



UFPA



UEPB



UERN



UESC



UFAL



UFSE



UFRN



UFS

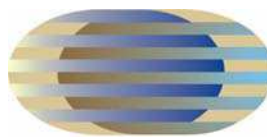


UFPI

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA / UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PROGRAMA REGIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO E MEIO AMBIENTE

KELIANA DANTAS SANTOS

**REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS
ATRAVÉS DE REATOR ANAERÓBIO**



PRODEMA

Campina Grande-PB
2007

KELIANA DANTAS SANTOS

**REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO EM ÁGUAS
RESIDUÁRIAS ATRAVÉS DE REATOR ANAERÓBIO**

Dissertação apresentada ao Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente - PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba, Universidade Estadual da Paraíba em cumprimento às exigências para obtenção de grau de Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. José Tavares de Sousa

Campina Grande - PB

2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL - UEPB

S237e Santos, Keliana Dantas.
Remoção biológica de nitrogênio em águas
residuárias através de reator anaeróbio. / Keliana
Dantas Santos.– Campina Grande: UEPB, 2007.

97f.:il.: color.

Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio
Ambiente) – Universidade Estadual da Paraíba.

“Orientação: Profº Drº José Tavares de Sousa,
Departamento de Química”.

1- Esgoto-Tratamento (Reatores Anaeróbio).
I-Título.

22.ed.

CDD 628.3

KELIANA DANTAS SANTOS

**REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO EM ÁGUAS
RESIDUÁRIAS ATRAVÉS DE REATOR ANAERÓBIO**

Dissertação apresentada ao Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente – PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba, Universidade Estadual da Paraíba em cumprimento às exigências para obtenção de grau de Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente.

Aprovada em: ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Tavares de Sousa - UEPB
Orientador

Prof. Ph.D Adrianus C. van Haandel – UFCG
Examinador Externo

Prof. Ph.D Rui de Oliveira – UFCG
Examinador Externo

Profa. Dra. Beatriz Susana Ovruski de Ceballos – UFPB
Examinadora Interna

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força, equilíbrio e discernimento para prosseguir nesta caminhada.

Aos meus pais, João e Ivonete e minhas irmãs Dayana e Lucyana pelo apoio e por acreditarem em mim.

Ao professor, orientador, poeta, amigo e, sobretudo, incentivador José Tavares de Sousa, pelos ensinamentos, pela dedicação, atenção, orientação e, também, pela paciência e exemplo de vida.

Aos professores Valderí Duarte Leite, Adrianus C. van Haandel pelo apoio logístico e intelectual.

Aos (as) professores (as), Antônio Berto, Auri Donato, Damião de Lima, Dieter Anhuf, Idalina Santiago, José Etham, José Fideles, José Mourão, Mônica Maria, Roberto Sassi, Sebastian Sanches, Wilton Lopes, com os quais aprendi grandes lições, inclusive para a vida.

Ao professor, Rui de Oliveira, e professora Beatriz Susana Ovruski de Ceballos, pelas grandes contribuições ao meu trabalho na qualificação e na defesa.

Aos (as) amigos (as) de laboratório, Pollyanna, Mariaugusta, Mário, Leila, Leandro, Nélia, por todo empenho na realização das análises físicas e químicas e montagem do sistema de tratamento utilizado neste trabalho e em especial o amigo Israel, companheiro de todas as horas.

Aos colegas de turma, Carlo Rivero e Abraão Ribeiro, por todo conhecimento adquirido pela convivência e em especial ao amigo André Gustavo pelo companheirismo durante toda a trajetória.

Ao DAAD – Deutscher Akademischer Austausch Dienst, representado por Rita Meyer, pela concessão da bolsa de estudos.

Em um jardim, todos os seres estão inter-relacionados. Existem apenas e tão somente porque existem outros seres que lhes dão sustento, que os apoiam. A rosa que floresce dependeu da abelha que a polinizou, dependeu do solo que lhe deu o sustento, dependeu da chuva que a molhou. E, quando morrer, será a fonte de novas vidas que viverão nesse jardim. Da mesma forma, nós não vivemos isolados. Estamos, sempre, em correlação com os outros e com todas as vidas do universo. Somos parte desse conjunto, como uma nota de uma sinfonia, portanto, agradeço de coração, a todos e todas que de forma direta ou indireta, teceram comigo a teia da vida...

“... Vamos precisar de todo mundo, um
mais um é sempre mais que dois,

Prá melhor juntar as nossas forças é só
repartir melhor o pão,

Recriar o paraíso agora para merecer
quem vem depois...”

Beto Guedes - Ronaldo Bastos

RESUMO

As condições ambientais do Brasil, principalmente o clima por apresentar altas temperaturas, têm contribuído para o desenvolvimento de sistemas anaeróbios no tratamento de águas residuárias, especialmente reatores UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*. No processo de digestão anaeróbia, o nitrogênio orgânico é reduzido para a forma amoniacal, a qual não é degradada nessas condições. Nos sistemas de tratamento de águas residuárias, o método mais frequentemente utilizado para remoção de nitrogênio é o tratamento biológico por nitrificação e desnitrificação. A nitrificação é um processo aeróbio, realizado por bactérias autotróficas que promovem a oxidação da amônia para nitrito e nitrato. Na segunda etapa do tratamento, desnitrificação, as bactérias facultativas anaeróbias reduzem nitrito e nitrato a nitrogênio molecular. No processo biológico clássico, para remoção de nitrogênio e fósforo, são necessários três reatores - Sistema Bardenpho. Nesta pesquisa, propõe-se um sistema alternativo, onde a metanização e a desnitrificação acontecem no mesmo reator, sendo o número de reatores, desse sistema, reduzido para dois. Este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de um reator UASB, em termos de eficiência de remoção, de DQO e de compostos de nitrogênio. Verificou-se que o processo de metanização não foi prejudicado, pois, a eficiência de remoção de material carbonáceo expresso em DQO, em todas as fases, foi de 71%, remoção já esperada por um reator deste tipo. Também se observou que efetivamente ocorreu o processo de desnitrificação, visto que as eficiências de remoção de nitrato foram, na primeira fase, de 90% e nas seguintes, em média 50%. Portanto, o processo de desnitrificação em reator UASB é viável.

Palavras-chave: Reator UASB, digestão anaeróbia, desnitrificação

ABSTRACT

The environmental conditions in Brazil have been contributing to the development of anaerobic systems in the treatment of wastewaters, especially UASB reactors – Upflow Anaerobic Sludge Blanket. In the anaerobic digestion, the organic nitrogen is reduced, to ammonium form, which is not degraded in those conditions. The method more used for nitrogen removal is the biological treatment by nitrification and denitrification. The nitrification is an aerobic process, accomplished by autotrophic bacteria that promote the oxidation of ammonia to nitrite and nitrate. The second stage of the treatment, named denitrification, is a process in which anaerobic bacteria reduce nitrite and nitrate to molecular nitrogen. The classic biological process, for removal of nutrients, use three reactors - Bardenpho System, therefore, this work intends an alternative system, where the anaerobic digestion and the denitrification happen in the same reactor, in this system, is reduced for two, the number of reactors. This work had as objective evaluates the performance of the UASB reactor, in terms of removal efficiency, of bath COD and nitrogen. It was verified that the anaerobic digestion process was not affected, the removal efficiency of organic material expressed in COD, in all the phases, was 71%, removal already expected for a reactor of this type. It was also observed that the denitrification process happened, the removal nitrate efficiencies were, in the first phase, 90% and in the following ones, 50%. Therefore, the denitrification process in reactor UASB is viable.

Key-words: UASB reactor, anaerobic digestion, denitrification

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

θ_c – Tempo de Retenção Celular

δ - Desvio Padrão Amostral

ADE – Atividade Desnitrificante Específica

AGV – Ácidos Graxos Voláteis

ADP – Adenosina Difosfato

ANAMMOX – *Acronym for Anaerobic Ammonium Oxidation*

APHA – *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*

ATP – Adenosina Tri-fosfato

CAGEPA – Companhia de Água e Esgotos da Paraíba

CIMA – Comissão Interministerial para Preparação da Conferência das Nações Unidas sobre
Meio Ambiente e Desenvolvimento

CMMA – Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DQO_{afluente} : vazão mássica do material orgânico afluente

DQO_{afluente1} : vazão mássica do material orgânico afluente no primeiro ciclo

DQO_{afluente2} : vazão mássica do material orgânico afluente no segundo ciclo

DQO_{lodo-i} : massa de lodo inoculada

DQO_{lodo-p} : massa de lodo produzida

DQO_{metanização} : massa de DQO convertida em metano

DQO_{desnitrificação} : massa de DQO consumida na desnitrificação

DQO_{sulfetogênese} : massa de DQO consumida na redução de sulfato

DQO_{efluente} : vazão mássica do material orgânico efluente

$DQO_{\text{efluente1}}$: vazão mássica do material orgânico efluente no primeiro ciclo

$DQO_{\text{efluente2}}$: vazão mássica do material orgânico efluente no segundo ciclo ($\text{gDQO} \cdot \text{dia}^{-1}$).

