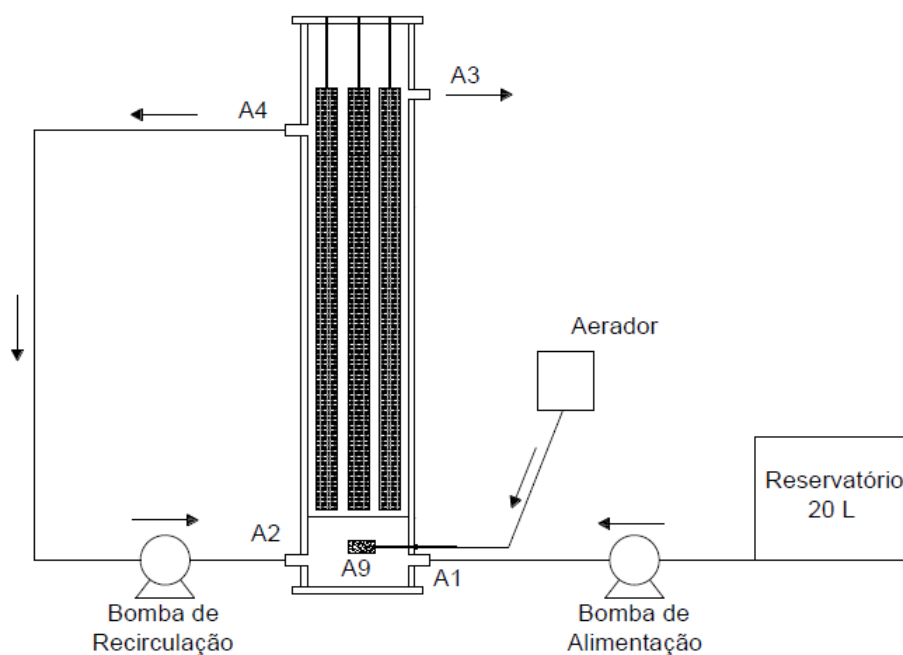


O inóculo foi imobilizado segundo a metodologia descrita por Zaiat *et al.* (1994). Para imobilização da biomassa, os cilindros foram mergulhados em um recipiente e pressionados sob o lodo, para que o inóculo penetrasse na espuma.

4.3 REATOR

O tratamento biológico do efluente foi realizado de acordo com o sistema representado na Figura 7. O sistema foi o mesmo utilizado por Moura *et al.* (2012) e Barana *et al.* (2013).

Figura 7 - Esquema ilustrativo do sistema



Fonte: MOURA *et al.*, 2012.

Foi utilizado um reator de leito estruturado, construído em acrílico, com 14,5 cm de diâmetro, 80 cm de altura e volume útil de 9L. No interior do reator foram inseridos 13 cilindros de espuma de poliuretano com 2,5 cm de diâmetro e 62 cm de altura, os quais serviram como suporte para fixação e desenvolvimento da biomassa.

O substrato a ser tratado era mantido em um reservatório com capacidade para 50 litros dentro de um refrigerador, a 10°C, para que se mantivessem suas características. Este era, então, bombeado para o interior do reator pela entrada A1, com

o auxílio de uma bomba peristáltica da marca Masterflex, modelo 77800-60. Aeradores comuns de aquário e pedras porosas (A9), localizados no fundo do reator, foram utilizados para promover a aeração no interior do mesmo. A aeração permitiu que a concentração de OD se mantivesse entre 4 e 6 mg.L⁻¹ durante a fase aeróbia. Os aeradores estavam ligados a temporizadores para que se pudesse programar os períodos aeróbios e anóxicos.

A recirculação foi realizada por uma bomba peristáltica da marca Prominent Dosiertechnik, modelo GmbH-69123, na razão 5Q, ou seja, cinco vezes a vazão de entrada, o efluente saía pela parte superior do reator (A4) e entrava por baixo (A2). Por fim, o efluente tratado era coletado também pela parte superior do reator (A3).

A temperatura interna do reator foi mantida a 30 °C, com o auxílio de uma serpentina que circundava todo o reator. A serpentina estava ligada a um banho termostatzado, que foi montado com uma bomba de recirculação de água e um termostato. Uma manta térmica foi utilizada para evitar a perda de calor (Figura 9).

Figura 8 – (a) Reservatório de alimentação e bomba de alimentação; (b) Aeradores; (c) Bomba de recirculação

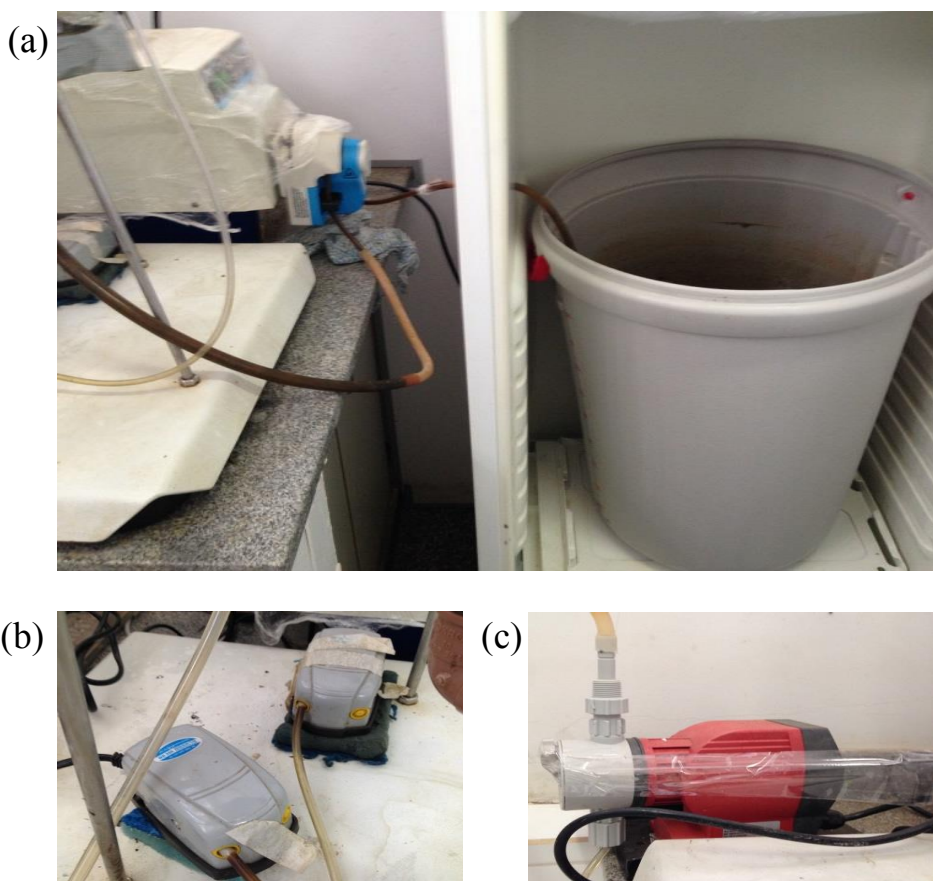


Figura 9 – Sistema para manutenção da temperatura interna do reator.



4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Os parâmetros analisados foram: pH, Alcalinidade, Sólidos Totais, Sólidos Suspensos Totais e Voláteis, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), Nitrogênio Amoniacal, Nitrito e Nitrato.

As análises físico-químicas e os métodos utilizados estão apresentados na Tabela 3. A maioria das análises foi realizada de acordo com os métodos descritos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998).

A determinação da alcalinidade e de nitrato foram realizadas de acordo com RIPLEY *et al.* (1986) e CATALDO (1975), respectivamente.

Tabela 3 – Parâmetros analisados e métodos utilizados no experimento

Parâmetro	Unidade	Método Utilizado	
Ph	(unidade)	Potenciométrico	APHA (4500-H +B)
Alcalinidade	(mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	Volumétrico e Potenciométrico	RIPLEY <i>et al.</i> , 1986
DQO	(mg.L ⁻¹)	Colorimétrico	APHA (5220 D)
NTK	(mg.L ⁻¹)	Método Semi-micro Kjeldahl	APHA (4500 Norg C)
N-Amoniacal	(mg.L ⁻¹)	Titulométrico	APHA (4500 NH ₃ C)
N-NO ₂	(mg.L ⁻¹)	Colorimétrico	APHA (4500 NO ₂ B)
N-NO ₃	(mg.L ⁻¹)	Colorimétrico	CATALDO, 1975
ST			
STF	(mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	APHA (2540 G)
STV			
SST	(mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	APHA (2540 D)
SSV	(mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	APHA (2540 E)

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO

A caracterização físico-química de cada lote do substrato foi realizada para se avaliar a eficiência do sistema na remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada, no total foram utilizados 5 lotes de efluente para o experimento.

O efluente estudado neste trabalho foi inicialmente caracterizado para que assim se pudesse avaliar sua carga poluidora e, posteriormente, a eficiência dos tratamentos utilizados. Na Tabela 4 estão apresentadas as médias das caracterizações de todos os lotes utilizados (n=5).

Tabela 4 - Caracterização do efluente bruto da fábrica de ração animal.

Parâmetros	Quantidade
DQO total (mg.L ⁻¹)	8604±123
NTK (mg.L ⁻¹)	1493±108
N-NH ₄ (mg.L ⁻¹)	1085±61
N-NO ₂ (mg.L ⁻¹)	0,0
N-NO ₃ (mg.L ⁻¹)	0,0
pH	5,3±0,2
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	3688±133
ST (mg.L ⁻¹)	264±10
STV(mg.L ⁻¹)	152±9
SST (mg.L ⁻¹)	100±20
SSV (mg.L ⁻¹)	100±20

O efluente produzido durante o processo de produção de ração apresenta elevada carga orgânica e também de nitrogênio. Se compararmos ao esgoto sanitário estudado por Bertolino *et al.* (2008), onde os teores de DQO, NTK e N-amoniacoal são, respectivamente, 670 mg/L, 56,2 mg/L e 32,6 mg/L, o efluente da fábrica de ração animal pode ser considerado 15 vezes mais poluidor em relação à DQO, 34 vezes em relação ao NTK e 42 vezes em relação ao Nitrogênio amoniacoal, indicando assim a necessidade do tratamento previamente ao seu descarte em corpos d'água

4.6 CÁLCULO DAS EFICIÊNCIAS DO REATOR

A eficiência do reator na remoção de DQO, remoção de Nitrogênio Total, nitrificação e desnitrificação pode ser calculada pelas equações 8, 9, 10 e 11, respectivamente.

$$\text{Remoção DQO (\%)} = \frac{DQOa - DQOe}{DQOa} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{Remoção Nitrogênio Total (\%)} = \frac{NTKa - NTKe - N.\text{nitrito} - N.\text{nitrito}}{NTKa} \times 100 \quad (9)$$

$$\text{Nitrificação (\%)} = \frac{NTK_a - NTK_e}{NTK_a} \times 100 \quad (10)$$

$$\text{Desnitrificação (\%)} = \frac{NTK_a - NTK_e - N.\text{nitrito} - N.\text{nitrito}}{NTK_a - NTK_e} \times 100 \quad (11)$$

Onde:

DQO_a = Demanda Química de Oxigênio afluente

DQO_e = Demanda Química de Oxigênio efluente

NTK_a = Nitrogênio Total Kjeldahl afluente

NTK_e = Nitrogênio Total Kjeldahl efluente

N.nitrito = Nitrogênio na forma de Nitrito

N.nitrato = Nitrogênio na forma de Nitrato

4.7 PERÍODO DE ADAPTAÇÃO DA BIOMASSA

Inicialmente o reator foi alimentado com substrato bruto, operando com Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de 10 dias e sob aeração contínua, condições que possibilitam o desenvolvimento da biomassa nitrificante. Para estabelecer o TDH foi utilizada a seguinte fórmula:

$$TDH = V/Q \quad (12)$$

Onde, V corresponde ao volume do reator (L) e Q a vazão da bomba de alimentação (L.dia¹).

Durante esta etapa as análises físico-químicas eram realizadas semanalmente.

O reator foi mantido nessas condições até se notar a formação de nitrito e nitrato. Esta etapa durou 49 dias.

4.8 CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO REATOR

Após o período de adaptação da biomassa, o TDH foi diminuído. Foram avaliados os TDH de 7, 5, 3 e 1 dia, e nessas fases foram avaliadas as remoções de

matéria orgânica carbonácea e nitrogenada (Tabela 5). As amostras afluentes e efluentes foram coletadas e analisadas diariamente.

Tabela 5 – Condições operacionais com diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH).

Tratamentos	TDH (dias)
1	7
2	5
3	3
4	1

Menor TDH significa maior vazão do afluente, possibilitando, assim, tratar um volume maior de afluente em menor tempo. Barana *et al.* (2013) observaram bons resultados de remoção de DQO, acima de 80%, e NT, acima de 60%, tratando efluente de UASB de abatedouro de frango, em um reator semelhante ao utilizado neste experimento, com TDH de 1 dia.

Devido às altas concentrações do efluente da indústria de ração animal, optou-se por diluir este para realizar os experimentos. Assim, o substrato foi diluído 10 vezes para essas etapas.

A alcalinidade do afluente foi, quando necessário, corrigida com a adição de bicarbonato de sódio, na proporção de 8,60 mg de NaHCO_3 por mg de NTK afluente (SANT'ANNA JUNIOR, 2010).

4.9 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com o intuito de avaliar a influência da aeração e concentrações de NTK (Nitrogênio Total Kjeldahl) afluente nos processos de nitrificação, desnitrificação e remoção de DQO, foi feito um planejamento experimental.

Foi utilizado o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), tipo estrela, composto por um fatorial (2^2) com os níveis (+1 e -1), os pontos axiais (+1,41 e -1,41) e três repetições no ponto central, resultando em 11 ensaios (Tabela 6).

Durante esta etapa o TDH foi mantido em 24 horas.