G.L. – Grau de Liberdade

K_a – constante de ionização

NTK – Nitrogênio Total Kjeldhal

OD – Oxigênio Dissolvido

ONU – Organização das Ações Unidas

PET – Polietileno Tereftalato

pH – Potencial Hidrogeniônico

Pi – fosfato inorgânico

PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico

Q – Vazão Afluente

Q.M. – Quadrado Médio

S_o – Concentração Afluente de DQO

S – Concentração Efluente de DQO

SHARON – *Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite*)

SST – Sólidos Suspensos Voláteis

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

ST – Sólidos Totais

STV – Sólidos Totais Voláteis

TDH – Tempo de Detenção Hidráulico

TRC – Tempo de Retenção Celular

UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

\bar{x} – Média Aritmética

Y_{obs} – Coeficiente observado de produção de lodo

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01: Processo de desnitrificação e ANAMMOX para a eliminação de nitrogênio.	45
FIGURA 02: Esquema do dimensionamento (a) e foto (b) do filtro aerado submerso para nitrificação.	49
FIGURA 03: Representação esquemática (a) e foto (b) do reator UASB	50
FIGURA 04: Comportamento da concentração de DQO afluente e efluente no reator UASB, na primeira fase do experimento	61
FIGURA 05: Comportamento da concentração de DBO ₅ afluente e efluente no reator UASB, na primeira fase do experimento	61
FIGURA 06: Comportamento da concentração das formas oxidadas de nitrogênio afluente e efluente e a eficiência de remoção apresentada no reator UASB na primeira fase do experimento	63
FIGURA 07: Comportamento da alcalinidade total efluente no reator UASB e da alcalinidade total teórica, na segunda fase do experimento	68
FIGURA 08: Comportamento da concentração das formas oxidadas de nitrogênio afluente e efluente e a eficiência de remoção apresentada no reator UASB na segunda fase do experimento	71
FIGURA 09: Comportamento da concentração de DQO afluente e efluente e eficiência de remoção apresentada no reator UASB, na terceira fase do experimento.	76
FIGURA 10: Comportamento da concentração de DBO ₅ afluente e efluente e eficiência de remoção apresentada no reator UASB, na terceira fase do experimento.	76
FIGURA 11: Comportamento da alcalinidade total efluente do reator UASB e da alcalinidade total teórica, na terceira fase do experimento.	78
FIGURA 12: Comportamento da concentração das formas oxidadas de nitrogênio afluente e efluente e a eficiência de remoção apresentada no reator UASB na segunda fase do experimento	82

LISTA DE TABELAS

TABELA 01: Classificação trófica para lagos temperados em relação aos compostos de nitrogênio	27
TABELA 02: Comparação energética de algumas reações comuns no processo de degradação anaeróbia	32
TABELA 03: Exemplos de organismos de vida livre fixadores de nitrogênio	36
TABELA 04: Exemplos de organismos fixadores de nitrogênio que formam associações	37
TABELA 05: Características físicas e operacionais do Filtro Aerado Submerso para Nitrificação	48
TABELA 06: Características físicas e operacionais do reator UASB na primeira fase do experimento	51
TABELA 07: Características físicas e operacionais do reator UASB na segunda fase do experimento	52
TABELA 08: Características físicas e operacionais do reator UASB na terceira fase do experimento	53
TABELA 9: Variáveis analisadas, métodos e equipamentos utilizados nas análises físicas e químicas	57
TABELA 10: Valores médios e desvios padrões das variáveis operacionais do reator UASB na primeira fase do experimento	59
TABELA 11: Massa de sólidos totais e suspensos e suas frações no lodo do reator UASB início e no fim da primeira fase experimental	64
TABELA 12: Balanço de DQO do reator UASB, durante a primeira fase de operação do experimento	65
TABELA 13: Valores médios e desvios padrões das variáveis operacionais do reator UASB na segunda fase do experimento	66
TABELA 14: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) da alcalinidade total real e alcalinidade teórica, na segunda fase do experimento	67
TABELA 15: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de AGV afluente e efluente na segunda fase do experimento	69

TABELA 16: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de DQO afluente e efluente, na segunda fase do experimento	69
TABELA 17: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de SST afluente e efluente, na segunda fase do experimento	70
TABELA 18: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de SSV afluente e efluente, na segunda fase do experimento	70
TABELA 19: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de NTK afluente e efluente, na segunda fase do experimento	72
TABELA 20: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de N-NH ₄ ⁺ afluente e efluente, na segunda fase do experimento	72
TABELA 21: Concentrações de sólidos totais e suspensos e suas frações no lodo do reator UASB no início e no fim da segunda fase experimental	73
TABELA 22: Valores médios e desvios padrões das variáveis operacionais do reator UASB, na terceira fase do experimento	74
TABELA 23: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) da alcalinidade total real e teórica, na terceira fase do experimento	79
TABELA 24: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de DQO afluente e efluente, na terceira fase do experimento	80
TABELA 25: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de DBO ₅ afluente e efluente, na terceira fase do experimento	80
TABELA 26: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de NTK afluente e efluente, na terceira fase do experimento	80
TABELA 27: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de N-amoniaco afluente e efluente, na terceira fase do experimento	81
TABELA 28: Massa de sólidos totais e suspensos e suas frações no lodo do reator UASB no início e no fim da terceira fase do experimento	83
TABELA 29: Balanço de DQO do reator UASB, durante a terceira fase de operação do experimento	84

SUMÁRIO

RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1 RELAÇÃO HOMEM – NATUREZA: DA HARMONIA AO CAOS...	20
3.3 EUTROFIZAÇÃO	25
3.3.1 Metabolismo no Ecossistema Aquático	27
3.4 DIGESTÃO ANAERÓBIA	30
3.4.1 REATOR UASB (<i>UpFlow Anaerobic Sludge Blanket</i>)	34
3.5 CICLO DO NITROGÊNIO	35
3.5.1 Fixação de Nitrogênio	35
3.5.2 Amonificação	37
3.5.3 Nitrificação	38
3.5.4 Desnitrificação	41
3.5.5 Novos Processos de Remoção Biológica de Nitrogênio	43
3.5.5.1 Desnitrificação Aeróbia (<i>Processo SHARON - Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite</i>)	44
3.5.5.2 <i>Anammox</i>	45

4 MATERIAL E MÉTODOS	47
4.1 LOCALIZAÇÃO	47
4.2 CARACTERÍSTICAS DOS REATORES BIOLÓGICOS E DE SUAS OPERAÇÕES	47
4.2.1 Filtro Aerado Submerso para a Nitrificação	47
4.2.2 Reator anaeróbio de fluxo ascendente de manta de lodo – UASB	50
4.2.2.1 Descrição das fases de operação	51
4.2.3 Procedimentos Estatísticos	56
4.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS EFLUENTES	57
5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	58
5.1 Primeira Fase	59
5.2 Segunda Fase	66
5.2.1 Segundo Ciclo – Processo de Desnitrificação	67
5.3 Terceira Fase	74
5.3.1 Primeiro Ciclo: Metanização de Esgoto Bruto	75
5.3.2 Segundo Ciclo - Desnitrificação	78
5.4 Comparação entre as fases experimentais	85
6 CONCLUSÕES	89
7 RECOMENDAÇÕES	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

1 INTRODUÇÃO

Ao consumir energia, o homem gera resíduos que compõem as águas residuárias, resíduos sólidos e material particulado que são lançados no meio ambiente. Quando esses resíduos são lançados nas fontes de energia, os danos causados muitas vezes são quase irreversíveis, ou economicamente indesejados, inviabilizando assim, a continuação de seu uso (Jordão & Pessoa, 1995).

A presença de nitrogênio nas águas residuárias despejadas em corpos receptores é indesejável por diversas razões. No caso da amônia livre, é tóxica para peixes e outros organismos aquáticos, também representa um sério problema de saúde pública e animal quando é convertido a nitrato, por causar a metahemoglobinemia, doença que mata por asfixia, e a formação de nitrosaminas e nitrosamidas com poder carcinogênico (Shrimali & Singh, 2001).

Juntamente com fósforo, o nitrogênio, quando lançado em corpos de água, também promove a eutrofização. Quando esses nutrientes são provenientes de efluentes tratados a deterioração do ecossistema lacustre ocorre de maneira mais lenta. No entanto, quando as fontes são esgotos domésticos ou industriais não tratados, o processo de deterioração do ecossistema aquático é mais rápido (Esteves, 1998; Metcalf & Eddy, 2003).

Neste contexto, a eutrofização acarreta problemas ecológicos, sociais, sanitários e econômicos; diante desse fato, torna-se necessário tratar convenientemente as águas residuárias quando seu destino final for um corpo hídrico.

A presente proposta consiste na busca de alternativas mitigadoras da problemática dos impactos ambientais causados aos ecossistemas aquáticos, sobretudo pela descarga de esgotos domésticos. Para tal, busca-se a remoção biológica do nitrogênio através do processo de desnitrificação em reator anaeróbio de manta de lodo.

A configuração clássica dos sistemas de tratamento de esgotos para remoção de nitrogênio compreende, no mínimo, três tipos de reatores: anaeróbio, aeróbio e anóxico, sendo estes, respectivamente, para amonificação do nitrogênio orgânico, nitrificação e desnitrificação.

Propõe-se um sistema alternativo, onde a metanização e a desnitrificação acontecem no mesmo reator, sendo então o número de reatores, nesse sistema, reduzido para dois: Filtro aerado submerso para nitrificação e reator UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*.

A pesquisa foi realizada em três fases, com diferentes TDH (tempo de detenção hidráulica) e substratos do reator UASB e teve como objetivo verificar o processo de desnitrificação e metanização no mesmo reator.

A eficiência de remoção de material carbonáceo, expresso em DQO ocorrido no reator UASB, foi de aproximadamente 71%, para todas as fases e a eficiência de remoção de nitrato variou de 90% na primeira fase, a 50% na segunda e terceira fases.

Diante dos resultados experimentais foi observado que o processo de metanização não foi prejudicado e a remoção de nitrogênio foi satisfatória, indicando a viabilidade técnica e operacional de ocorrência simultânea do processo de metanização e desnitrificação no mesmo reator anaeróbio de manta de lodo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Remover nitrogênio de águas residuárias domésticas através do processo de desnitrificação, a fim de se atenuar processos de eutrofização dos corpos d'água receptores, preservando a qualidade de água para abastecimento público e na busca de qualidade de vida para a população.

2.2 Objetivos Específicos

Utilizar reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo para remoção de material carbonáceo e para desnitrificação de efluente nitrificado.

Avaliar o material orgânico, expresso na forma de DBO_5 e DQO, presente no afluente e efluente do reator UASB.

Verificar a ocorrência do processo de desnitrificação ao longo do tratamento em reator UASB e acompanhar o desempenho do processo de metanização no mesmo reator.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A história da humanidade é a luta do homem pela sua sobrevivência. E, o seu primeiro grande desafio esteve sempre voltado à compreensão e domínio do seu ambiente natural. No entanto, esta relação população – meio ambiente, tem se alternado, através do tempo, tanto no que se refere ao domínio de uma das partes sobre a outra, quanto na importância dada a cada uma delas. Talvez, em busca de um difícil equilíbrio (Thomas, 1996).

A grande discussão a respeito de desenvolvimento e meio ambiente sempre esteve voltada para as questões de proteção do ambiente natural e para o crescimento populacional. Estes foram sempre os divisores de água nos vários enfoques ambientalistas. No entanto, atualmente, parece evidente que a problemática malthusiana, voltada ao equilíbrio entre o número de seres humanos e os recursos disponíveis na Natureza, deixou de ser apenas de ordem quantitativa. No seu lugar, percebe-se uma nova problemática, e a questão passa a ser muito mais qualitativa, isto é, ética.

A destruição da camada de ozônio, acidentes nucleares, alterações climáticas, desertificação, armazenamento e transporte de resíduos perigosos, poluição hídrica, poluição atmosférica, perda de biodiversidade são algumas das questões a serem resolvidas por cada uma das nações do mundo, e representam os efeitos das atividades antrópicas sobre os recursos naturais, evidenciando a importância de um novo olhar sobre essa relação pouco amistosa.

3.1 RELAÇÃO HOMEM – NATUREZA: DA HARMONIA AO CAOS...

O domínio da técnica da irrigação resultou na domesticação da Natureza através da agricultura e fixou os povos em determinados territórios, formando o berço das antigas civilizações. A partir desse acontecimento, surge a concepção de domínio sobre a Natureza porque *dominar a natureza seria dominar algo inconstante, imprevisível e instintivo* (Ponting, 1995, p.81). Nessa relação de dominação, para alguns a Natureza é o objeto a ser dominado pelo sujeito, o homem.

É a visão antropocêntrica de mundo, na qual o homem é o senhor de todas as coisas e é característica do pensamento dominante no mundo ocidental, cuja origem filosófica ocorreu na Grécia e na Roma antigas.

No século XIX, com o desenvolvimento da ciência e da técnica, a Natureza passou a ser concebida cada vez mais como um objeto a ser possuído e dominado. Aos olhos da Ciência, a Natureza foi subdividida em física, química, biologia, e o homem em economia, antropologia, história. Nesse contexto, qualquer tentativa de pensar o homem e a Natureza integradamente se tornou falha, pois a separação não se efetuava apenas no nível do pensamento, mas também da realidade construída pelo homem. A divisão social e técnica do trabalho contribuíram para que houvesse o processo de fragmentação do fazer e do pensar da sociedade capitalista industrial (Fernandes, 1993; Gonçalves, 2001).

Sob o capitalismo, o qual objetiva a ampliação do capital e que necessita da produção de mercadorias para possibilitar a sua expansão, a relação homem - meio natural se reduz apenas ao uso da Natureza para transformá-la em produtos.

O processo social de produção submete a força de trabalho e os meios de produção aos seus objetivos, utilizando de forma exploradora os recursos naturais, causando desperdício de matérias-primas, de energia e de trabalho, e ainda, a inutilização ou subutilização dos recursos

pelo despejo de dejetos nas fontes, provocando assim, a quebra do equilíbrio dos ecossistemas.

Essa crise ecológica requer um repensar sobre a forma como está estruturada e como funciona a sociedade contemporânea enquanto modelo de desenvolvimento ambientalmente predatório e socialmente injusto, manifestado, principalmente nos processos de modernização da agricultura, de urbanização e de exploração e poluição desenfreada dos recursos naturais (Fernandes, 1993).

O atual modelo de crescimento econômico vem gerando grandes desequilíbrios; se, por um lado, nunca houve tanta riqueza e fartura no mundo, por outro, a miséria, a degradação ambiental e a poluição aumentam dia-a-dia. Diante desta constatação, surgiu a idéia do Desenvolvimento Sustentável, buscando conciliar o desenvolvimento econômico com a preservação ambiental e, ainda, o fim da pobreza no mundo, objetivando implantar um novo sistema de produção menos predatório e mais igualitário.

Uma análise sobre o modo de produção e sua relação com o homem e o ambiente natural, inclui, considerar o esgotamento de um estilo de desenvolvimento que se mostrou ecologicamente, socialmente e politicamente injustos. A crise de desenvolvimento constitui marca registrada da sociedade contemporânea, da mesma forma que o padrão antropocêntrico a levou a considerar o progresso e a evolução tecnológica como o seu objetivo principal, sem admitir limites, com isso não levando em conta a capacidade suporte dos ecossistemas.

Não é possível pretender resolver os problemas ambientais de forma isolada. É necessário levar em consideração a compreensão de que a existência da qualidade ambiental está diretamente condicionada ao processo de desenvolvimento adotado pelas nações. O modo como se dá o crescimento econômico, comprometendo o meio ambiente, seguramente prejudica o próprio crescimento, pois inviabiliza um dos fatores de produção: a matéria prima (Küster, 2003).

Desenvolvimento voltado apenas para o crescimento econômico que relega para segundo plano as questões sociais e ignore os aspectos ambientais não pode ser denominado de desenvolvimento, pois de fato trata-se de mero crescimento econômico. Para analisar-se o avanço de uma população não se deve considerar apenas a dimensão econômica, mas também outras características sociais, culturais e políticas que influenciam a qualidade da vida humana.

Na Conferência de Estocolmo, 1972 enfatizou-se o caráter global e interdependente da sociedade de fins de século, sintetizado no próprio título do relatório preparado para a conferência: *Uma só Terra* (CIMA, 1991). Ainda nesta conferência, outras questões, além das ecológicas foram levantadas, voltadas aos aspectos de igualdade de direitos como a questão racial, o apartheid e o colonialismo.