Tabela 6 – Matriz de ensaios com as variáveis independentes codificadas e reais

Ensaio	Níveis das variáveis codificadas		Níveis das variáveis reais	
	X1	X2	Tempo de aeração (min)	Concentração de NTK (mg.L ⁻¹)
1	+1	+1	158,2	375,1
2	-1	+1	51,8	375,1
3	+1	-1	158,2	255,1
4	-1	-1	51,8	255,1
5	0	-1,41	105	170
6	0	+1,41	105	410
7	-1,41	0	30	290
8	+1,41	0	180	290
9(C)	0	0	105	290
10(C)	0	0	105	290
11(C)	0	0	105	290

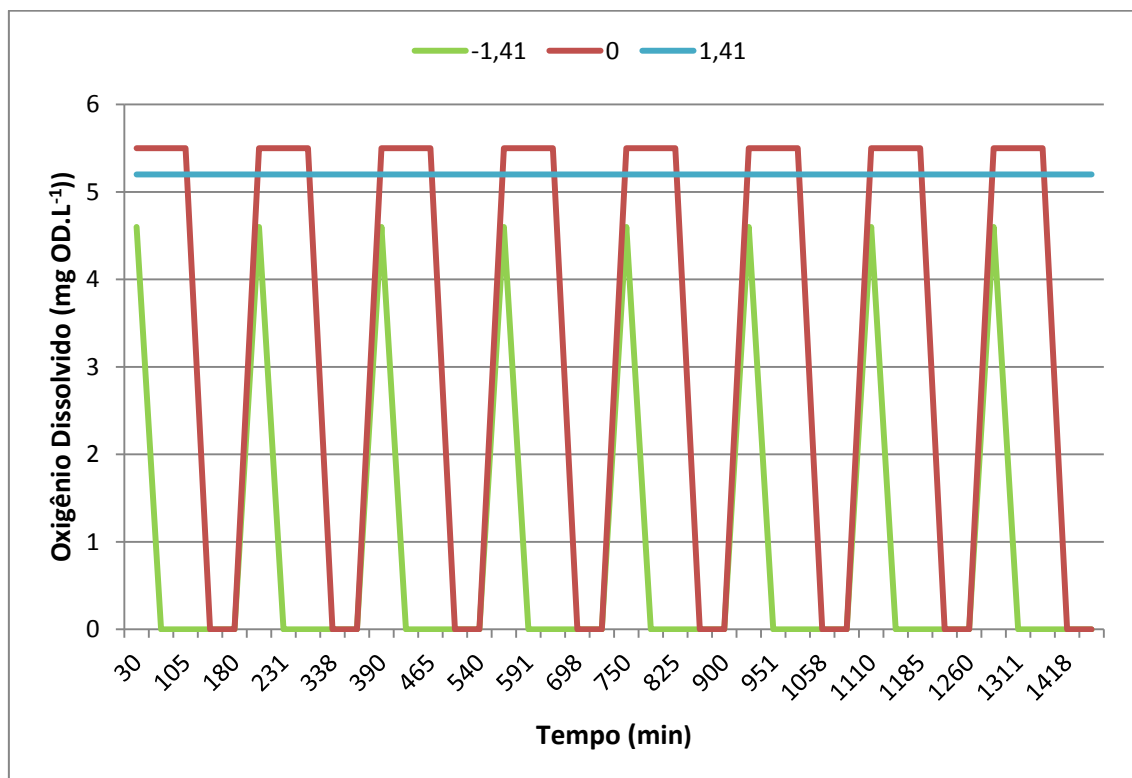
(C): ponto central.

Para se obter os diferentes tempos de aeração, dividiu-se um dia (24 horas) em 8 ciclos de 3 horas. Por exemplo, no ensaio 7, foi estabelecido um tempo de aeração de 30 min a cada ciclo de 180 minutos. O mesmo procedimento foi repetido até finalizar todos os 8 períodos de 180 minutos.

Semanalmente era feito o monitoramento de teor de OD no reator. Durante a fase aeróbia o teor de OD situou-se, sempre, entre 4 e 6 mg.L⁻¹. Nas fases em que não havia aeração o teor de OD era igual a zero.

Na Figura 10 estão apresentados os intervalos de aeração e não aeração das variáveis: -1,41, 0 e +1,41, como ilustração para auxiliar o entendimento do processo.

Figura 10 – Intervalos de aeração e não aeração durante 24 horas.



4.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos através das análises físico-químicas realizadas durante os ensaios experimentais, com diferentes TDH, foram analisados estatisticamente pelo teste de análise de variância (ANOVA) e, quando apresentaram diferenças significativas, foram comparados utilizando o Teste de Tukey, utilizando o software Statistic for Windows versão 7.0.

O delineamento experimental também foi analisado pelo Statistic for Windows versão 7.0.

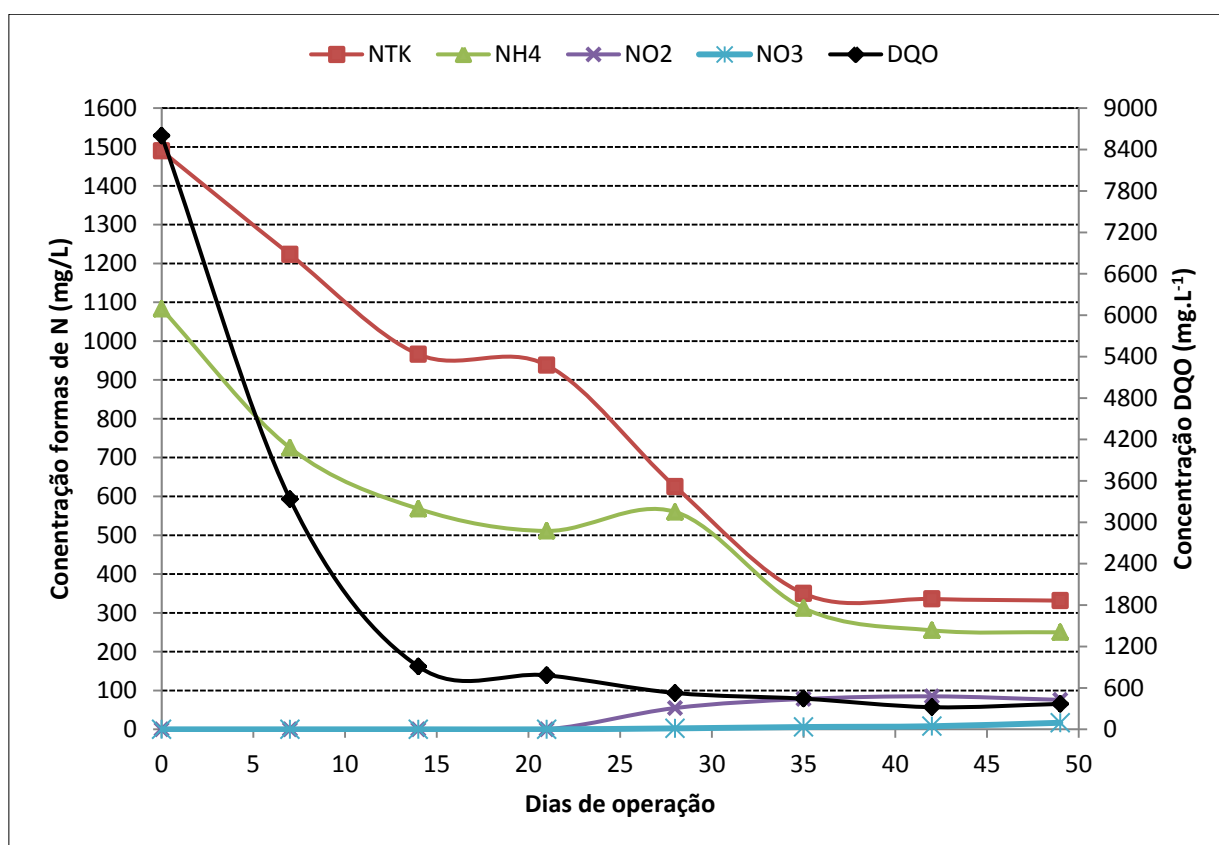
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 FASE DE ADAPTAÇÃO

A fase de adaptação da biomassa no reator teve duração de sete semanas. Neste período o TDH foi mantido em 10 dias com aeração contínua para possibilitar o desenvolvimento dos microrganismos nitrificantes, mesmo procedimento usado por Moura *et al.* (2012) e Barana *et al.* (2013).

Na Figura 11 está ilustrada a variação das condições do efluente durante este período de adaptação.

Figura 11 - Variação das concentrações de NTK, N-amoniacal, nitrito e nitrato no efluente durante o período de adaptação.



Durante este período as análises foram realizadas uma vez por semana. Verifica-se que logo na primeira semana de operação, as concentrações de NTK e N-NH₄ começaram a diminuir, indicando adaptação da biomassa nitrificante às novas

condições. Também não se observa acúmulo de nitrito e nitrato, indicando a presença de bactérias desnitrificante, localizadas no interior dos suportes de biomassa. A partir de 21 dias de operação observa-se o acúmulo de nitrito. Após 35 dias os níveis de todos os fatores estudados se mantiveram constantes, indicando ocorrência de regime estacionário. Observa-se que a eficiência na remoção de nitrogênio apresentou níveis superiores a 70% durante todo o período e apesar de a aeração ter sido contínua, nota-se que a desnitrificação ocorreu, confirmando a hipótese de desenvolvimento de microrganismos desnitrificantes no interior da espuma com consequente remoção de nitrogênio (MUNCH *et al.*, 1996).

Em relação aos resultados de DQO, verifica-se que os microrganismos heterotróficos aeróbios se adaptaram rapidamente às novas condições, pois após uma semana de operação já foi possível verificar uma remoção de 92,9%, e os níveis se mantiveram acima de 90% até o fim dessa fase.

Após sete semanas, totalizando 49 dias de operação na fase de adaptação, o efluente do reator apresentou 368 mg.L⁻¹ de DQO, 332 mg.L⁻¹ de NTK, 250mg.L⁻¹ de N-NH₄, 76 mg.L⁻¹ de N-NO₂ e 17 mg.L⁻¹ de N-NO₃, significando uma remoção de 71,5% de nitrogênio total e 95,7 % de DQO.

Moura *et al.* (2012), utilizando o mesmo lodo, conseguiram adaptar o reator em um período menor, 35 dias, com TDH de 24h. Porém o substrato empregado foi um esgoto sintético, o qual apresentava concentrações afluentes de 360 mg.L⁻¹ de DQO e 25 mg.L⁻¹ de NTK, menores que as utilizadas neste trabalho.

Após esta fase foram iniciadas as operações com diferentes tempos de detenção hidráulica no reator.

5.2 CONDIÇÕES OPERACIONAIS COM DIFERENTES TEMPOS DE DETENÇÃO HIDRAÚLICA

Nesta fase foram avaliados quatro diferentes TDH de sete, cinco, três e um dias. As fases tiveram duração de 22, 32, 39 e 43 dias, respectivamente. Esses diferentes períodos de tempo que cada fase foi estudada deve-se ao fato de maior demora em se alcançar o regime estacionário, pois os resultados apresentados foram os obtidos neste estágio.. Os resultados estão discutidos a seguir.

5.2.1 Remoção de DQO

A Tabela 7 apresenta os valores médios de DQO afluyente e efluente nos TDH estudados e a carga orgânica afluyente em cada TDH.

Tabela 7 – Média das análises de DQO afluyente, efluente em diferentes TDHs.

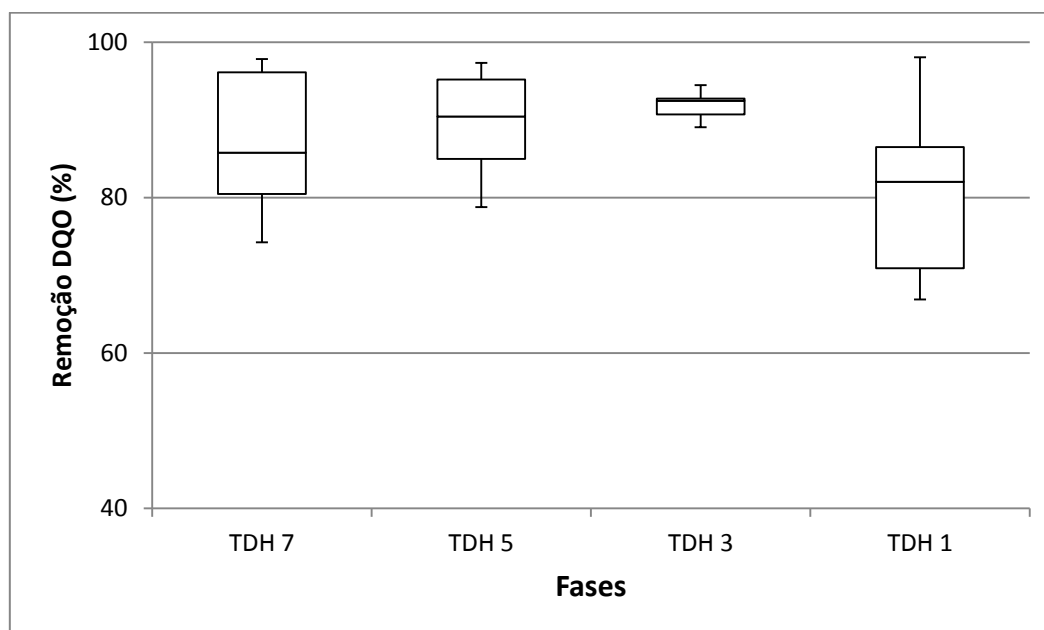
TDH (dias)	Carga orgânica (mg DQO.L ⁻¹ . d ⁻¹)	DQO afluyente (mg.L ⁻¹)	DQO efluente (mg.L ⁻¹)
7	120±7	841±46 ^{a*}	110±28 ^a
5	163±3	817±13 ^a	85±22 ^a
3	270±8	810±25 ^a	66±15 ^a
1	840±46	840±46 ^a	165±39 ^a

*Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo o teste de Fisher LSD ($P \leq 0,05$).

Ao analisar os resultados de DQO verifica-se que, apesar do aumento da carga orgânica em até sete vezes, não houve diferença significativa entre os tratamentos em relação à DQO efluente, observando-se altas taxas de remoção durante todo o período, acima de 80% (Figura 12). Com TDH de sete, cinco e três dias foi possível obter valores de DQO inferiores a 150 mg/L, dentro do padrão de lançamento estabelecido pelo IAP (Tabela 1 – página 23). A maior média de DQO efluente foi de 165mg.L⁻¹, observada para o TDH de um dia, o qual também apresentou a menor média de remoção. Este valor mais baixo pode estar relacionada ao aumento da carga orgânica, quando foi adotado o TDH um dia. Quando há uma diminuição de TDH, aumenta-se a quantidade de matéria orgânica que está entrando no sistema, dessa maneira justifica-se a queda de remoção de 91,8% para 80,3% quando o TDH passou de três para um dia. Entretanto, o excesso de matéria orgânica no sistema pode levar a um aumento da população das bactérias heterotróficas aeróbias, e por isso as médias de remoção foram elevadas durante todos os TDH. Foram observadas médias de 87,3% e 89,6% de remoção nas fases com TDH de sete e cinco dias, respectivamente. De acordo com a análise de variância, não foi verificado diferença significativa entre os tratamentos em relação à remoção de DQO.

Na Figura 12 estão apresentadas as eficiências na remoção de DQO, apresentando valores médios superiores a 80%.

Figura 12 - Remoção de DQO em diferentes cargas orgânicas de entrada e TDH.



A fase que apresentou a maior remoção, com média de 91,8%, foi quando se estabeleceu um TDH de três dias. Estes valores demonstram uma remoção intensa por bactérias heterotróficas.