No entanto, nem todos os povos ocupam posições semelhantes e nem usufruem em proporções aproximadas do processo de desenvolvimento. Ao mesmo tempo, nem todos os povos provocam os mesmos impactos negativos com relação à degradação ambiental. Menos de 20% da população mundial de nível de vida satisfatório¹, consome cerca de 80% das reservas disponíveis. A questão ambiental dos países industrializados refere-se, principalmente, ao agravamento da degradação ambiental enquanto, para os países em desenvolvimento, a crise ambiental associa-se muito mais ao esgotamento dos recursos (CIMA, 1991).

Seguindo esta mesma linha, a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, das Nações Unidas, em 1987, produziu um documento denominado *Relatório Brundland – Nosso Futuro Comum*, no qual surge a idéia de desenvolvimento sustentável. Este conceito estabelece que *não há limites absolutos, mas limitações impostas*

¹ Nível de vida satisfatório é entendido aqui como um padrão de vida onde as necessidades essenciais dos seres humanos, como a saúde, a educação, uma alimentação adequada, bem como, a liberdade política e religiosa sejam atendidas.

pelo estágio atual da tecnologia e da organização social, no tocante aos recursos ambientais, e pela capacidade da biosfera de absorver os efeitos das atividades humanas (CMMA, 1988, p. 9). Portanto, desenvolvimento sustentável consiste em um desenvolvimento que satisfaz as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações de satisfazerem as suas.

Os princípios do Desenvolvimento Sustentável foram formulados por Ignacy Sachs (1986): satisfação das necessidades básicas; solidariedade com as gerações futuras; participação da população envolvida; preservação dos recursos naturais e do meio ambiente; elaboração de um sistema social que garanta emprego, segurança social e respeito a outras culturas e programas de educação.

Pode-se considerar, portanto, desenvolvimento sustentável como o desenvolvimento que trata de forma interligada a economia, o social e o meio ambiente e, dessa forma, garante melhor qualidade de vida para as gerações presentes e futuras. É sabido também que a implementação do desenvolvimento sustentável passa necessariamente por um processo de discussão e comprometimento de toda a sociedade uma vez que implica em mudanças no modo de agir e pensar de todas as pessoas na sociedade (Cavalcanti, 1995).

Para que a idéia de Desenvolvimento Sustentável não se tornasse apenas um montante de documentos e intenções voltados para um novo paradigma, visando a concretização das idéias e princípios formulados na Agenda 21 da Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, realizada no Rio de Janeiro em 1992, foram formulados os Indicadores de Desenvolvimento Sustentável.

Estes indicadores propiciam uma avaliação mais completa do desenvolvimento sustentável, e fornecem, em sua dimensão ambiental, informações relacionadas ao uso dos recursos naturais e à degradação ambiental, organizadas nos temas atmosfera, terra, água doce, mares e áreas costeiras, biodiversidade e saneamento.

Em sua dimensão social, os indicadores abrangem os temas população, trabalho e rendimento, saúde, educação, habitação e segurança, ligados à satisfação das necessidades humanas, melhoria da qualidade de vida e justiça social. A dimensão econômica dos indicadores busca retratar o desempenho macroeconômico e financeiro e os impactos no consumo de recursos materiais e uso de energia analisando o setor econômico e os padrões de produção e consumo. Já a dimensão institucional, baseada nos temas quadro institucional e capacidade institucional, oferece informações sobre a orientação política, a capacidade e os esforços realizados que objetivam as mudanças necessárias para a implementação do desenvolvimento sustentável (Gomes et al., 2000). Dentre as informações relacionadas ao uso dos recursos naturais e à degradação ambiental, incluem-se negociações para a implementação de uma estratégia comunitária de combate à eutrofização de corpos d'água.

Neste trabalho abordar-se-á o fenômeno da eutrofização e tentar-se-á propor um sistema de tratamento de esgoto doméstico, de baixo custo, de combate à eutrofização artificial.

3.3 EUTROFIZAÇÃO

Segundo Wetzel (1993) e Odum (1994), a eutrofização é um dos estados da sucessão natural dos ecossistemas aquáticos, à medida que o tempo passa e os nutrientes vão se acumulando, havendo um desenvolvimento cada vez maior das populações de organismos fotossintetizadores, entre eles o fitoplâncton. Observa-se com frequência o florescimento de algas e cianobactérias.

Segundo Esteves (1998), a eutrofização artificial ou cultural é a designação empregada para diferenciar a ação do homem, daquela que ocorre naturalmente na evolução dos ambientes aquáticos, isto é, a eutrofização causada por entradas nutritivas naturais. A eutrofização cultural é causada pelas atividades humanas que geram despejos como os esgotos domésticos, resíduos líquidos e sólidos das atividades agrícolas e poluição do ar.

As principais conseqüências nos sistemas aquáticos são: alteração do equilíbrio natural do ecossistema pela superação da capacidade suporte do ecossistema; crescimento incontrolável de algas, cianobactérias e macrófitas aquáticas; anoxia, pela predominância dos processos anaeróbios, devido à camada superficial de algas e cianobactérias que dificultam a entrada do oxigênio dissolvido nas camadas inferiores do corpo aquático resultando na morte da vida aquática, a exemplo de peixes e de invertebrados e também na liberação de gases tóxicos com odores desagradáveis; produção de substâncias tóxicas por algumas espécies de cianofíceas (cianotoxinas); altas concentrações de matéria orgânica, as quais, se tratadas com cloro, podem originar compostos carcinogênicos; diminuição do número de espécies fitoplâncton, zooplâncton, plantas e animais aquáticos (biodiversidade) e diminuição de diversidade de espécies (Tundisi, 1986; Esteves, 1998; Smith et al., 1999).

A Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005 (CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente) que define os padrões de potabilidade da água, estabelece níveis de nitrato abaixo de $10 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ para a água potável, já que o NO_3^- se reduz facilmente a NO_2^- no trato digestivo humano, tornando-se nocivo para a saúde devido ao efeito cancerígeno de nitrosaminas e nitrosamidas. Outro grande problema causado pela redução de nitrato no estômago humano (principalmente de crianças e mulheres grávidas), refere-se à combinação do nitrito com a hemoglobina, formando a metahemoglobina, diminuindo a transferência de oxigênio às células do corpo resultando freqüentemente em uma cor azulada de pele, pela falta de oxigênio, chamada metahemoglobinemia ou a Síndrome do Bebê Azul (Shrimal & Singh, 2001).

A eutrofização dos corpos d'água depende principalmente da carga de nutrientes. O conceito de nutriente limitante implica que o nutriente chave será aquele que esteja em menor concentração, e, portanto, é o principal fator limitante para o crescimento de seres vivos em um dado ecossistema. O crescimento de produtores primários e conseqüentemente dos consumidores será proporcional à razão de fornecimento do nutriente. O controle da eutrofização está associado à restrição da carga deste nutriente nesse ecossistema (Wetzel, 1993; Smith et al., 1999; Salas & Martino, 2001).

A concentração e diversidade de compostos de nitrogênio pode servir para determinar o grau de trofia de um lago. Para os lagos europeus, Vollenweider (1968), citado por Esteves (1998), sugere a classificação apresentada na Tabela 01. Porém, ainda é controverso o estabelecimento de concentrações limites de nitrogênio para ecossistemas lacustres em regiões tropicais, como o Brasil. Salas e Martino (2001) através da análise de vários corpos de água em áreas tropicais e subtropicais da América do Sul e do Caribe observaram que o crescimento do fitoplâncton é principalmente limitado pelas concentrações de fósforo. Mesmo que haja controle do aporte externo de nitrogênio, há algas e cianobactérias com capacidade

de fixar o nitrogênio atmosférico e, portanto, sua concentração na água seria pouco reduzida com a diminuição da carga afluyente de nitrogênio. Entretanto, nem sempre há prevalência destes organismos fixadores de nitrogênio.

TABELA 01: Classificação trófica para lagos temperados em relação aos compostos de nitrogênio

Estado Trófico	Concentração		
	N-amoniacal (mgN-NH ₄ ⁺ .L ⁻¹)	Nitrato (mgN-NO ₃ ⁻ .L ⁻¹)	Nitrito (mgN-NO ₂ ⁻ .L ⁻¹)
Oligotrófico	0,0 - 0,3	0,0 - 1,0	0,0 - 0,5
Mesotrófico	0,3 - 2,0	1,0 - 5,0	0,5 - 5,0
Eutrófico	2,0 - 15,0	5,0 - 50,0	5,0 - 15,0

Fonte: Esteves, 1998

Para se entender como o processo de eutrofização altera a dinâmica de ecossistemas aquáticos, faz-se necessário um estudo sobre seu metabolismo.

3.3.1 Metabolismo dos Ecossistemas Aquáticos

Perceber a estrutura e o funcionamento dos ecossistemas aquáticos é o que caracteriza o estudo do metabolismo destes ecossistemas, e pode ser apresentado em três etapas: produção, consumo e decomposição (Esteves, 1998).