Borghei *et al.* (2008), avaliaram o desempenho de um reator aeróbio de leito fixo, com fluxo ascendente em diferentes cargas orgânicas e tempos de retenção hidráulica utilizando água residuária sintética semelhante a de efluentes de uma usina de açúcar, com DQO afluente de 750 mg.L^{-1} . Foi observado remoção de DQO acima de 90% quando estabelecido um TDH de 24 horas e, com a diminuição do TDH para 12 horas, houve uma pequena diminuição na remoção, chegando a níveis de 88%. Em outro estudo, Liu e Dong (2011) verificaram a remoção de DQO e nitrogênio de esgoto doméstico, o qual apresenta 630 mg.L^{-1} de DQO, utilizando um reator aeróbio de leito granular, avaliando a influência do fluxo de oxigênio, TDH e concentração de biomassa. Durante todo o experimento, cujos TDH variaram de 5 a 10 horas, obtiveram remoção de DQO acima de 90%.

5.2.2 Remoção de Nitrogênio

Os dados dos resultados dos teores de nitrogênio encontrado nos diferentes TDH estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Médias das concentrações de nitrogênio afluente e efluente em diferentes

TDH

TDH (dias)	Carga de nitrogênio (mg N.L ⁻¹ .d ⁻¹)	NTK	N-NH ₄	NO ₂	NO ₃	NTK	N-NH ₄	NO ₂	NO ₃
		Afluente (mg.L ⁻¹)				Efluente (mg.L ⁻¹)			
7	35,4	248±21 ^{a*}	228±23 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a	72±37 ^a	21±5 ^a	4,2±2,8 ^b	0,0 ^b
5	40,4	202±19 ^b	157±10 ^b	0,0 ^a	0,0 ^a	20±6 ^b	0,0 ^a	7,1±2,3 ^a	0,0 ^b
3	67,0	201±26 ^b	173±19 ^b	0,0 ^a	0,0 ^a	0,0 ^b	0,0 ^a	1,4±0,4 ^c	12±6 ^{ab}
1	272,0	272±29 ^a	222±25 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a	72±39 ^a	38±3 ^a	0,4±0,3 ^c	17±9 ^a

*Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo o teste de Fisher LSD ($P \leq 0,05$).

Analisando os resultados obtidos com TDH de sete dias, foi possível observar que o nitrogênio orgânico, apresentado na forma de NTK, não foi completamente convertido à amônia, e concentrações desta ainda eram observadas nas amostras efluentes. Também foram verificadas pequenas concentrações de nitrito no efluente do reator, porém não foi detectada a presença de nitrato. Estes resultados refletem a média de porcentagem de nitrificação mais baixa observada dentre os TDH estudados, de 70,7%. Observa-se que nos TDH de sete e um dia, que apresentaram níveis médios de nitrificação de 70,7% e 73,6%, o fator que limitou a taxa de nitrificação, na verdade, foi a baixa taxa de conversão do nitrogênio orgânico em amônia.

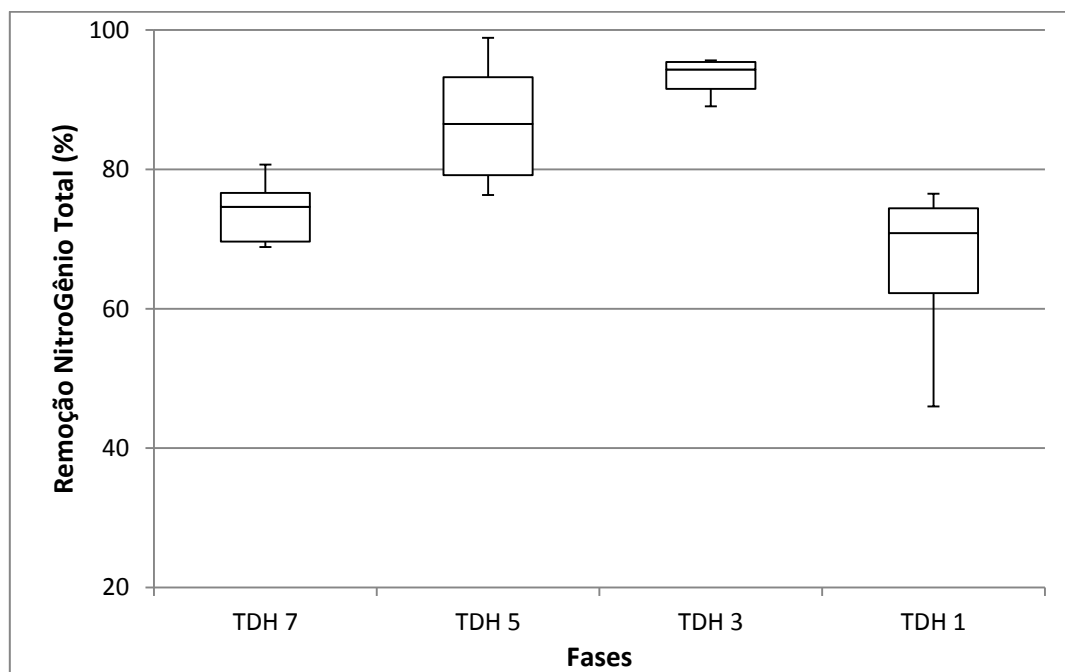
No TDH de cinco dias houve uma conversão maior de nitrogênio orgânico (NTK) para amônia e conversão total de amônia para nitrito. A porcentagem de nitrificação de 92,9% só não foi maior porque o processo de nitratação, onde o nitrito é convertido a nitrato, não foi completo, pois se verificam concentrações de nitrito no efluente.

No TDH de três dias, o qual apresentou os melhores resultados, foi verificado a nitrificação completa, onde todo nitrogênio orgânico foi convertido à amônia, que por sua vez foi convertida a nitritos e nitratos, demonstrando uma ótima adaptação das bactérias nitrificantes autotróficas. Entretanto, nesta fase observa-se um acúmulo de nitrato, provocando redução da taxa de desnitrificação.

Durante a fase com TDH de um dia foi observado uma queda na taxa de remoção de nitrogênio (Figura 13), pois a amônia não foi totalmente oxidada a nitrito,

assim como pode ser observado durante o TDH de sete dias. Neste período foi verificado um maior acúmulo de nitrato, constatando que durante este período nem a nitrificação e desnitrificação foram completas.

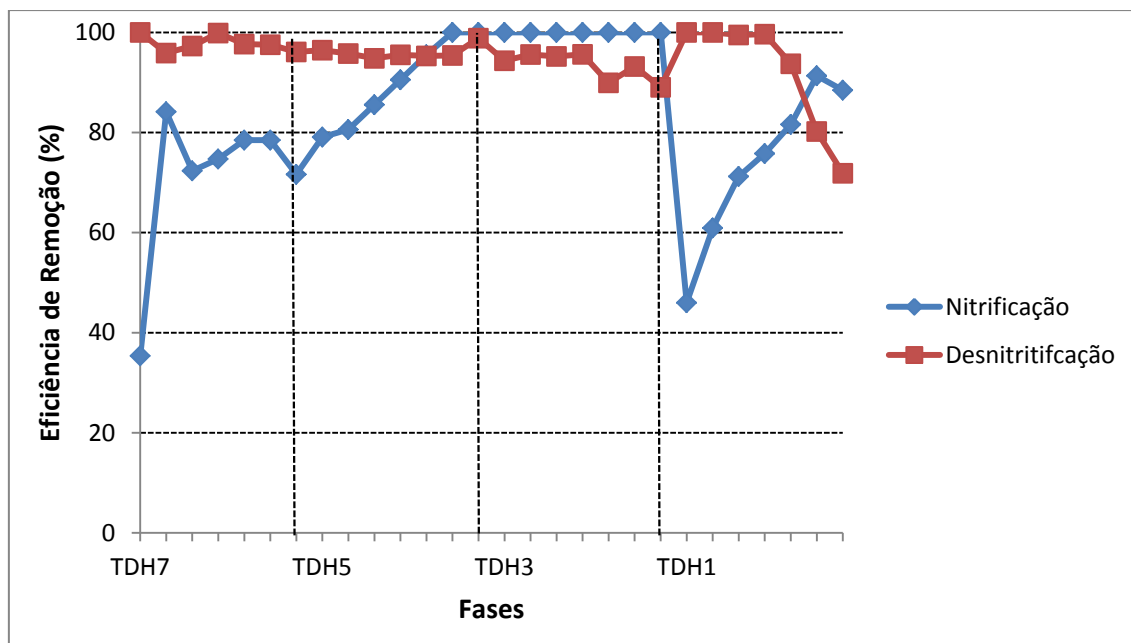
Figura 13 - Comparação da variabilidade dos dados referente à remoção de nitrogênio total.



No gráfico da Figura 13, pode se observar as eficiências na remoção de nitrogênio total (NT) em cada fase, 69%, 86,6%, 93,3% e 66,7%, para os TDH de 7, 5 3 e 1 dia, respectivamente.

Na Figura 14 estão representadas as variações das eficiências de nitrificação e desnitrificação durante todas as fases.

Figura 14 – Variação das eficiências de nitrificação e desnitrificação durante todo o experimento



Observa-se na Figura 14 que, durante todo o experimento, os níveis de desnitrificação sempre foram superiores aos da nitrificação, o que nos leva a concluir que a etapa limitante do processo foi a nitrificação. Tal situação pode ser explicada pela competição das bactérias heterotróficas, responsáveis pela remoção de matéria orgânica, e das autotróficas nitrificantes, as quais competem por oxigênio, nutrientes e espaço em processos utilizando biofilmes fixos. Num primeiro momento, as bactérias heterotróficas tendem a dominar biofilmes devido a sua velocidade de crescimento muito maior que as bactérias nitrificantes autotróficas, podendo ser uma possível explicação para a queda na taxa de nitrificação (SANT'ANNA JUNIOR, 2010).

Hanaki (1990) observou que, com o aumento da concentração de matéria orgânica, ocorreu a inibição da oxidação de amônia, sugerindo que isto pode ter ocorrido pelo aumento da população de bactérias heterotróficas, as quais consumiram o oxigênio dissolvido do meio, que deveria estar sendo utilizado pelas bactérias nitrificantes autotróficas para conversão do nitrogênio amoniacal à nitrato.

Liu e Dong (2011), utilizando um reator aeróbio de leito granular para tratar esgoto doméstico, verificaram que com a diminuição de TDH ocorreu uma diminuição na eficiência de remoção de nitrogênio. Em TDH de 5 horas os autores perceberam 60%

de remoção. Com TDH de 8 horas esta taxa aumentou para 84%. Concluíram também que a etapa limitante do processo de remoção foi a nitrificação, pois verificaram um acúmulo de N-NH_4^+ no efluente.

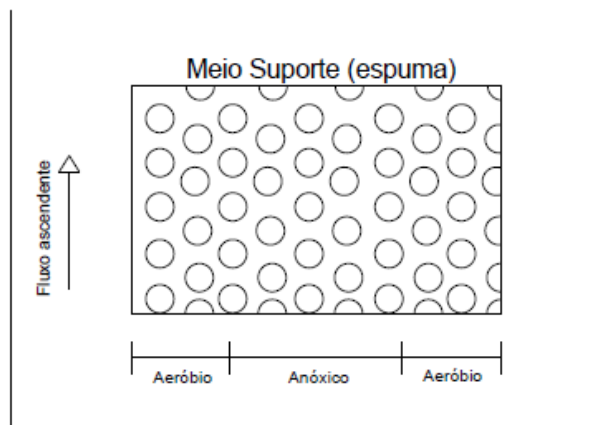
Também pode ser verificado nos TDH de sete e cinco dias, que a etapa de nitratação não foi completa, pois se verifica que o nitrito não foi totalmente oxidado a nitrato. Segundo HUNIK *et al.* (1993), o acúmulo de nitrato inibe a atividade das *Nitrobacter sp.*, bactérias nitrificadoras. A inibição dessas bactérias, por sua vez, provoca acúmulo do nitrito. Outros fatores ambientais como temperatura, pH, alcalinidade que podem interferir no processo de nitrificação foram controlados.

O TDH de três dias foi o que apresentou a melhor eficiência de nitrificação, chegando a níveis de 100%. Consequentemente, esta foi a fase que apresentou a melhor eficiência em remoção de nitrogênio total, de 93,3%.

O processo de desnitrificação foi observado em todos os tratamentos, com médias acima de 90%. As maiores taxas de desnitrificação foram observadas nos TDH de sete e cinco dias apresentando 97,8% e 96%. Verifica-se uma leve queda nestas taxas nos TDH de três e um dia, em níveis de 93,3% e 92,1%, o que se justifica pelo acúmulo de nitrato nestas fases, como pode ser visualizado na Tabela 8 – página 57. Pode-se observar que a DQO não foi limitante para o processo de desnitrificação, realizado por bactérias heterotróficas, que necessitam de uma fonte externa de carbono para seu desenvolvimento. Neste experimento não foi adicionado nenhum composto para suprir a fonte de carbono, podendo-se concluir que a matéria orgânica presente no afluente foi suficiente para as bactérias desnitrificantes realizarem este processo.

É interessante observar estas altas taxas de desnitrificação em um reator operando com aeração contínua, pois as bactérias responsáveis por esta etapa são anóxicas. Isso pode ser explicado pela hipótese da distribuição espacial das bactérias nitrificantes e desnitrificantes em um meio suporte. As bactérias nitrificantes aeróbias vão se desenvolver nas regiões onde houver elevadas concentrações de oxigênio e as desnitrificantes anóxicas onde houver condições de baixas concentrações de oxigênio, como pode ser visualizado na Figura 15 (WIJFFELS e TRAMPER, 1995; MUNCH *et al.*;1996).

Figura 15 – Esquema do meio suporte com regiões anóxicas e aeróbias



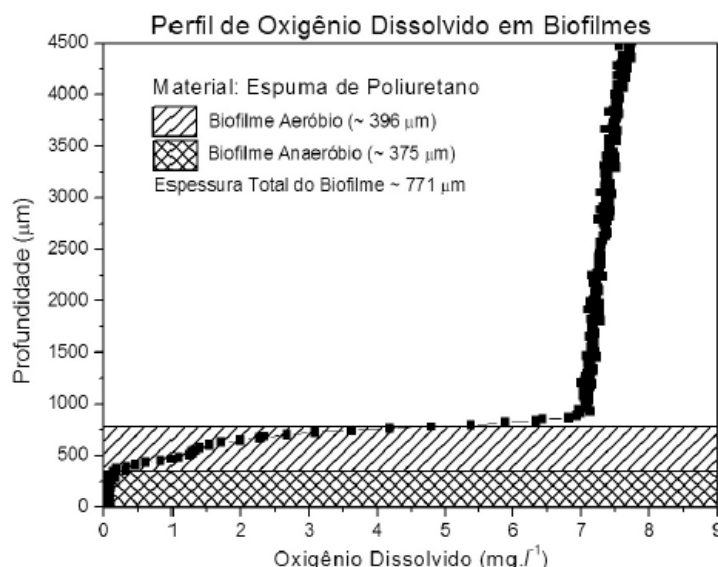
Fonte: Moura, 2012.

A queda na eficiência de desnitrificação com a diminuição do TDH, e consequente aumento de carga orgânica, pode ser justificada pelo aumento na população das bactérias heterotróficas nos biofilmes, dificultando assim a transferência de nutrientes para o interior das espumas, local onde as bactérias anóxicas podem se estabelecer e realizar a desnitrificação. Entretanto, mesmo com uma leve queda, a taxa de desnitrificação se manteve acima de 90% durante todo o experimento.

Ono (2007), avaliando a concentração de OD em diferentes profundidades de um biofilme aderido a suporte de espuma de poliuretano, o mesmo suporte utilizado neste projeto, verificou que havia presença de biofilme aeróbio até uma espessura de 400µm e, acima disto, presença de biofilme anóxico, sendo nesta região que, provavelmente, ocorre a desnitrificação. Desta forma, mesmo com aeração contínua do reator, a desnitrificação ocorreu nas regiões mais profundas da espuma caracterizadas por sua condição anóxica.

A Figura 16 apresenta a diferença na concentração de OD medido em um biofilme aderido sobre suporte de espuma de poliuretano. Verifica-se que as concentrações de OD tendem a diminuir com o aumento da espessura de profundidade da espuma, e chegando a 0 mg OD.L⁻¹ na metade da espessura (375 µm), assim, possibilitando o desenvolvimento de biofilme anaeróbio.

Figura 16 – Perfil de oxigênio em biofilme – espuma de poliuretano.



FONTE: ONO, 2007.

Cydzik-Kwiatkowska *et al.* (2014) também observaram elevada remoção de nitrogênio em um reator aeróbio. A explicação para esses resultados foi a utilização de um lodo aeróbio granular que, de acordo com os autores, apresentava camada externa rica em bactérias aeróbias, incluindo nitrificantes, e, nas camadas mais profundas e no núcleo dos grânulos, onde o fornecimento de oxigênio é limitado, as condições foram favoráveis para o crescimento de bactérias anóxicas e anaeróbias. Através de análises microbiológicas, verificaram que a cooperação de bactérias amônia oxidantes, Anammox e desnitrificantes, presentes nos grânulos, garantiram a maior remoção de nitrogênio, apesar da aeração constante do reator.

No trabalho de Di Bella e Torregrossa (2013), os autores apresentaram uma experimentação com dois reatores aeróbios em batelada sequencial (SBRS), cada reator trabalhou com diferentes tamanhos de grânulos de lodo aeróbio, em TDH de 6h cada. Os resultados mostram que, mesmo sob condições de elevada concentração de OD, matéria orgânica e nitrogênio puderam ser removido ao mesmo tempo com uma eficiência acima de 90 %.

Os excelentes resultados de remoção de nitrogênio e as altas taxas de desnitrificação foram possíveis devido à configuração do reator de leito estruturado. As espumas de poliuretano formando os cilindros com 2,5 cm de diâmetro, possibilitaram o desenvolvimento de um ambiente aeróbio no exterior e anóxico no interior, assim

ambas bactérias nitrificantes e desnitrificantes puderam coexistir e realizar o processo de remoção de nitrogênio por completo.

A alta carga orgânica no afluente possibilitou o processo de desnitrificação, sem a necessidade de adicionar uma fonte externa de carbono. A recirculação também foi importante para os bons resultados, pois, segundo Nocko (2008), a recirculação em reatores com biomassa imobilizada reduz as zonas com menor contribuição nos processos de difusão e transferência de massa e facilita a distribuição espacial uniforme da carga.

Esses resultados foram verificados com o reator operando sob aeração constante, assim, ao operar com uma aeração intermitente, alternando fases aeróbias com anóxicas, talvez seja possível manter os bons resultados e ainda diminuir os custos energéticos acarretados pelo processo de aeração.

5.2.3 pH e Alcalinidade

Os resultados de pH e alcalinidade estão apresentados na Tabela 9, os dados se referem aos valores de pH e alcalinidade corrigidos com a adição CaCO_3 , para que a nitrificação não fosse inibida. Para cada 1 mg de nitrogênio amoniacal oxidado são necessários 7,14 mg de CaCO_3 (SANT'ANNA JUNIOR, 2010). Com base nessa proporção, era feita a correção da alcalinidade a partir do valor inicial de NTK do afluente.

Tabela 9 – Variações de pH e alcalinidade no afluente e efluente em todas as fases

TDH	pH Afluente	pH Efluente	Alcalinidade Afluente	Alcalinidade Efluente
7	6,6 ^{b*}	8,9 ^a	1314,5 ^b	1750,6 ^a
5	7,8 ^a	8,9 ^a	1510,8 ^a	1408,5 ^b
3	7,6 ^a	8,7 ^b	1375,8 ^b	1175,0 ^b
1	7,9 ^a	8,3 ^c	1403,1 ^{ab}	878,9 ^c

*Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo o teste de Fisher LSD ($P \leq 0,05$).

Segundo Ahn (2006), as reações envolvidas no processo de nitrificação têm suas taxas reduzidas à medida que o pH é reduzido abaixo de 7,0. Nos dados observados na Tabela 9, o pH manteve-se estável e dentro da faixa ótima para nitrificação em quase todos os tratamentos. Assim, pode-se concluir que o pH não foi o fator responsável pelas variações nas eficiências de remoção durante o experimento.

Nos TDH de sete dias verifica-se uma geração de alcalinidade do efluente em relação ao afluente, isto está relacionado com queda de eficiência da nitrificação nesta fase, e o acúmulo de nitrogênio amoniacal, o qual não foi totalmente oxidado a nitrito (Tabela 8 – página 57).

Nos TDH de cinco, três e um dia houve consumo de alcalinidade do meio. Este fato está relacionado à liberação de íons H^+ devido ao processo de nitrificação. Mas, como pode ser visualizado nos TDH de três e um dia, essa alcalinidade não foi totalmente recuperada, pois o processo de desnitrificação apresentou uma queda na sua eficiência nessas fases, verificando-se um acúmulo de nitrato (Tabela 7– página 56). Sabe-se que 3,57 mg $CaCO_3$ de alcalinidade são produzidos por mg nitrato reduzido a nitrogênio gasoso, como o nitrato não foi totalmente convertido a nitrogênio gasoso, os menores valores de alcalinidade do efluente nos TDH de três e um dia justificam a queda na eficiência de desnitrificação nessas fases (SANT'ANNA JUNIOR, 2010).

Pode ser verificado que quando o reator operou nos TDH de 5 e 3 dias, os quais apresentaram as melhores eficiências de remoção de nitrogênio, sendo 86,6%, 93,3% respectivamente, foi verificado a manutenção da alcalinidade. Pois a cada 7,14 mg de $CaCO_3$ consumidos, 3,57 mg $CaCO_3$ são produzidos, o possibilita também manutenção do pH na faixa ótima para os processos biológicos.

Sistemas que trabalham com SND são capazes de manter o pH do reator sem que seja adicionada uma fonte externa de ácido ou bases. Durante o processo de nitrificação, a alcalinidade é consumida, mas esta é produzida durante o processo de desnitrificação, mantendo-se um equilíbrio entre o pH que pode promover o desenvolvimentos de diferentes populações de microrganismos em um único reator (YOO *et al.*, 1999).

Esta foi mais uma vantagem apresentada por este sistema, pois quando foi verificada altas eficiências de remoção de nitrogênio, o sistema foi capaz de manter o pH estável e recuperar a alcalinidade.

5.2.4 Sólidos

As concentrações médias de sólidos do afluente e do efluente em todas as condições operacionais estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Concentração média de sólidos no afluente e no efluente em todas as fases.

TDH	ST	STV	SST	SSV	ST	STV	SST	SSV
Afluente (mg.L ⁻¹)					Efluente (mg.L ⁻¹)			
7	1,55 ^b	0,45 ^a	0,40 ^a	0,01 ^a	2,30 ^a	0,21 ^a	0,18 ^a	0,01 ^a
5	1,69 ^a	0,38 ^a	0,11 ^c	0,01 ^a	1,61 ^b	0,20 ^a	0,04 ^b	0,01 ^a
3	1,39 ^d	0,5 ^a	0,29 ^b	0,02 ^a	1,36 ^c	0,20 ^a	0,07 ^b	0,01 ^a
1	1,43 ^c	0,38 ^a	0,4 ^a	0,01 ^a	1,36 ^c	0,29 ^a	0,10 ^{ab}	0,01 ^a

*Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Fisher LSD ($P \leq 0,05$).

Como pode ser visualizado, em relação aos ST, somente no TDH de sete dias foi verificado que o efluente apresentou valores maiores do que no afluente, isso se justifica por um possível um eventual desprendimento de biomassa do suporte.

Resultados para remoção de sólidos voláteis totais e sólidos voláteis suspensos não apresentaram diferença significativa entre os tratamentos. Verifica-se que houve remoção de STV e SST, devido à diminuição da concentração do afluente para o efluente.

As concentrações baixas de SSV encontradas no efluente indicam que não houve uma constante eliminação de biomassa durante este período operacional do reator. Esta é uma vantagem do reator de leito fixo, quando comparado ao de biomassa suspensa, pois nestes casos há a necessidade de implantação de uma etapa de sedimentação para a remoção da biomassa. Além disso, a geometria do reator, que tinha a base com formato cônico, possibilita a sedimentação de sólidos, e portanto esses não estavam em grandes quantidades no efluente.

As concentrações de SFT e SFV foram muito baixas, não sendo significativas, e desta forma, não foram apresentadas.

Resultados do teste de correlação de Pearson mostraram que não há correlação significativa entre os dados de DQO e sólidos, sendo assim, não foi possível avaliar a remoção de matéria orgânica através de análises de sólidos. A variação dos dados ao longo dos tratamentos pode ser explicada por vários fatores, como um possível desprendimento de biomassa do suporte, ou de acordo com Gracie e Fernandes (2006), em reatores de fluxo ascendente, a diminuição do TDH, implica no aumento da velocidade ascensional do líquido e consequente arraste de sólidos no sistema.

Pode ser verificado que o reator não produziu grandes quantidades de sólidos, o que é uma vantagem, quando comparado a outros reatores aeróbios.

5.3 RESULTADOS DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O delineamento composto central rotacional (DCCR), tipo estrela, foi utilizado para avaliar o efeito das combinações de duas variáveis independentes (fatores), tempo de aeração e concentração afluenta de NTK. As variáveis dependentes avaliadas, variáveis de resposta, foram remoção de DQO e NT, e eficiência dos processos de nitrificação e desnitrificação. Os valores médios obtidos para as variáveis de resposta são representados na Tabela 11.

Tabela 11 - Delineamento composto central rotacional (DCCR) com os valores reais e codificados das variáveis independentes e resultados das variáveis de resposta, remoção de DQO, NT, nitrificação e desnitrificação.

Ensaios	Variáveis independentes			Variáveis de resposta (%)			
	Valores reais e codificados						
	Aeração (min)	NTK afluenta (mg.L ⁻¹)	DQO afluenta (mg.L ⁻¹)	Remoção DQO	Remoção NT	Nitrificação	Desnitrificação
1	158,2 (1)	375,1 (1)	1320,7	63,7	34,74	35,15	98,83
2	51,8 (-1)	375,1 (1)	1470,1	49,6	13,35	13,35	100,00
3	158,2 (1)	255,1 (-1)	775,5	80,03	88,16	99,13	88,92
4	51,8 (-1)	255,1 (1)	850,9	70,09	40,01	40,22	99,50
5	105 (0)	170 (-1,41)	606,3	67,61	67,58	73,44	92,01

6	105 (0)	410 (1,41)	1664,4	79,7	72,02	74,39	96,82
7	30 (-1,41)	290 (0)	939,1	33,5	30,17	30,17	100,00
8	180 (1,41)	290 (0)	1067,6	85,30	79,77	100,00	79,77
9(C)	105 (0)	290 (0)	986,5	83,27	82,84	94,13	88,01
10(C)	105 (0)	290 (0)	986,5	82,33	79,21	88,34	89,67
11(C)	105(0)	290 (0)	986,5	84,02	77,87	90,62	85,93

(C): ponto central.

Depois de realizados o 11 ensaios, pode-se primeiramente avaliar que a maior eficiência de remoção de DQO foi de 85,3% (ensaio 8), quando a aeração estava presente em 100% do tempo. Já a menor remoção de DQO, de 33,5%, foi obtida no ensaio 7, quando houve 30 minutos de aeração em cada ciclo de 180 minutos, o menor tempo de aeração estudado. Resultados justificados devido a alta adaptação das bactérias heterotróficas aeróbias, as quais foram responsáveis pela maior parte da decomposição da matéria orgânica.

Em relação à remoção NT visualiza-se que o ensaio 3 foi o que apresentou a melhor eficiência, de 88,16%. Quando se analisa as eficiências de nitrificação e desnitrificação ambas chegaram a níveis de 100%. A nitrificação chegou a 100% quando a aeração também estava 100% do tempo, enquanto que a desnitrificação atingiu 100% de eficiência no ensaio 2, quando 51,8 minutos eram aerados em um intervalos de 180 minutos, totalizando 6,9h aerados em 24h. Resultados que condizem com a literatura, na qual para a nitrificação é necessário um ambiente aeróbio e para a desnitrificação um ambiente anóxico. Desta forma é a combinação de ambos que possibilita a remoção de nitrogênio.

Na Tabela 12 são apresentados os valores dos efeitos estimados para a remoção de DQO.

Tabela 12 - Efeitos estimados para a remoção de DQO (%)

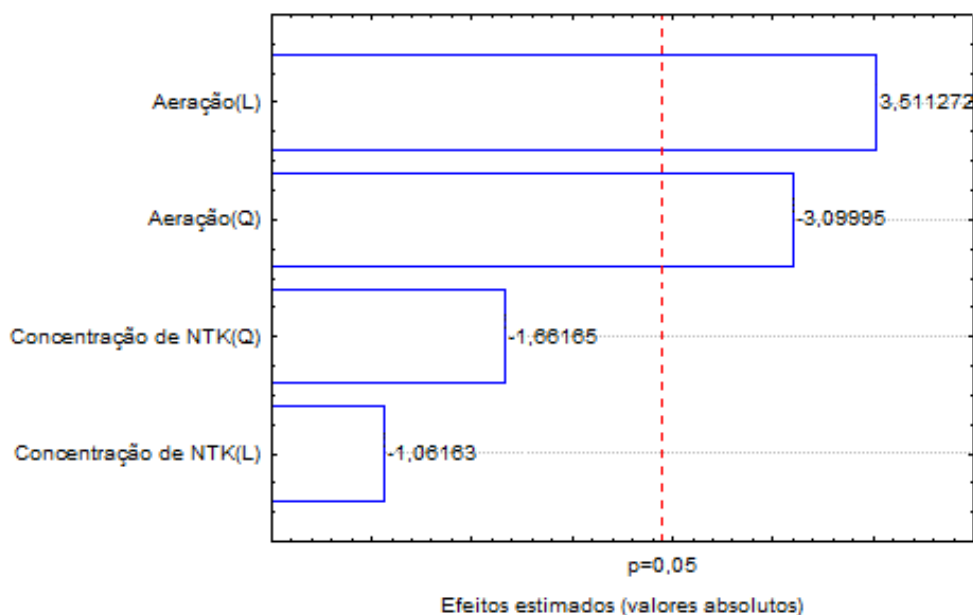
Remoção DQO					
Efeitos Estimados: $R^2=0,79014$; Ajuste: 0,65023					
	Desvio Padrão		P	Limite de Confiança $\pm 95\%$	
	Efeito	Erro Puro			
Média/Interação	83,8428	5,425463	0,000005	70,5672	97,11845
Aeração (L)	24,3418	6,932479	0,012652	7,3787	41,30498
Aeração (Q)	-26,5274	8,557354	0,021118	-47,4665	-5,58827
Concentração NTK(L)	-6,3776	6,007324	0,329255	-21,0770	8,32183
Concentração NTK(Q)	-7,0612	4,249489	0,147647	-17,4593	3,33697

Verifica-se que este modelo apresentou um R^2 de 0,79, ou seja, 79% dos dados podem ser explicados por este modelo. Quando um modelo matemático apresenta um R^2 muito baixo, menor que 70%, o modelo matemático não é bom e pode ser considerado como não preditivo (GRANATO, 2014). Para o ajuste do modelo aos dados, foi necessária a análise de variância (ANOVA). A regressão múltipla calculada a partir dos dados obtidos mostrou que o modelo foi significativo ($P < 0,001$), porém o modelo não pode ser utilizado para fazer previsões devido a falta de ajuste, pois apresentou um $P_{\text{lack of fit}} < 0,05$.