A produção primária de um ecossistema aquático é realizada, principalmente, através do processo de fotossíntese, e ocorre pelos organismos chamados produtores primários que através da fotossíntese têm capacidade de sintetizar matéria orgânica, a partir de gás carbônico, água, sais minerais e energia solar, segundo a equação:



Algas, cianobactérias, macrófitas aquáticas e algumas espécies de bactérias são os principais representantes destes organismos produtores primários e por necessitarem da energia solar para realização de seu metabolismo, estes organismos encontram-se,

principalmente, na zona iluminada do corpo aquático, denominada de epilímnio. Uma parte da energia resultante desta produção primária é gasta na manutenção metabólica dos próprios organismos produtores e outra parte é transformada em biomassa, que constitui a fonte de energia para os consumidores primários da cadeia alimentar (Esteves, 1998).

Quando o aporte de nutrientes é aumentado além das concentrações necessárias para serem consumidos como, por exemplo, com o despejo de esgotos domésticos, a atividade fotossintética é acelerada de forma a provocar proliferação exagerada dessas algas, cianobactérias e plantas aquáticas caracterizando o estado eutrófico do corpo d'água.

Os consumidores são organismos heterotróficos que não conseguem sintetizar a substância orgânica a partir de substâncias inorgânicas, sendo metabolicamente dependentes dos produtores primários. Os organismos que se alimentam diretamente da biomassa vegetal são chamados consumidores primários. Entre eles encontram-se o zooplâncton, peixes, micro e macroinvertebrados e insetos aquáticos. Os heterótrofos que obtêm energia a partir dos consumidores primários são chamados de carnívoros ou consumidores secundários, e assim sucessivamente (Esteves, 1998). A transferência de energia, de um grupo de consumidores a outro, através dos níveis tróficos é chamada cadeia alimentar. As transferências energéticas dentro de uma cadeia alimentar obedecem às leis da termodinâmica (Odum, 1994).

De acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica, em um sistema físico, químico ou biológico, nunca se cria ou se perde energia, apenas há transformação de uma forma para outra. A Segunda Lei afirma que todo processo de transformação de energia, não é possível obter um tipo de energia de maior qualidade do que a anterior por causa do aumento da entropia e pela dissipação de energia na forma de calor. Aplicando esses conceitos nas transformações energéticas ocorridas em uma cadeia alimentar pode-se observar que os seres vivos, incapazes de sintetizar seu próprio alimento, têm à sua disposição uma quantidade total

de energia inferior à disponível aos seres capazes de tal síntese (Odum, 1994; Braga et al., 2002).

A decomposição é realizada principalmente por bactérias aeróbias e fungos, que decompõem a matéria orgânica estabilizando-a e transformando-a em sais minerais, H₂O e CO₂. O papel dos decompositores é promover a circulação dos nutrientes e da energia no ambiente possibilitando que estes sejam reaproveitados pelos organismos produtores, fechando assim o ciclo alimentar. A matéria orgânica de difícil decomposição (substâncias recalcitrantes) contribuem para a formação do sedimento, não participando deste ciclo (Esteves, 1998).

Nos ecossistemas aquáticos e terrestres, os três processos descritos não ocorrem isoladamente, mas sim de maneira integrada, com alto grau de interdependência. Um exemplo desse grau de interdependência é a relação simbiótica entre algas e cianobactérias (produtores) e bactérias e fungos aeróbios (decompositores). As algas e as cianobactérias, para realizar a fotossíntese, consomem o CO₂ liberado no processo de decomposição realizado pelas bactérias, e produzem O₂, que por sua vez, será utilizado pelas bactérias para o mesmo processo anteriormente citado, decomposição aeróbia (Odum, 1994; Sperling, 1996; Esteves, 1998).

3.4 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é um processo biológico realizado por microrganismos que na ausência de oxigênio molecular promovem a transformação de compostos orgânicos complexos como carboidratos, proteínas e lipídeos em metano, gás carbônico e biomassa bacteriana. Essa transformação geralmente é explicada através de um processo de quatro estágios: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. (Van Haandel & Lettinga, 1994; Chernicharo, 1997; Campos, 1999; Moletta, 2005).

A primeira fase do processo de degradação anaeróbia consiste na hidrólise de material particulado complexo (polímeros) em material dissolvido mais simples (moléculas menores). A conversão de material particulado em material dissolvido ocorre pela ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas (Van Haandel & Lettinga, 1994; Chernicharo, 1997; Campos, 1999).

A hidrólise dos polímeros ocorre de forma lenta, sendo vários os fatores que podem afetar a taxa de hidrólise: temperatura operacional do reator; tempo de residência do substrato no reator; composição do substrato; tamanho das partículas; pH do meio; concentração de $N-NH_4^+$; concentração dos produtos da hidrólise.

Os produtos solúveis oriundos da fase de hidrólise são metabolizados pelas células das bactérias fermentativas, transformando-os em compostos mais simples, de menor valor energético, os quais são excretados pelas células. Os compostos excretados incluem ácidos graxos voláteis, álcoois, ácido lático, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio (Chernicharo, 1997). Esta fase denomina-se acidogênese conforme as Equações 2, 3 e 4.

Como os ácidos graxos voláteis são os principais produtos dos organismos fermentativos, estes são usualmente designados de bactérias fermentativas acidogênicas. A

acidogênese é efetuada por um grande e diverso grupo de bactérias fermentativas, a exemplo o gênero *Clostridium* (Van Haandel & Lettinga, 1994; Aquino & Chernicharo, 2005).

A fase seguinte do processo de digestão é denominada acetogênese. As bactérias acetogênicas oxidam os produtos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado para as bactérias *archaea* metanogênicas, fazendo parte de um grupo metabólico intermediário (Chernicharo, 1997; Campos, 1999; Vazoleer et al., 1999).

Os principais produtos gerados nessa fase são: hidrogênio, dióxido de carbono e acetato. Durante a formação dos ácidos acético e propiônico, uma grande quantidade de hidrogênio é formada, fazendo com que o valor do pH no meio aquoso decresça (Equações 5, 6 e 7). De todos os produtos do metabolismo das bactérias acidogênicas, apenas o hidrogênio e o acetato podem ser utilizados diretamente pelas *archaea* metanogênicas. Porém pelo menos 50% da DQO biodegradável é convertida em propionato e butirato, os quais são posteriormente decompostos em acetato e hidrogênio pela ação das bactérias acetogênicas (Van Haandel & Lettinga, 1994 ; Chernicharo, 1999; Vazoleer et al., 1999 ; Moletta, 2005).

A etapa final no processo de degradação anaeróbia é efetuada pelas bactérias *archaea* metanogênicas. Em função de sua afinidade por substrato e magnitude de produção de metano, as *archaea* metanogênicas são divididas em dois grupos principais: um que forma metano a partir de ácido acético ou do metanol, bactérias acetoclásticas, conforme Equação 8, e o segundo que produz metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono, bactérias hidrogenotróficas, Equação 9.

As *Archaea* metanogênicas são anaeróbias obrigatórias, redutoras, e vivem em ambientes com potenciais de oxi-redução na ordem de -300 mV (Sowers, 1995 *apud* Vazoleer et al., 1999).

Para um bom desempenho dos reatores anaeróbios é imprescindível que os compostos sejam convertidos em precursores imediatos de metano, ou seja, acetato e hidrogênio. Não

havendo essa conversão, tampouco haverá metanogênese, ocorrendo o acúmulo dos produtos da fase de hidrólise e fermentação no reator.

Analisando termodinamicamente a acetogênese percebe-se que se trata de um processo desfavorável, conforme Tabela 02, isto é, não ocorre espontaneamente no sentido da formação de acetato e H₂, portanto, é necessária a remoção de gás hidrogênio do meio, o que ocorre na metanogênese ou na redução de sulfatos. Esta remoção faz com que a pressão parcial do H₂ seja baixa (10⁻⁴ atm para a conversão de propionato e 10⁻³ atm para butirato) deslocando, assim, o equilíbrio da reação no sentido da formação desses produtos. As bactérias desnitrificantes também podem tornar favorável esta etapa (Chernicharo, 1997; Campos, 1999).