Os valores nas linhas destacadas evidenciaram os fatores que foram significativos para o experimento, no intervalo de confiança de 95%, ou seja, p-valor menor que 0,05. Verifica-se que para a variável remoção de DQO somente apenas o parâmetro linear e quadrático da aeração foi significativo. Já a concentração de NTK linear e quadrático, não interferiu significativamente ao nível de significância de 5 % para a remoção de DQO.

Na Figura 17 está apresentado o diagrama de Pareto, onde é possível visualizar a influência dos fatores estudados na variável de resposta remoção de DQO. A magnitude dos efeitos é representada pelas colunas e a linha transversal representa a magnitude dos efeitos estatisticamente significativos para $p = 0,05$, ou seja, os fatores são significativos ao nível de 95% de confiança.

Figura 17 – Gráfico de Pareto para a variável de resposta Remoção de DQO (%).



O maior índice de remoção de DQO obtido foi de 85,3%, quando o reator foi aerado em 100% do tempo. Já a menor eficiência na remoção de DQO foi obtida com o tempo mínimo de aeração utilizado, 30 minutos a cada ciclo de 180 minutos, com 33,5% de eficiência. Conclui-se que a aeração apresentou um efeito positivo na remoção de DQO.

Asadi *et al.* (2012) realizaram um delineamento experimental, no qual TDH e o tempo de aeração foram selecionados como variáveis independentes, utilizando um biorreator de leito fixo e fluxo ascendente, o reator foi submetido a condições aeróbias e anóxicas, com tempo de aeração de 40, 45, 50, 55, 60 min/h. Em relação à remoção de DQO, verificaram um efeito positivo do tempo de aeração, devido a um aumento do potencial de oxidação em tempos de aeração, resultado similar ao encontrado neste experimento.

Os autores também verificaram a tendência de queda na eficiência de remoção de DQO com um aumento do TDH, devido à menor carga orgânica que entra no sistema, em relação a um TDH menor.

A relação C/N representa a quantidade relativa de fonte de carbono em um sistema, a qual pode afetar a nitrificação e desnitrificação, assim como afetar significativamente a degradação microbológica de DQO (KIM, MIYAHARA e NOIKE, 1997). Zhu *et al.* (2014) avaliaram o efeito da relação C/N no efluente, em

relação à remoção de DQO e nitrogênio, e verificaram que a eficiência de remoção de DQO aumentou com o aumento da relação de C/N, quando a relação C/N aumentou acima de 5, a eficiência na remoção atingiu o valor mais elevado.

Li *et al.* (2010) verificaram que, em uma relação C/N constante, houve aumento da remoção de DQO com a concentração afluenta NT aumentada até um determinado valor, quando os resultados foram ligeiramente invertidos. Quando a concentração de NT afluenta foi mais alta, a razão C/N ficou abaixo de 3, verificando uma queda na remoção de DQO. Os autores determinaram que há uma relação C/N ótima para cada nível de NT afluenta, e que a relação C/N ótima para a remoção do DQO é menor do que para a remoção de nitrogênio.

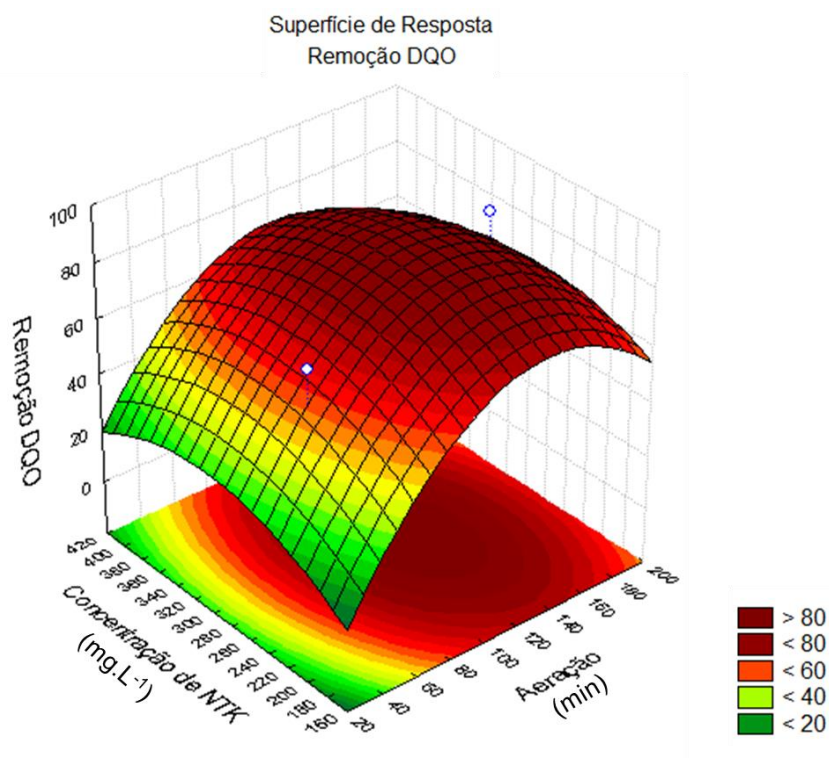
Além da relação C/N, pode-se verificar a relação entre matéria orgânica e nitrogênio a partir da razão DQO/N, esta relação DQO/N de efluentes influencia diretamente o resultado da concorrência entre os organismos autotróficos e heterotróficos (JIANG *et al.*, 2009).

Segundo Fan *et al.* (2013) um aumento na relação DQO/N levou a uma menor remoção de matéria orgânica e nitrogênio. Os autores verificaram altas taxas de remoção de DQO (96%) e nitrogênio (99%), quando a relação DQO/N foi de 10. No entanto, quando a relação DQO/N aumentou para níveis acima de 10, ocorreu uma limitação de oxigênio dissolvido para a degradação da matéria orgânica. Isso foi explicado devido à competição de oxigênio para a degradação da matéria orgânica e para nitrificação, o que foi indicada pelo aumento da DQO efluenta.

Neste experimento, a partir do delineamento experimental, observa-se que a concentração de NTK não apresentou efeito significativo, em nível de 95% de confiança, na remoção de DQO. Estes resultados se devem ao fato de, devido às altas concentrações de DQO afluenta, as relações DQO/N encontradas estavam entre 3,2 e 3,8, e se mantiveram em níveis tais que não interferiram nos processos de remoção de DQO e nitrogênio.

Na Figura 18 está apresentada a superfície de resposta com os resultados de remoção de DQO em função da aeração e concentração afluenta de NTK. Os resultados indicam que com o aumento da aeração há um aumento significativo na eficiência de remoção de DQO e que a concentração afluenta de NTK não interferiu no processo, nos níveis estudados.

Figura 18 – Superfície de resposta para remoção de DQO, em função da aeração e da concentração de NTK.



Nas Tabelas 13, 14 e 15 estão apresentados os valores dos efeitos estimados para a eficiência de nitrificação, desnitrificação e remoção de nitrogênio total.

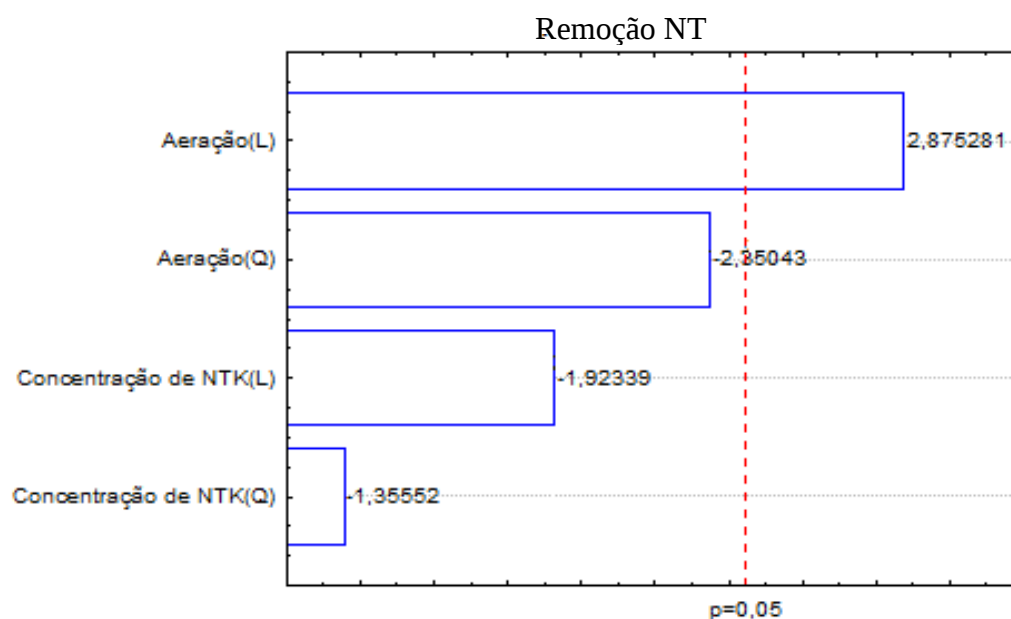
E nas Figuras 19, 20 e 21 estão apresentados os gráficos de Pareto para as variáveis de resposta remoção de NT, nitrificação e desnitrificação.

Os valores nas linhas destacadas são os fatores significativos para o experimento, no intervalo de confiança de 95 %, ou seja, $p < 0,05$. O gráfico de Pareto ordena a significância dos fatores envolvidos no experimento, os valores de Pareto originam-se da razão entre o valor estimado do efeito e seu erro padrão. Os valores das colunas que ultrapassam a linha tracejada são os parâmetros significativos para o estudo, no intervalo de confiança de 95 %.

Tabela 13 - Efeitos estimados para a remoção de NT (%).

Remoção NT					
Efeitos Estimados; $R^2=0,73573$; Ajuste: 0,55955					
	Desvio Padrão		P	Limite de Confiança $\pm 95\%$	
	Efeito	Erro Puro			
Média/Interação	77,1051	9,82444	0,000226	53,0655	101,1446
Aeração (L)	36,4641	12,55335	0,027166	5,7471	67,1810
Aeração (Q)	-37,4161	15,49568	0,052245	-75,3326	0,5005
Concentração de NTK(L)	-18,2681	10,87808	0,144087	-44,8858	8,3496
Concentração de NTK(Q)	-9,8934	7,69499	0,245939	-28,7223	8,9356

Figura 19 - Gráfico de Pareto para a variável de resposta remoção de NT.

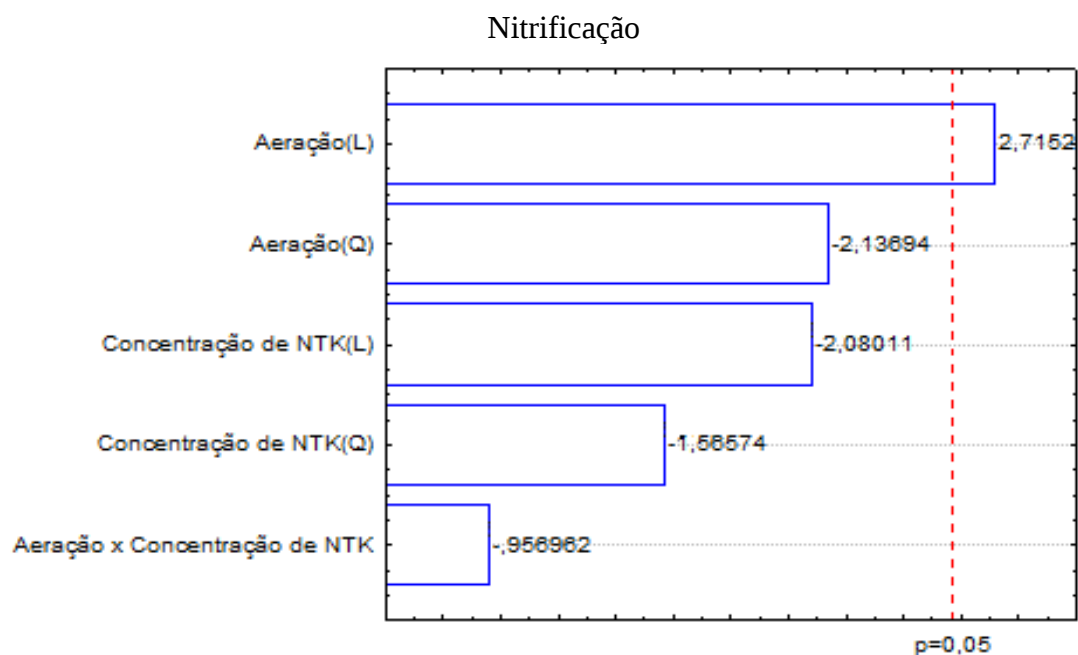


O modelo de regressão quadrático explicou 73,5% da variação na eficiência de remoção de nitrogênio total.

Tabela 14 - Efeitos estimados para a nitrificação (%).

Nitrificação					
Efeitos Estimados; $R^2=0,79265$; Ajuste: 0,5853					
	Desvio Padrão		P	Limite de Confiança $\pm 95\%$	
	Efeito	Erro Puro			
Média/Interação	86,0100	11,51583	0,000679	56,4076	115,6123
Aeração (L)	42,3213	15,28987	0,039462	3,0175	81,6252
Aeração (Q)	-39,6466	18,16343	0,080830	-86,3372	7,0440
Concentração NTK(L)	-24,3758	12,75086	0,114137	-57,1529	8,4013
Concentração NTK(Q)	-13,5764	9,01976	0,192616	-36,7625	9,6096
Aeração x Concentração NTK	-22,2251	19,92601	0,315406	-73,4465	28,9964

Figura 20 - Gráfico de Pareto para a variável de resposta nitrificação.

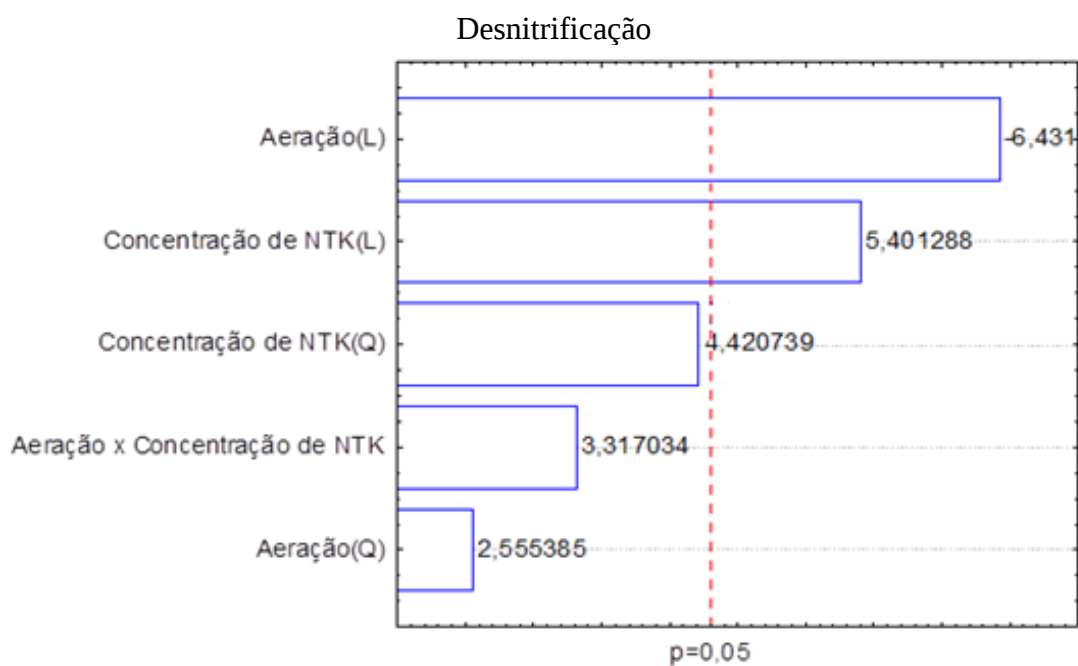


O modelo explicou 79,2% da eficiência de nitrificação.

Tabela 15 - Efeitos estimados para a desnitrificação (%).

Desnitrificação					
Efeitos Estimados; $R^2=0,8072$; Ajuste: 0,70144					
	Desvio Padrão		P	Limite de Confiança $\pm 95\%$	
	Efeito	Erro Puro			
Média/Interação	90,29178	2,075952	0,000000	84,9554	95,62818
Aeração (L)	-9,21226	2,756295	0,020502	-16,2975	-2,12698
Aeração (Q)	3,24827	3,274312	0,366726	-5,1686	11,66515
Concentração NTK(L)	6,40253	2,298590	0,038654	0,4938	12,31124
Concentração NTK(Q)	3,39849	1,625987	0,090887	-0,7812	7,57823
Aeração x Concentração NTK	6,64152	3,592051	0,123716	-2,5921	15,87518

Figura 21 - Gráfico de Pareto para a variável de resposta desnitrificação.



O modelo explicou dos dados 80,7% da desnitrificação. Todos os valores de R^2 estão acima de 0,7, podendo assim, os modelos matemáticos serem considerados como “bons” (GRANATO, 2014).

Os resultados da ANOVA indicaram que o modelo foi significativo ao nível de confiança de 5% desde ($P < 0,0001$), e a falta de ajuste, $P_{lack\ of\ fit}$, somente para o modelo

da variável desnitrificação foi maior do que 0,05, o que implica que somente este modelo pode ser preditivo, porém todos são estatisticamente significativos.

Verifica-se que a remoção de NT e nitrificação apresentaram comportamentos semelhantes em relação aos modelos apresentados, somente o parâmetro linear aeração apresentou efeito significativo ao nível de 95% de confiança. Observa-se que com o aumento da aeração, há também um aumento na eficiência de remoção de nitrogênio total e na eficiência de nitrificação. A variável desnitrificação apresentou efeito negativo significativo em relação ao parâmetro linear aeração, ou seja, quanto maior for o tempo de aeração, menor será a taxa de desnitrificação. Já, o parâmetro concentração de NTK linear foi positivamente significativo, ou seja, quanto maior o teor de NTK estudado, maior foi a desnitrificação.

Avaliando as respostas obtidas após o delineamento, a maior eficiência na remoção de nitrogênio total, 88,16%, foi obtida durante o ensaio 3, onde as condições de entrada eram 158,2 minutos de aeração em um intervalo de 3 horas e 255,1 mg.L⁻¹ de NTK no substrato (Tabela 11 – página 65).

Em relação à nitrificação, foi possível obter eficiência de 100%, ensaio 8, quando o sistema foi submetido à aeração durante todo o tempo. A menor taxa de nitrificação obtida, 13,3%, foi no ensaio 2, no qual a aeração era de 51,8 min a cada 3 horas. Foram nestes mesmos ensaios que foram obtidas as maiores e menores taxas na eficiência da remoção de DQO, respectivamente, o que indica uma relação direta entre aeração e remoção de DQO, ou seja, elevada eficiência das bactérias heterotróficas aeróbias.

Quando avaliadas as eficiências na remoção de nitrogênio total, constata-se que quanto maiores os níveis de nitrificação, maiores foram as taxas de remoção de NT, podendo-se concluir que, nas condições deste experimento, a fase limitante no processo de remoção de nitrogênio foi a nitrificação. Já a desnitrificação, apresentou valores acima de 79,7% em todos os ensaios, mesmo com aeração em 100% do tempo. Indicando a ocorrência da desnitrificação no interior dos suportes de espuma.

Os resultados obtidos para a variável tempo de aeração condizem com a literatura, pois para nitrificar, as bactérias autotróficas oxidam o nitrogênio amoniacal a nitrito e nitrato, respectivamente, em meio com disponibilidade de oxigênio livre (O₂); e para desnitrificar, as bactérias heterotróficas reduzem as formas oxidadas do nitrogênio a nitrogênio gasoso, utilizando uma fonte de carbono, em ambientes caracterizados pela

ausência de oxigênio dissolvido (METCALF e EDDY, 2003; SANT'ANNA JUNIOR, 2010).

Durante todo o período de ensaio a variável tempo de aeração apresentou um efeito positivo na etapa de nitrificação, quanto maior o tempo de aeração, maiores as taxas de nitrificação. Em contrapartida, a aeração apresentou um efeito negativo no processo de desnitrificação, quanto maior o tempo de aeração menor foi a eficiência de desnitrificação. As taxas de remoção de nitrogênio foram diretamente proporcionais à nitrificação, o que confirma a hipótese de esta ter sido a etapa limitante no processo. Assim, a aeração também influenciou significativamente a remoção de NT.

Asadi *et al.* (2012) encontraram resultados parecidos, à medida que o tempo de aeração diminuía, a remoção de nitrogênio mostrou uma tendência decrescente, resultado este atribuído à redução do processo de nitrificação. Verificaram também que, com o aumento de TDH, a remoção de NT diminuiu, e explicaram este resultado ao fato de que, em TDH mais longos, as taxas de nitrificação são maiores que as de desnitrificação.

Lochmatter *et al.* (2013) realizaram um estudo para investigar diferentes estratégias de aeração para alcançar a máxima eficiência na remoção de nitrogênio, utilizando um reator sequencial em batelada e lodo granular, tratando esgoto sintético com 50 mg.L^{-1} de nitrogênio amoniacal afluente. Observaram que durante a fase de aeração constante a nitrificação foi completa, porém conseguiram cerca de 60% de remoção de nitrogênio e o restante de nitrogênio dissolvido estava presente na forma de nitrato, concluindo que a desnitrificação foi a fase limitante. Quando submetido a uma aeração intermitente a remoção de nitrogênio aumentou para 78,3%. Quando analisaram separadamente as fases de alta e baixa concentração de OD, notaram que 66% de nitrificação e 40% de desnitrificação ocorreram durante as com alta concentração de OD, e os outros 34% e 60%, respectivamente, durante a fase com baixa concentração de OD.

Assim, este estudo corrobora os resultados encontrados neste experimento, onde as fases aeróbicas favoreceram a nitrificação e as fases anóxicas a desnitrificação.

Nas Figuras 22 e 23 estão apresentadas as superfícies de resposta para a variável remoção de nitrogênio total e nitrificação em função da concentração de NTK afluente e da aeração. Os maiores valores de remoção de nitrogênio total foram observados em

condições de 105 min de aeração e 299 mg.L⁻¹ de NTK, valores esses que podem ser utilizados para um próximo ensaio, de maneira a se obter um modelo preditivo.

Figura 22 - Superfície de resposta para remoção de NT, em função da aeração e da concentração de NTK.

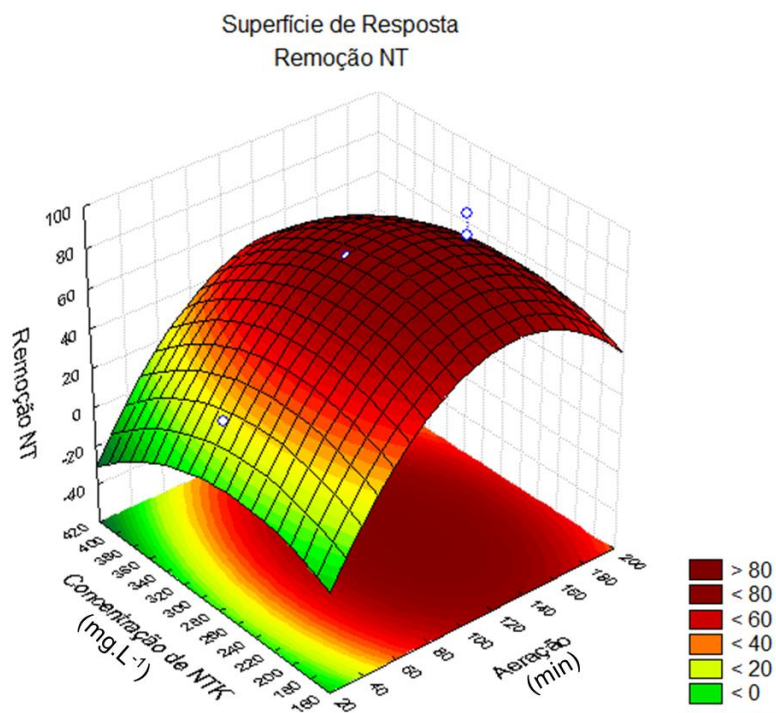
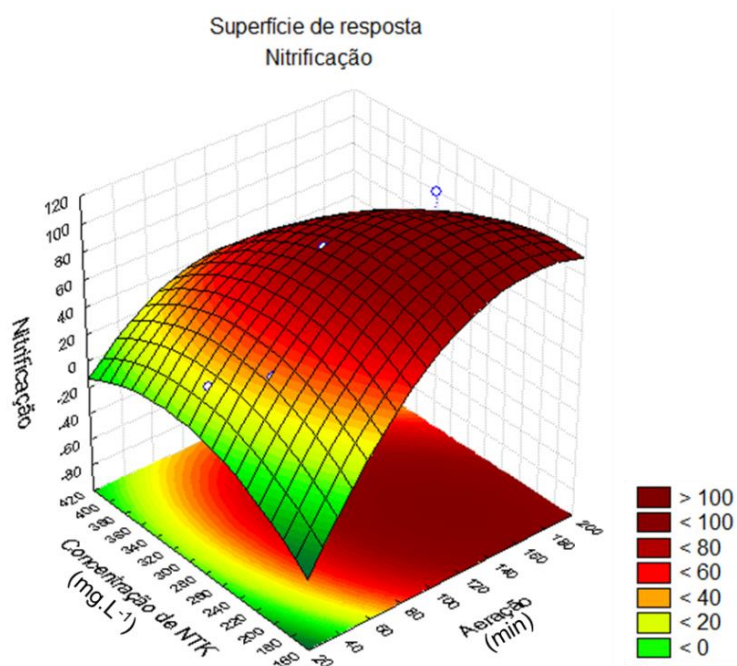


Figura 23 - Superfície de resposta para nitrificação, em função da aeração e da concentração de NTK.



Segundo Liu *et al.* (2013), o desempenho de nitrificação pode diminuir se houver uma alta relação DQO/N. A matéria orgânica em excesso pode restringir a atividade de bactérias autotróficas que oxidam amônia através da competição pelo OD pelas heterotróficas.

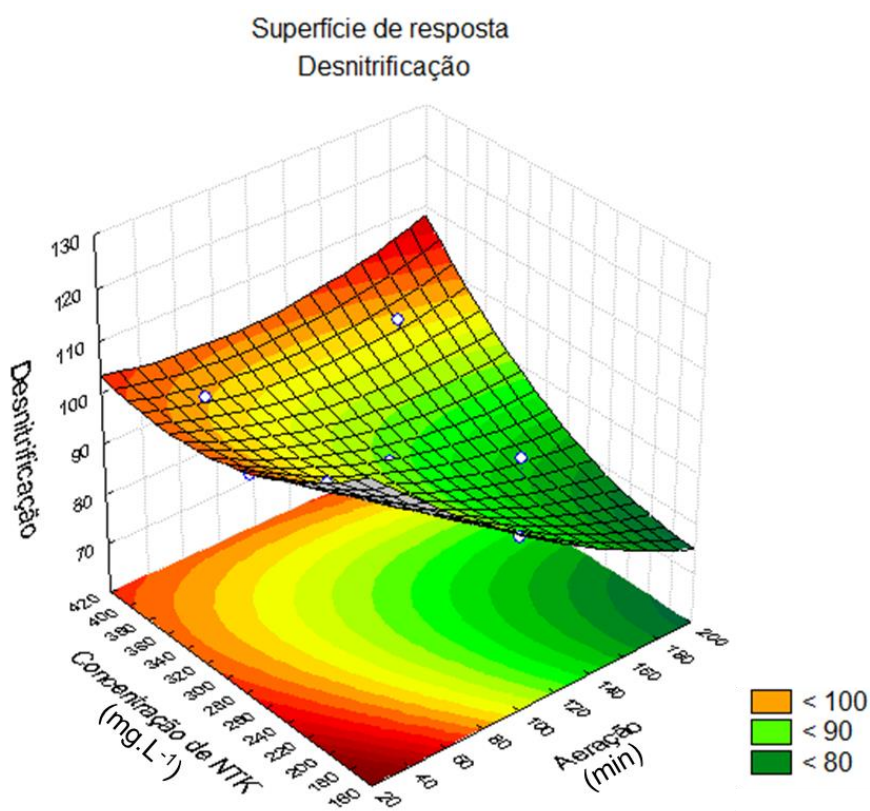
Ding *et al.* (2012) verificaram diferentes relações DQO/N de 0, 2, 4, 6 e 9 na remoção de nitrogênio, e concluíram que com o aumento da relação DQO/N, houve uma tendência na diminuição da remoção de nitrogênio, pois uma concentração alta de carbono restringe a reação de nitrificação, devido a competição pelo oxigênio dissolvido pelas bactérias aeróbias. Entretanto, em uma baixa relação DQO/N a transformação de nitrogênio foi limitada, devido ao fato de a desnitrificação ser incompleta, pois não há fonte de carbono orgânico necessário para esta reação. Assim, os autores concluíram que a relação DQO/N, em taxas de 2,0 a 4,0, possibilitam que a nitrificação e desnitrificação ocorram de maneira satisfatória.