TABELA 02: Comparação energética de algumas reações comuns no processo de degradação anaeróbia

Etapa	Reação	ΔGo (kJ)	Equação
Acidogênese	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2CO_2 + 2H^+ + 4H_2$	-206	2
	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COO^- + 2H_2O + 2H^+$	-358	3
	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COO^- + 2CO_2 + H^+ + 2H_2$	-255	4
Acetogênese	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + HCO_3^- + 3H_2$	+76,1	5
	$CH_3CH_2COO^- + 2HCO_3^- \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 3HCOO^-$	+72,2	6
	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$	+48,1	7
Metanogênese	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow HCO_3^- + CH_4$	-31,0	8
	$H_2 + \frac{1}{4} HCO_3^- + \frac{1}{4} H^+ \rightarrow \frac{1}{4} CH_4 + \frac{1}{4} H_2O$	-33,9	9
	$HCOO^- + \frac{1}{4} H_2O + \frac{1}{4} H^+ \rightarrow \frac{1}{4} CH_4 + \frac{3}{4} HCO_3^-$	-32,6	10
Sulfetogênese	$SO_4^{2-} + 4H_2 + H^+ \rightarrow 2HCO_3^- + H_2S$	-151,9	11
	$SO_4^{2-} + CH_3COO^- + H^+ \rightarrow 2HCO_3^- + H_2S$	-59,9	12

Fonte: Aquino & Chernicharo, 2005 (adaptado)

Além das fases descritas, o processo de digestão anaeróbia pode incluir, ainda, uma outra fase, dependendo da composição química do esgoto a ser tratado. Despejos que contenham compostos de enxofre são submetidos à fase de sulfetogênese.

A produção de sulfeto é o processo de redução, de principalmente, sulfato e sulfito que são utilizados como receptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos. Durante este processo, sulfato e sulfito são reduzidos a sulfeto, através da ação de bactérias anaeróbias, denominadas bactérias redutoras de sulfato. Essas bactérias formam parte de um grupo versátil de microrganismos, capazes de utilizar vários tipos de substrato, incluindo ácidos graxos voláteis, diversos ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicérol, açúcares e aminoácidos (Chernicharo,1997).

Por tolerarem temperaturas na faixa de -5 a 75° C e valores de pH variando entre 5 e 9,5, as bactérias redutoras de sulfato, apresentam considerável adaptação às mais variadas condições ambientais anaeróbias. A necessidade de um baixo potencial de oxi-redução restringe sua atividade a ambientes redutores. Estas bactérias causam alterações físicas e químicas do meio, como: formação de sulfeto, que por reduzirem o potencial de oxi-redução permitem a sobrevivência apenas de microrganismos anaeróbios; liberação de substância tóxica (gás H₂S); alteração do pH do sistema, alcalinização do meio; remoção de carga orgânica e remoção de H₂ (Rizzo & Leite, 2004).

3.4.1 Reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*)

A grande contribuição da digestão anaeróbia no tratamento de esgotos, deve-se ao desenvolvimento do reator UASB (reator anaeróbio de fluxo ascendente de manta de lodo). O reator UASB é uma alternativa tecnológica de baixo custo para o tratamento de esgoto sanitário, proporcionando remoção de matéria orgânica em curto período de tempo. No Brasil, esse reator tem grande aplicabilidade devido às condições climáticas favoráveis.

A principal característica da configuração do reator UASB é o separador trifásico que promove a divisão do reator em uma parte inferior, zona de digestão, e uma parte superior, zona de sedimentação. O esgoto entra com fluxo ascendente no reator, através de um leito de lodo denso e de elevada atividade biológica. Um dispositivo de separação de gases e sólidos, localizado abaixo do decantador, garante as boas condições para a sedimentação das partículas que se desgarram da manta de lodo, permitindo que estas retornem à câmara de digestão, ao invés de serem arrastadas no efluente para fora do sistema (Chernicharo, 1997).

Dentre as vantagens do reator UASB, além da produção de biogás e eficiente remoção de DBO (70-79%), está também a baixa produção de lodo. Enquanto em sistemas aeróbios a fração de material anabolizado é de 67%, sendo catabolizados apenas 33%, em reatores anaeróbios 3% do material orgânico é anabolizado e 97% é catabolizado. (Van Haandel & Lettinga, 1994).

Características indesejáveis do efluente anaeróbio, quando o destino é o lançamento em corpos d'água, são a presença de nutrientes e de DQO remanescente, por causarem a eutrofização. Entretanto, esse efluente, por ser rico em nutrientes, pode ser utilizado na agricultura promovendo a fertilização do solo. Porém, se faz necessário que a qualidade sanitária desse efluente seja aquela exigida pela legislação.

3.5 CICLO DO NITROGÊNIO

O nitrogênio é o quarto elemento mais abundante nos seres vivos, sendo precedido apenas pelo carbono, o oxigênio e o hidrogênio. É constituinte essencial de aminoácidos, bases nitrogenadas, ácidos nucléicos, hormônios e clorofila, entre outras moléculas (Braga et al., 2002).

No meio aquático, o nitrogênio se apresenta geralmente na forma de amônia (NH_4^+), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), óxido nitroso (N_2O) e nitrogênio orgânico na forma de aminoácidos, peptídeos, purinas e aminas (Sousa & Foresti, 1999).

O ciclo do nitrogênio pode ser dividido em quatro etapas distintas: fixação do nitrogênio atmosférico, amonificação, nitrificação e desnitrificação.

3.5.1 Fixação de Nitrogênio

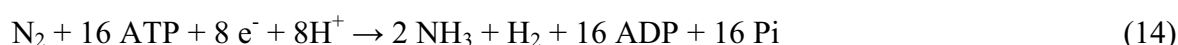
Cerca de 78% da constituição gasosa da atmosfera é formada por nitrogênio molecular (N_2). Os átomos nesta molécula encontram-se unidos através de ligação tripla curta ($\text{N}\equiv\text{N}$), com comprimento de 1,09 Å. Essa ligação é muito estável, portanto, a energia de dissociação é alta ($945,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), por esse motivo para que o N_2 possa ser convertido a uma forma assimilável pelos seres vivos, é necessário o fornecimento de temperatura e pressão muito elevadas, através da fixação industrial ou na presença de um sistema enzimático apropriado que constitui a fixação biológica (Lee, 2001).

A fixação industrial do N_2 , chamada de processo Haber-Bosch, utiliza temperaturas entre 400 e 600° C e pressões entre 100 e 200 atm, sendo dispendiosa do ponto de vista energético. Reação:



Dos 140 a 700 mg.m⁻².ano⁻¹ de N₂ fixados pela biosfera, somente 35 mg.m⁻².ano⁻¹ são fixados por processos biológicos que ocorrem graças a uma enzima, denominada nitrogenase (Odum, 1994; Braga et al., 2002).

A fixação biológica de nitrogênio também é energeticamente dispendiosa para o organismo que a realiza. No entanto, o sistema enzimático permite que a reação ocorra à temperatura ambiente e na pressão atmosférica, conforme Equação 14.



onde: Pi → fosfato inorgânico

Os organismos fixadores de nitrogênio podem ser unicelulares, de vida livre (Tabela 03) ou agrupar-se (Tabela 04).

Entre os organismos de vida livre encontram-se bactérias autotróficas e heterotróficas, as quais distinguem-se quanto à eficiência do processo de fixação. Destacam-se as cianobactérias ou cianofíceas dos gêneros: *Gloeotheca*, *Oscillatoria*, *Plectonema*, *Anabaena*, *Nostoc* que realizam fotossíntese oxigênica com liberação de O₂ e a bactéria *Klebsiella pneumoniae* (Branco, 1986).

TABELA 03: Exemplos de organismos de vida livre fixadores de nitrogênio

Bactérias Autotróficas	Bactérias Heterotróficas
- <i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	- <i>Clostridium pasteurianum</i>
- <i>Rhodospirillum rubrum</i>	- <i>Klebsiella pneumoniae</i>
Cianobactérias	- <i>Azotobacter vinelandii</i>
- <i>Gloeotheca</i> , <i>Oscillatoria</i> , <i>Plectonema</i> , <i>Anabaena</i> , <i>Nostoc</i>	

Fonte: Smith & Gallon, 1983 *apud* Branco, 1986 (adaptado).

TABELA 04: Exemplos de organismos fixadores de nitrogênio que formam associações

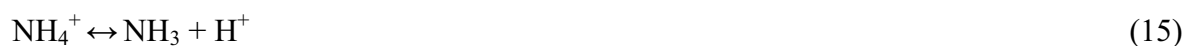
Procarionte Fixador		Eucarionte Associado
Família	Rhizobiaceae	Leguminosas
Azorhizobium,		Papilionoideae, Caesalpinioideae, Mimosoideae e
Bradyrhizobium, Rhizobium		Parasponia (Ulmaceae)
Actinomycetales		Plantas Actinorrizas
<i>Frankia</i>		<i>Elaeagnus, Myrica, Alnus, Casuarina</i>
Grupo Cianobactérias		Angiospermas (<i>Gunnera</i>), Gimnospermas (<i>Macrozamia</i>),
<i>Anabaena, Nostoc</i>		Pteridófitas (<i>Azolla</i>), Briófitas (<i>Sphagnum</i>), Diatomáceas
		(<i>Rhizosolenia</i>), Fungos (liquens) e esponjas
		(<i>Siphonochalina</i>)
<i>Azospirillum</i>	<i>Beijerinckia</i>	Gramíneas
<i>Bacillus Azotobacter</i>		

Fonte: Smith & Gallon, 1983, *apud* Branco, 1986 (adaptado).

3.5.2 Amonificação

O processo enzimático de transformação do N-orgânico em N-amoniacal é chamado de amonificação e pode ocorrer nas redes coletoras de esgoto, em sistemas com tratamento primário, ou em reatores anaeróbios, nos quais compostos nitrogenados presentes no esgoto são convertidos a NH_3 e NH_4^+ (Barnes & Bliss, 1983).

O processo de amonificação depende da parcela de N-orgânico presente nas águas residuárias. Metcalf & Eddy (2003), afirmam que quando se trata de esgotos sanitários, a amonificação é a etapa limitante do processo de nitrificação. Na água residuária, a uréia é a principal fonte de N-orgânico e sua transformação, para N-amoniacal, é efetuada pela enzima urease. O N-amoniacal ($\text{N-NH}_3 + \text{N-NH}_4^+$) produzido poderá ser metabolizado por microrganismos heterotróficos ou oxidado por autótrofos e se mantém em equilíbrio em função do pH do meio, de acordo com a Equação 15.



Barnes & Bliss (1983) apresentam a Equação (16) que descreve a porcentagem de íon amônio (NH_4^+) presente no meio em função do pH e da temperatura.

$$\% \text{NH}_4^+ = \frac{100}{1 + K_a / [\text{H}^+]} \quad (16)$$

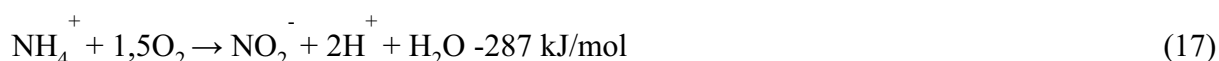
K_a : constante de ionização = $5,68 \times 10^{-10}$ (25°C).

3.5.3 Nitrificação

Amônio, a forma reduzida de nitrogênio, é oxidado a nitrato por bactérias autotróficas nitrificantes, via nitrito, no processo conhecido como nitrificação. Somente uma pequena proporção de nitrogênio amoniacal é assimilada pela biomassa heterotrófica durante o tratamento de efluentes e o remanescente é oxidado por bactérias quimioautotróficas, que são bactérias de crescimento muito lento.

A oxidação microbiana do íon amônio ocorre em dois estágios, envolvendo diferentes bactérias nitrificantes quimioautotróficas, que utilizam amônio e nitrito como fonte de energia e oxigênio como acceptor final de elétrons, amônio como fonte de nitrogênio e carbonato como fonte de carbono (Barnes & Bliss, 1983; Cervantes-Carrillo et al., 2000).

O primeiro estágio do processo é a oxidação do íon amônio a nitrito:



Esta reação é geralmente catalisada por bactérias de gênero *Nitrosomonas* em especial por duas espécies, *N. europaea* e *N. monocella*. Bactérias de outros gêneros também participam do processo, como *Nitrospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrosocytis* e *Nitrosogloea*. O íon hidrogênio liberado na oxidação do amônio a nitrito causa queda no pH do efluente, o que pode ser um problema em sistemas fechados, ou com longo tempo de retenção, pois a redução do pH poderá inibir ou mesmo parar a nitrificação (Barnes & Bliss, 1983; Verstraete & Philips, 1998; Metcalf & Eddy, 2003).

Em um segundo estágio, nitrito é oxidado a nitrato:



O gênero *Nitrobacter* participa dessa etapa e *Nitrocystis*, *Nitrococcus* e *Nitrospira* também têm sido citados (Barnes & Bliss, 1983).

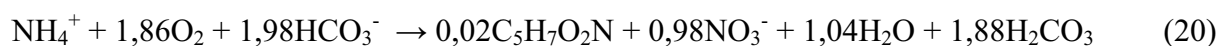
Esta reação precisa de um potencial redox de +430 mV. Desta forma, o rendimento celular é aproximadamente de 0,08 g células/g N-NH₄⁺ para as oxidantes de amônio e 0,05 g células/g N-NO₂⁻ para as oxidantes de nitrito (Barnes & Bliss, 1983).

A reação global para o processo é:



Essa reação requer o fornecimento de alta quantidade de oxigênio, em torno de 4,6g O₂ para cada 1g N-NH₄ oxidado (Van Haandel & Marais, 1999; Metcalf & Eddy, 2003).

Em termos de crescimento celular, a equação global para a nitrificação é:



A partir da equação final, é possível calcular o fator de conversão do substrato a células, para todo o conjunto de microrganismos participantes da conversão, ou seja, [(113 x 0,02) / (1x14)] = 0,16 gSSV/gN-NH₄⁺.

Outra observação é que as duas etapas geram H⁺, ou seja, apresentam tendência a consumir alcalinidade (alcalinidade de 7,14 mgCaCO₃/mgN-NH₄), ocorrendo queda do pH, o que pode limitar a velocidade do processo. O consumo de alcalinidade, expresso em bicarbonato (HCO₃⁻), corresponde a 8,64 mg HCO₃⁻ por mg N-NH₄⁺.

Por apresentarem baixa taxa de crescimento, o uso de meio suporte tem se mostrado mecanismo eficiente no melhoramento da capacidade nitrificante dos sistemas. Sousa et al. (2006), operando dois sistemas de lodos ativados, um com biomassa dispersa e outro com biomassa aderida (utilizando PET como material suporte correspondendo a 3,6% do volume deste reator), sob as mesmas condições operacionais e tratando esgoto bruto, obtiveram eficiência de nitrificação no reator de biomassa aderida 70% maior que no reator de biomassa dispersa.

A temperatura ótima para o crescimento das bactérias nitrificantes varia entre 28 e 36°C, esperando-se pouco ou escasso crescimento abaixo de 4°C (Barnes & Bliss, 1983).

Os valores de pH ótimo para a nitrificação são próximos de 7,5. O pH tem acentuado efeito inibitório para *Nitrobacter*, e governa a dissociação do íon amônio.

Hunik et al. (1993) determinaram a cinética de *Nitrobacter agilis* sob concentrações extremas de substrato (NO_2^-) e produto (NO_3^-) para vários valores de pH. Os parâmetros de afinidade pelo substrato e inibição pelo produto, combinados com efeitos do pH, foram derivadas da equação de Michaelis-Menten de cinética enzimática. A constante de afinidade pelo substrato (K_s) apresentou diminuição em função do pH num intervalo de 8,5 a 6,5 (de 1,11 a 0,29 mg NO_2^-), mostrando que a atividade de *N. agilis* decresce com o pH. Esse efeito é realçado pela concentração elevada de NO_2^- que inibe as bactérias *Nitrobacter* e *Nitrosomonas*.

A concentração crítica de OD é a concentração mínima no líquido para que não ocorra anaerobiose ou anóxia no interior do reator. Essa concentração depende da velocidade de consumo de oxigênio e da quantidade de biomassa no interior do reator. No caso de lodos ativados, o consumo de oxigênio ocorre, principalmente, dentro do floco e a concentração de OD diminui do exterior para o centro do floco. Não há inibição aparente da nitrificação se a concentração de oxigênio dissolvido, no meio líquido, for mantida acima de 1,5 mg.L⁻¹ (van Haandel & Marais, 1994).

Rittmann et al. (1994) reportaram que apesar de haver competição entre bactérias autotróficas e heterotróficas, também existem interações benéficas a ambas: as bactérias heterotróficas produzem compostos orgânicos que estimulam as autótrofas e biodegradam compostos orgânicos inibitórios para as autótrofas. As bactérias autótrofas produzem e liberam produtos solúveis, que aumentam o fornecimento de substrato às heterótrofas.

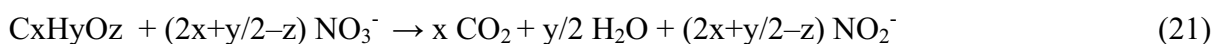
No entanto, em alguns processos, tais como SHARON, os quais serão descritos adiante, ocorre nitrificação parcial até nitrito e desnitrificação de nitrito para nitrogênio gasoso, o que implica em altas concentrações de nitrito no meio. Nestes casos, precauções especiais devem ser tomadas devido ao risco de perdas de nitrito para o ambiente via efluente, pois, devido à toxicidade, pode trazer prejuízos para as plantas, fauna aquática, microrganismos nitrificantes e até mesmo para saúde humana (Verstraete & Philips, 1998).