Neste experimento verifica-se que as diferentes concentrações de NTK afluente não foram significativas para a remoção de nitrogênio total. As relações DQO/N encontradas estão entre 3,2 a 3,8, justificando que foi uma relação adequada para a etapa de nitrificação. A única variável que apresentou efeito positivo na remoção de nitrogênio total foi a aeração, que favoreceu o processo de nitrificação.

Segundo Ferreira (2000), concentrações de oxigênio na ordem de 4 mg.L^{-1} são ideais para o processo de nitrificação e somente valores abaixo de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ interferem de maneira negativa no processo. Assim, o aumento da nitrificação com o aumento da aeração já era esperado.

Na Figura 24 está apresentada a superfície de resposta para a variável desnitrificação em função da concentração de NTK afluente e da aeração

Figura 24 - Superfície de resposta para desnitrificação, em função da aeração e da concentração de NTK.



Apesar de a desnitrificação diminuir com o aumento do tempo de aeração, em todos os ensaios foram observadas taxas de remoção de nitrato a níveis acima de 79%. Isso pode ser explicado à distribuição espacial dos microrganismos responsáveis pela nitrificação e desnitrificação, como já foi explicado no item 5.2.2. (página 55). Como o diâmetro do suporte de espuma foi de 2,5 cm, uma zona anóxica pode ter se formado no interior da espuma, o que favoreceu o crescimento de desnitrificantes, devido ao baixo nível de OD, enquanto que a disponibilidade de oxigênio é maior quando próximo da superfície do meio suporte, e assim os microrganismos nitrificantes podem ter crescido nas suas regiões externas da espuma (WIJFFELS e TRAMPER, 1995; MOURA *et al.*, 2012).

Também foi verificado que a concentração de NTK apresentou efeito positivo na desnitrificação. Segundo Li *et al.* (2010) uma relação C/N mais elevada poderia resultar em uma maior eficiência de remoção de nitrogênio total, pois mais fonte de carbono irá conduzir a um maior desempenho de desnitrificação, deixando um baixo teor de

nitrogênio no efluente. Verifica-se que neste experimento não foi necessário adicionar uma fonte externa de carbono para que a reação desnitrificação fosse completa.

Porém o aumento de NTK afluente influenciou significativamente a desnitrificação, o que pode ser justificado devido a uma maior conversão de nitrogênio amoniacal a nitrito quando os valores do afluente eram maiores. Como a desnitrificação ocorreu em altas taxas em todos os ensaios, quando havia maior disponibilidade de nitrito este já era convertido a nitrato e então a nitrogênio gasoso. Assim, foi o parâmetro aeração que influenciou de maneira mais representativa a eficiência da desnitrificação, como visualizado na Figura 21 (página 77).

Liu *et al.* (2013) afirmaram que as eficiências na remoção de nitrogênio foram maiores quando o reator foi submetido à aeração intermitente, quando comparadas às obtidas em situações de aeração contínua, mesmo com a relação DQO/N variando de 5 a 10.

Muitos autores avaliaram a remoção de DQO e nitrogênio total em reatores com aeração intermitente.

Abreu e Zaiat (2008) utilizaram um reator de leito fixo e ascendente, inoculado com lodo de um reator UASB de um abatedouro de aves, para tratar esgoto sanitário. O reator foi operado, primeiramente, em condição anaeróbia, em seguida sua condição foi alterada para anaeróbio-aeróbio. Os autores verificaram que a combinação do processo anaeróbio com o aeróbio foi mais vantajosa para a remoção da matéria orgânica e também para nitrificação do efluente. A etapa aeróbia deste processo reduziu efetivamente a concentração total de matéria orgânica no efluente. A melhor condição foi estabelecida com TDH de 10 horas, quando o reator foi anaeróbio-aeróbio, obtendo 64% de remoção de DQO e 85% de remoção de nitrogênio.

Barana *et al.* (2013) utilizaram um reator semelhante ao deste trabalho para tratar efluente de um reator UASB de abatedouro de aves, e concluíram que a eficiência de remoção de nitrogênio aumentou com a diminuição dos períodos com aeração e aumento dos períodos sem aeração, e a eficiência de remoção de DQO foi superior a 88% durante todo o período experimental. Neste experimento foi verificada a presença de atividade anammox no reator, o qual provavelmente desenvolveu-se dentro da espuma de poliuretano, onde o OD estava ausente. Dessa maneira justificam-se os resultados diferentes encontrados neste experimento, pois acredita-se que não ocorreu o processo da bactéria anammox, mas um processo SND.

Moura *et al.* (2012) concluíram que um reator de leito fixo, operado sob aeração intermitente e com recirculação de efluente (mesmo reator e sistema utilizado neste experimento) foi eficaz na remoção simultânea de nitrogênio e matéria orgânica. Os autores utilizaram como afluente esgoto sintético com 364 mg.L^{-1} de DQO e 35 mg.L^{-1} de NTK e obtiveram maior eficiência quando o TDH foi de 12 h, incluindo períodos de 2 h de aeração seguidos por 1 h sem aeração, a uma taxa de recirculação de efluente de 5 vezes a vazão. Foram verificados níveis acima de 89% de remoção de DQO e 82% de remoção de nitrogênio total, diminuindo para 49% quando ocorreu uma diminuição de TDH.

Araujo Jr. e Zaiat (2009) avaliaram um reator combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo e fluxo ascendente para o tratamento de água residuárias da produção de L-lisina, que continha altas concentrações de nitrogênio, cerca de 130 mg N.L^{-1} . Foram obtidas como as melhores eficiências 97%, 94% e 77%, respectivamente, na remoção de DQO, NTK e NT. Concluíram que a melhor condição operacional do reator foi obtida através da aplicação de 35 h de tempo de retenção hidráulica, com 21 h de TDH em zona anaeróbia e 14 h na zona aeróbia e taxa de recirculação de 3,5.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que a configuração do reator estudado possibilita remover, de maneira eficiente, a matéria orgânica carbonácea e nitrogenada.

Durante a etapa inicial, quando o reator estava sendo aerado 100% do tempo e foram submetidos diferentes tempos de detenção hidráulica, a remoção de DQO foi acima de 80% em todas as fases estudadas.

Em relação à remoção de nitrogênio, verifica-se que com diminuição do TDH de sete para cinco e para três, foi verificado uma melhora na eficiência. Assim, no TDH de três dias foram obtidos os melhores resultados, 93,3% de remoção, porém, quando se estabeleceu um TDH de um dia ocorreu uma diminuição de 66,7%. Observou-se a ocorrência do processo de nitrificação foi bastante heterogênea, a níveis que variaram desde 35,57% a 100%. Mesmo havendo aeração constante, o processo de desnitrificação também ocorreu, chegando a 100%.

A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para avaliar o efeito da aeração e da concentração de NTK na remoção de matéria orgânica e nitrogênio. Foi verificado que o parâmetro aeração foi que mais afetou os resultados. A remoção de matéria orgânica chegou a níveis de 85% quando o reator estava sendo aerado por todo o tempo. Já a melhor condição para remoção de nitrogênio, 88%, foi quando 158,2 min eram aerados em um intervalo de 180 min, totalizando 21h aeradas em 24h de operação.

A aeração apresentou efeito positivo para a nitrificação e negativo para a desnitrificação, assim, nos ensaios com maiores tempos de aeração foram encontradas altas as taxas de nitrificação e menores taxas para a desnitrificação.

A variável concentração de NTK foi significativa somente para o parâmetro desnitrificação, assim, uma maior concentração de nitrogênio significou em maiores taxas de desnitrificação.

Avaliando as respostas obtidas após o delineamento, determinou que o ensaio com as melhores condições foi o ensaio 3, onde as condições empregadas eram 158,2 minutos de aeração, em um ciclo de 180 minutos, e 255,1 mg.L⁻¹ de NTK afluente, com TDH de um dia. Nestas condições, foi possível obter 80,03% de remoção de DQO,

88,16% de remoção de nitrogênio total, 99,13% como eficiência para nitrificação e 88,92% para desnitrificação.

Para estudos futuros recomenda-se utilizar estes dados como ponto central e partir para outro delineamento, aumentando a carga de nitrogênio, a fim de se verificar se níveis mais elevados alterariam os processos. Além de tentar diminuir o tempo de aeração, para que seja possível reduzir os gastos energéticos do sistema.

Diante destes resultados conclui-se que a estrutura do reator, de leito fixo e estruturado, promoveu a formação de biofilme, com diferentes camadas, uma aeróbia e uma anóxica, e conclui-se a ocorrência do processo de Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas (SND).

Recomenda-se a continuidade de estudos para este tipo de reator, operando com diferentes águas residuárias e adotando diferentes tempos de detenção hidráulica e condições mais rápidas e econômicas para o tratamento de efluentes ricos em matérias orgânica e nitrogênio, assim possibilitando a remoção simultânea destes compostos.

REFERÊNCIAS

- ABREU, S. B.; ZAIAT, M. Desempenho de reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo no tratamento de esgoto sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 2, p. 181-188, 2008.
- ACHARYA, C.; NAKHLA, G.; BASSI, A. A novel two-stage MBR denitrification process for the treatment of high strength pet food wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v.129, n.1-3, p.194-203, 2006.
- AHN, Y. H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 8, p. 1709-1721, 2006.
- ANDRADE, L.; KUMMER, A. C. B; FAZOLO, J.; DASMACENO, 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. **Engenharia Agrícola**. v. 30, n. 1, p. 160-167, 2010.
- ANTHONISEN, A. C.; LOEHR, R. C.; PRAKASAN, T. B. S.; SRINETH, E. G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 48, n. 5, p. 835–852, 1976.
- APHA. American Public Health Association, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20 th. Edition, Washington, 1998.
- ARAÚJO JR, M. M.; ZAIAT, M. An upflow fixed-bed anaerobic–aerobic reactor for removal of organic matter and nitrogen from L-lysine plant wastewater. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 36, p. 1085–1094, 2009.
- ASADI, A.; ZINATIZADEH, A. A.; HASNAIN, I. M. Performance of intermittently aerated up-flow sludge bed reactor and sequencing batch reactor treating industrial estate wastewater: a comparative study. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 495-506, 2012.
- BADANI, Z.; AIT-AMAR, H.; SI-SALAH, A.; BRIK, M.; FUCHS, W. Treatment of textile waste water by membrane bioreactor and reuse. **Desalination**, v. 185, n. 1-3, p. 411-417, 2005.
- BARANA, A. C.; LOPES, D. D.; MARTINS, T. H.; POZZI, E.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; DEL NERY, V.; FORESTI, E. Nitrogen and organic matter removal in an intermittently aerated fixed-bed reactor for post-treatment of anaerobic effluent from a slaughterhouse wastewater treatment plant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 453-459, 2013.
- BERTOLINO, S. M.; CARVALHO, C. F.; AQUINO, S. F. Caracterização e biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia dos esgotos produzidos em campus universitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.13, n. 3, p. 271-277, jul/set. 2008.
- BORGHEI, S. M.; SHARBATMALEKI, M.; POURREZAIE, P.; BORGHEI, G. Kinetics of organic removal in fixed-bed aerobic biological reactor. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1118-1124, 2008.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.** Publicação Diário Oficial da União n. 92, p. 89, 16 maio 2011.

CAMPOS, D. C.; LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; RAMOS, P. C. A. Stripping de amônia de lixiviado de aterro sanitário em reatores de fluxo pistonado. **Tecno-lógica**. v. 14, n. 2, p. 52-60, 2010.

CAMPOS, H. **Enciclopédia Agrícola Brasileira**. São Paulo: Editora da Universidade Estadual de São Paulo, 1995.

CARRERA, J.; BAEZA, J. A.; VICENT, T.; LAFUENTE, J. Biological nitrogen removal of high-strength ammonium industrial wastewater with two-sludge system. **Water Research**, v. 37, n. 17, p. 4211–4221, 2003.

CAMARGO, L. F. R.; MOREIRA, V.; VACCARO, G. L. R. Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos no desenvolvimento de novos produtos em uma empresa de saneantes. **Estudos Tecnológicos**. v. 5, n. 3, p. 404-420, 2009.

CATALDO, D. A.; HAROON, M.; SCHRADER, L. E.; YOUNGS, V. L. Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 6, p. 71-80, 1975.

CHAN, Y. J.; CHONG, M. F.; LAW, C. L.; HASSELL, D.G. A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v.155, n.1-2, p.1-18, 2009.

CHEN, K. C.; CENG, J. J.; HOUNG, J. Y. Improvement of nitrogen-removal efficiency using immobilized microorganisms with oxidation-reduction potential monitoring. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 25, p.229-234, 2000.

CHEN, S.; LING, J.; BLANCHETON, J-P. Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors. **Aquacultural Engineering**. v. 34, p. 179–197. 2006.

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores Anaeróbios**. v. 5, 2ª ed. Ed. Belo Horizonte: UFMG, 2007.

CONLEY, D. J. *et al.* Controlling Eutrophication: Nitrogen and Phosphorus. **Science**, v. 323, n. 5917, p. 1014–1015, 2009.

CUETOS, M. J.; GÓMEZ, X.; OTERO, M.; MORÁN, A. Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: Influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). **Biochemical Engineering Journal**, v. 40, n. 1, p. 99–106, Maio. 2008.

CYDZIK-KWIATKOWSKA, A.; RUSANOWSKA, P.; ZIELIŃSKA, M.; BERNAT, K.; WOJNOWSKA-BARYŁA, I. Structure of nitrogen-converting communities

induced by hydraulic retention time and COD/N ratio in constantly aerated granular sludge reactors treating digester supernatant. **Bioresource Technology**, v. 154, p. 162-170, 2014.

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. **Journal of Biotechnology**, v. 110, n. 2, p. 159-170, 2004.

DEL POZO, R.; TAS, D. O.; DULKADIROGLU, H.; ORHON, D.; DIEZ, V. Biodegradability of slaughterhouse wastewater with high blood content under anaerobic and aerobic conditions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 78, n. 4, p. 384-391, 2003.

DEZOTTI, M. **Processo e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro: e-papers, 2008. 360 p.: il. (Série Escola Piloto em Engenharia Química COPPE/UFRJ, v. 5).

DI BELLA, G.; TORREGROSSA, M. Simultaneous nitrogen and organic carbon removal in aerobic granular sludge reactors operated with high dissolved oxygen concentration. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 706-713, 2013.

DINÇER, A. R.; KARGI, F. Kinetics of sequential nitrification and denitrification processes. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 27, p. 37-42, 2000.

DING, Y.; SONG, X. S.; WANG, Y. H.; YAN, D. H. Effects of dissolved oxygen and influent COD/N ratios on nitrogen removal in horizontal subsurface flow constructed wetland. **Ecological Engineering**, v. 46, p. 107-111, 2012.

FAN, J.; WANG, W.; ZHANG, B.; GUO, Y.; NGO, H. H.; GUO, W.; ZHANG, J.; WU, H. Nitrogen removal in intermittently aerated vertical flow constructed wetlands: Impact of influent COD/N ratios. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 461-466, 2013.

FERREIRA, E. S. **Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e denitrificação biológica**. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27. 2000, Porto Alegre. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2000. 1 CD-ROM.

GARCIA, M. L.; LAPA, K. R.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Effects of bed materials on the performance of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor treating domestic sewage. **Journal of Environment Management**, v. 88, p. 1471-1477, 2008.

GAVAZZA, S.; VARESCHE, M. B.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Comparative research on the use of methanol, ethanol and methane as electron donors for denitrification. **Environmental Engineering Science**, v. 21, n. 3, p. 313-320, 2004.

GRACIE, F. R.; FERNANDES, L.; ROBERTO, A. O. Desempenho de processo anaeróbio em dois estágios (reator compartimentado seguido de reator UASB) para tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 26, n. 1, 2006.

GRANATO, D.; CALADO, V. M. A.; JARVIS, B. Observations on the use of statistical methods in Food Science and Technology. **Food Research International**, v. 55, p. 137-149, 2014.

HANAKI, K.; WANTAWIN, C; OHGAKI, S. Effects of the activity of heterotrophs on nitrification in a suspended-growth reactor. **Water Research**, v. 24, n. 3, p. 289-296, 1990.

HELLINGA, C.; SCHELLEN, A. A. J. C.; MULDER, J. W.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J. The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. **Water Science and Technology**, v. 37, n. 9, p. 135-142, 1998.

HER, J.; HUANG, J. Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. **Bioresource Technology**, v. 54, n. 1, p. 45–51, 1995.

HIBIYA, K.; TERADA, A.; TSUNEDA, S.; HIRATA, A. Simultaneous nitrification and denitrification by controlling vertical and horizontal microenvironment in a membrane-aerated biofilm reactor. **Journal of Biotechnology**, v. 100, p. 23-32, 2003.

HUNIK, J. H.; MEIJER, H. J. G.; TRAMPER, J. Kinetics of nitrobacter agilis at extreme substrate, product and salt concentrations. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Heidelberg, v. 40, n. 2-3, p. 442-448, 1993.

IAP –Instituto Ambiental do Paraná. Parâmetros de lançamento para efluentes líquidos. Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=49>. Acesso em: 12.11.2013.

ISAKA, K.; DATE, Y.; SUMINO, T.; YOSHIE, S.; TSUNEDA, S. Growth characteristic of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria in an anaerobic biological filtrated reactor. **Biotechnological Products and Process Engineering**, v. 70, p. 47-52, 2006.

JIAN, T.; ZHANG, X. Bioprocessing for slaughterhouse wastewater and its computerized control and supervisory system. **Resources, Conservation and Recycling**, n. 27, p. 145-149. 1999.

JIANG, F.; LEUNG, D. H. W.; LI, S.; CHEN, G. H.; OKABE, S.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. A biofilm model for prediction of pollutant transformation in sewers. **Water Research**, v. 43, p. 3187-3198, 2009.

JEGANATHAN, J.; BASSI, A.; NAKHLA, G. Pre-treatment of high oil and grease pet food industrial wastewaters using immobilized lipase hydrolyzation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p.121-128, 2006.

KIM, D. J.; MIYAHARA, T.; NOIKE, T. Effect of C/N ratio on the bioregeneration of biological activated carbon. **Water Science and Technology**, v. 36, n.12, p. 239–249, 1997.

KHIN, T.; ANNACHHATRE, A. P. Novel microbial nitrogen removal process. **Biotechnology Advances**, v. 22, n. 7, p. 519-532, 2004.

KURIAN, R.; ACHARYA, C.; NAKHLA, G.; BASSI, A. Conventional and thermophilic aerobic treatability of high strength oily pet food wastewater using membrane-coupled bioreactors. **Water Research**. v. 39, n. 18, p. 4299-4308, 2005.

LI, H.; ZHOU, S.; SUN, Y.; LY, J. Nitrogen and carbon removal from Fenton-treated leachate by denitrification and biofiltration. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 20, p. 7736-7743, 2010.

LI, J.; XING, X. H.; WANG, B. Z. Characteristics of phosphorus removal from wastewater by biofilm sequencing batch reactor (SBR). **Biochemical Engineering Journal**, v. 16, p. 279- 285, 2003.

LIU, L.; ZHAO, X.; ZHAO, N.; SHEN, Z.; WANG, M.; GUO, Y.; XU, Y. Effect of aeration modes and influent COD/N ratios on the nitrogen removal performance of vertical flow constructed wetland. **Ecological Engineering**, v. 57, p. 10–16, 2013.

LIU, X.; DONG, C. Simultaneous COD and nitrogen removal in a micro-aerobic granular sludge reactor for domestic wastewater treatment. **Systems Engineering Procedia**, v. 1, p. 99-105, 2011.

LIU, Y.; SHI, H.; XIA, L.; SHI, H.; SHEN, T.; WANG, Z.; WANG, G.; WANG, Y. Study of operational conditions of simultaneous nitrification and denitrification in a Carrousel oxidation ditch for domestic wastewater treatment, **Bioresource Technology**. n. 101, p. 901–906. 2010.

LOCHMATTER, S.; GONZALEZ-GIL, G.; HOLLIGER, C. Optimized aeration strategies for nitrogen and phosphorus removal with aerobic granular sludge. **Water Research**, v. 47, n. 16, p. 6187-6197, 2013.

LUOSTARINEN, S.; LUSTE, S.; VALENTÍN, L.; RINTALA, J. Nitrogen removal from on-site treated anaerobic effluents using intermittently aerated moving bed biofilm reactors at low temperature. **Water Research**. v. 40, n. 8, p. 1607-1615, 2006.

MASSE, D.I.; MASSE, L. Characterization of wastewater from hog slaughterhouse in Eastern Canada and evaluation of their in-plant wastewater systems. **Canadian Agricultural Engineering**, v.42, n.3, p.139-146, 2000.

METCALF, EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4 ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

MOCKAITIS, G.; RODRIGUES, J. A. D.; FORESTI, E., ZAIAT, M. Toxic effects of cadmium (Cd²⁺) on anaerobic biomass: Kinetic and metabolic implications. **Journal of Environmental Management**. v. 106, p. 75-84, 2012

MONTGOMERY, D. C. **Introduction to Statistical Quality Control**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004

MORITA, M.; UEMOTO, H. WATANABE, A. Nitrogen-removal bioreactor capable of simultaneous nitrification and denitrification for application to industrial wastewater treatment. **Biochemical Engineering Journal**, v. 41, p. 59-66, 2008.

MOURA, R. B. **Desempenho de um reator vertical de fluxo contínuo e leito estruturado com recirculação do efluente, submetido à aeração intermitente, na remoção de carbono e nitrogênio de um efluente sintético**. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

MOURA, R. B.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. Nitrogen and carbon removal from synthetic wastewater in a vertical structured-bed reactor under intermittent aeration. **Journal of Environmental Management**, v. 98, p. 163-167, 2012.

MULDER, J. W.; DUIN, J. O. J.; GOVERDE, J.; POIESZ, W. G.; VAN VELDHUIZEN, H. M.; VAN KEMPEN, R.; ROELEVELD, P. Full-Scale Experience with the Sharon Process through the Eyes of the Operators. **In: Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2006**, p. 5256–5270, 2006.

MUNCH, E. V.; LANT, P.; KELLER, J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. **Water Research**, v. 30, n. 2, p. 277-284, 1996.

MUTAMINM, N. S. A.; NOOR, Z. Z.; HASSAN, M. A. A.; YUNIARTO, A.; OLSSON, G. Membrane bioreactor: Applications and limitations in treating high strength industrial wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 109-119, 2013.

NOCKO, L. M. **Remoção de carbono e nitrogênio em reator de leito móvel submetido a aeração intermitente**. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

NOGUEIRA, L.A. H. **Biodigestão: a alternativa energética**. São Paulo: Nobel, p. 93, 1992.

ONO, A. F. **Estratégias de operação de reatores aeróbio/anóxico operados em batelada sequencial para remoção de nitrogênio de água residual industrial**. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil – Área de concentração Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo. São Carlos – SP. 2007.

PACHECO, J. W. **Guia técnico ambiental de graxarias – Série P+L**. São Paulo: CETESB, 2006.

PEREIRA-RAMIREZ, O., QUADROS, M. S., ANTUNES, R. M., KOETZ, P. R. **Influência da frequência de aeração no tratamento de efluentes de suinocultura**. In: XXXII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - COMBEA. Goiânia, 2003.

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

PUKASIEWICZ, S. R. M. **Tratamento do efluente do processamento de subprodutos da indústria de produtos cárneos em filtro anaeróbio**. Dissertação (Mestrado), Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

RAO, Y. K.; TSAY, K.J.; WU, W. S.; TZENG, Y. M. 2007. Medium optimization of carbon and nitrogen sources for the production of spores from *Bacillus amyloliquefaciens* B128 using response surface methodology. **Process Biochemistry**. v. 42, p. 535–541, 2007.

REGINATTO, V.; LIMA, A.; SCHMIDELL, W.; NINOW, J. L.; SOARES, H. M. Aclimação de microbiota nitrificante para o tratamento de efluente de indústria frigorífica. **Revista Saúde e Ambiente / Health and Environment Journal**. v. 8, n. 1. 2007.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digester of High-Strength Wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, vol. 58, p. 406-411, 1986.

RITTMANN, B. E.; MCCARTY, P. L. **Environmental biotechnology: principles and applications**. 10020, New York, NY: McGraw-Hill; 2001.

ROBINSON, A. H. **New Developments in the Application of Membrane Bioreactors (MBR) for Industrial Wastewater Treatment**, 2001.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas: Cárita Editora, 2º Edição. 2009.

ROSTRON, W. M.; STUCKEY, D. C.; YOUNG, A. A. Nitrification of high strength ammonia wastewaters: comparative study of immobilization media. **Water Research**. v. 35, n. 5, p. 1169-1178, 2001.

SANT'ANNA JUNIOR, G. L. **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 418p.

SANTOS, P. I. A. **Remoção de DQO e de nitrogênio, e estudo dos consórcios microbianos em sistema com três reatores sobrepostos, em série, alimentado com esgoto sanitário**. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

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** n. 12, v.15, p.1289–1297. 2011.

SINDIRAÇÕES. Sindicato Nacional da Indústria de Alimentação Animal. Disponível em: <<http://www.sindiracoes.com.br>>. Acesso em: 08 maio 2012.

SHALINI, S.S.; JOSEPH, K. Nitrogen management in landfill leachate: Application of SHARON, ANAMMOX and combined SHARON–ANAMMOX process. **Waste Management**, v. 32, n. 12, p. 2385-2400, 2012.

THIRD, K. A.; SLIEKERS, A. OLAV; KUENEN, J. G.; JETTEN, M. S. M. THE CANON system Completely Autotrophic Nitrogen-Removal Over Nitrite under ammonium limitation: Interaction and competition between three groups of bacteria. **Systematic and Applied Microbiology**, v. 24, n. 4, p. 588-596, 2001.

VADIVELU, V. M.; KELLER, J.; YUAN, Z. Effect of free ammonia on the respiration and growth processes of an enriched Nitrobacter culture. **Water Research**, Oxford, v. 41, n. 4, p. 826-834, 2007.

VILLAVERDE, S.; GARCIAENCINA, P. A.; FDZPOLANCO, F. Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters. **Water Research**, v. 31, n. 5, p. 1180-1186, 1997.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais; 2005. 452 p.

WANG, F.; LU, S.; WEI, Y.; JI, M. Characteristics of aerobic granule and nitrogen and phosphorus removal in a SBR. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1223-1227, 2009.

WIJFFELS, R. H.; TRAMPER, J. Nitrification by immobilized cells. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 17, n. 6, p. 482-492, 1995.

YAMAGIWA, K.; OOHIRA, Y.; OHKAWA, A. Simultaneous removal of carbonaceous and nitrogenous pollutants by a plunging liquid jet bioreactor with crossflow filtration operated under intermittent aeration. **Bioresource Technology**, v. 53, n. 1, p. 57-62, 1995.

YOO, H., AHN, K., LEE, H., LEE, K., KWAK, Y., SONG, K. Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrifications and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. **Water research**, v. 33, n.1, p.145-154, 1999.

YUNIARTO, A.; UJANG, Z.; NOOR, Z. Z. Performance of bio-fouling reducers in aerobic submerged membrane bioreactor for palm oil mill effluent treatment. **Jurnal Teknologi UTM**, v. 49, p. 555–566, 2008.

ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; FORESTI, E. Reator anaeróbio de leito fixo para tratamento de águas residuárias: concepção e avaliação preliminar do desempenho. **Revista Brasileira de Engenharia – Caderno de Engenharia Química**, v. 11, p. 33, 1994.

ZENG, R. J.; LEMAIRE, R.; YUAN, Z.; KELLER, J. Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal in a lab-scale sequencing batch reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 84, n. 2, p. 170-178, 2003.

ZHANG, L.; ZHENG, P.; TANG, C.; JIN, R. Anaerobic ammonium oxidation for treatment of ammonium-rich wastewaters. **Journal of Zhejiang University Science B**, v. 9, p.410-426, 2008.

ZHANG, P.; ZHOU, Q. Simultaneous nitrification and denitrification in activated sludge system under low oxygen concentration. **Environmental Science Engineering**, v. 1, n. 1, p. 49-52, 2007.

ZHANG, X.; LI, D.; LIANG, Y.; ZHANG, Y.; FAN, D.; ZHANG, J. Application of membrane bioreactor for completely autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON) process. **Chemosphere**, v. 93, n. 11, p.2832-2838, 2013.

ZHAO, H. W.; MAVINIC, D. S.; OLDDHAM, W. K.; KOCH, F. A. Controlling factors for simultaneous nitrification and denitrification in a two-stage intermittent aeration process treating domestic sewage. **Water Research**, v. 33, n. 4, p. 961-970, 1999.

ZHU, G. B.; PENG, Y. Z.; WU, S. Y.; WANG, S. Y.; XU, S. W. Simultaneous nitrification and denitrification in step feeding biological nitrogen removal process. **Journal of Environmental Sciences-China**, v. 19, p. 1043-1048, 2007.

ZHU, H.; YAN, B.; XU, Y.; GUAN, J.; LIU, S. Removal of nitrogen and COD in horizontal subsurface flow constructed wetlands under different influent C/N ratios. **Ecological Engineering**, v. 64, p. 58-63, 2014.

ZHU, S.; CHEN, S. Effects of organic carbon on nitrification rate in fixed film biofilters. **Aquacultural Engineering**. v. 25, p. 1-11, 2001.