3.5.4 Desnitrificação

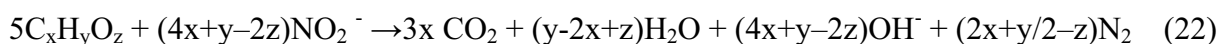
Desnitrificação é um processo biológico aplicado para remover NO_3^- ou NO_2^- de efluentes pela redução a N_2 . Várias bactérias heterotróficas são hábeis em desnitrificar efluentes em condições anóxicas (*Pseudomonas*, *Paraccocus*, *Alcaligenes*, *Thiobacillus* e *Bacillus*). Este processo ocorre na presença de uma fonte de carbono que funciona como doador de elétrons, enquanto NO_3^- age como acceptor de elétrons na cadeia respiratória (Barnes & Bliss, 1983; van Haandel & Marais; 1994; Sánchez et al., 2000; Metcalf & Eddy, 2003).

As etapas metabólicas da redução do nitrato, de acordo com Drtil et al. (1995), podem ser descritas por:

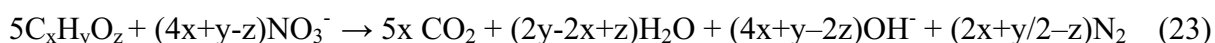
1ª Etapa do catabolismo bacteriano:



2ª Etapa do catabolismo bacteriano:

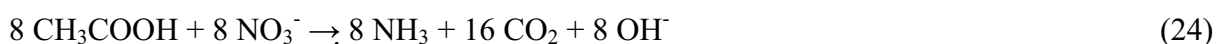


Equação geral do catabolismo bacteriano (Energia):



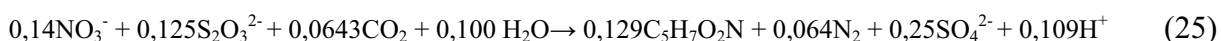
É possível que a rota de redução do nitrato seja determinada pelo tipo de fonte redutora. As bactérias fermentativas associadas a lodo metanogênico transformam parte do

nitrito em amônio (Equação 24) se estão presentes substratos facilmente fermentáveis, é a chamada redução desassimilatória. Na presença de substratos não fermentáveis (por exemplo, álcoois e ácidos graxos), a desnitrificação é a via respiratória principal (Abreu, 1994; Cervantes-Carrillo et al., 2000).



Quando o efluente a ser tratado apresenta altas concentrações de nitrogênio amoniacal e baixas concentrações de compostos orgânicos biodegradáveis, uma fonte suplementar de carbono é necessária para propiciar a desnitrificação. Metanol é comprovadamente uma excelente fonte de carbono. No entanto, detergentes não iônicos, compostos aromáticos e sintéticos e solventes clorados também podem ser usados como substrato pelas bactérias desnitrificantes (Sánchez et al., 2000).

Outro exemplo de fonte de energia para desnitrificação foi estudado por Matsui & Yamamoto (1986). Operando um leito fluidizado, eles utilizaram o tiosulfato como doador de elétrons, e comprovaram que trata-se de um processo biológico estável. A relação estequiométrica foi estabelecida da seguinte forma:



A relação C/N mostra-se como fator limitante para esse processo. Çeçen & Gonenc (1992) quando utilizaram melaço como fonte de carbono, concluíram que a maior taxa de desnitrificação acontece quando a relação C/N é maior ou igual a 5. Chui et al. (2000) também conseguiram desnitrificação máxima com relação C/N maior ou igual a 5, tratando efluente industrial utilizando filtro submerso.

Segundo Iliés & Mavinic (2001), a temperatura também afeta esse processo. Estes autores investigaram a capacidade de remoção de nitrogênio de um sistema Bardenpho, para tratar líquidos percolados de aterros contendo acima de $2200 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$, sob progressivo decréscimo da temperatura ambiente (de 20°C para 10°C), ao longo de 311 dias. Durante 260

dias, a 20°C, o sistema manteve-se estável, gerando efluente livre de amônia e com baixa concentração de NO_x^- . Quando a temperatura foi diminuída para 17°C, a concentração de NO_x^- do sistema aumentou enquanto a concentração de amônia no efluente permaneceu zero, evidenciando inibição apenas da etapa de desnitrificação. O processo de nitrificação pareceu não ser afetado pela diminuição da temperatura até 14°C. Entretanto, quando a temperatura alcançou 10°C, o percentual de remoção de amônia passou de 100% para menos de 50% e a remoção de nitrogênio por desnitrificação diminuiu para menos de 5% do seu potencial, resultando num progressivo acúmulo de NO_x^- no efluente. Mesmo elevando novamente a temperatura, não houve qualquer sinal de recuperação da nitrificação ou desnitrificação.

Na prática, um processo ótimo de desnitrificação tem velocidade de redução de nitrito maior que a velocidade de redução de nitrato, não sendo comum acúmulo de nitrito durante a desnitrificação. Fatores que podem induzir o acúmulo de nitrito são alta concentração de amônia livre, baixo pH, baixa concentração de oxigênio dissolvido, baixa temperatura e aumento da carga volumétrica (Verstraete & Philips, 1998).

3.5.5 Novos Processos de Remoção Biológica de Nitrogênio

A nitrificação heterotrófica e desnitrificação aeróbia têm sido amplamente estudadas pela sua participação no ciclo do nitrogênio e pela possibilidade de sua aplicação no tratamento de águas residuárias. *Thiosphaera pantotropha* é um exemplo de bactéria que possui capacidade de realizar nitrificação heterotrófica e desnitrificação aeróbia. *Alcaligenes faecalis* também se mostrou capaz de nitrificar e desnitrificar sob condições aeróbias. Estes microrganismos podem oxidar amônia via NO_2^- para NO_3^- , e também reduzir o NO_2^- para nitrogênio gasoso (Matsuzaka et al., 2003).

3.5.5.1 Desnitrificação Aeróbia (Processo SHARON - Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite)

Esse processo se baseia no curto-circuito na desnitrificação. Nele a economia de energia varia de 25 a 40% pela conversão de amônio apenas para nitrito, não sendo necessária, a nitrificação completa (conversão para nitrato) (Verstraete & Philips, 1998; Cervantes-Carrillo, 2000; Shrimali & Singh, 2001).

A compreensão do metabolismo dessas bactérias têm possibilitado o desenvolvimento de novos sistemas, frente às estações convencionais que utilizam a combinação de nitrificação e desnitrificação em duas fases separadas.

A remoção de nitrogênio via nitrito pode ser realizada pela inibição de *Nitrobacter* (através de concentrações baixas de OD) e favorecimento do crescimento de *Nitrosomonas*.

Münch et al. (1995), operando um sistema de nitrificação e desnitrificação simultâneo em batelada com tempo de detenção hidráulica de 18h, mantendo OD máxima de 2,81 mg.L⁻¹; obtiveram eficiência de remoção de DQO na faixa de 86 – 94% e remoção de nitrogênio de aproximadamente 90%.

O desempenho de um biofiltro aerado submerso de fluxo ascendente tratando águas residuárias sintéticas foi estudado por Chui et al. (2000). O reator foi operado sem recirculação, mas foi observado o processo de desnitrificação em zonas de menor concentração de OD. Os resultados do estudo indicaram que o filtro apresentou remoção de nitrogênio de 60% e 86% quando operado com TDH de 9 e 24 h, respectivamente. A remoção de DQO foi, em média, 90%.

3.5.5.2 Anammox

É possível obter N_2 , a partir de nitrito e amônio, sob condições anaeróbias. Baseado nesta observação criou-se o processo chamado ANAMMOX (sigla, em inglês, de oxidação anaeróbia de amônio). Este processo biológico é do tipo litoautotrófico, pouco tolerante a presença de matéria orgânica. Este processo tem sido aplicado ao tratamento de águas residuais com alta concentração de nitrogênio e baixa concentração de matéria orgânica (Verstraete & Philips, 1998).

Uma das hipóteses que explicam esse fenômeno é que a alimentação de duas fontes de elétrons distintas, amônio e acetato orgânico, permitem duas vias redutoras diferentes, a ANAMMOX e a desnitrificação (Figura 01), ambas levando à formação de N_2 . Como o amônio é a forma nitrogenada mais abundante nas águas residuais, a adição de nitrato ao afluente de reator permitiria a eliminação de amônio e matéria orgânica pelo acoplamento dos processos antes mencionados (Verstraete & Philips, 1998; Cervantes-Carrillo, 2000; Shrimali & Singh, 2001).

Em teoria, já se sabia que amônio poderia ser usado como um doador inorgânico de elétrons para a desnitrificação conforme a equação a seguir:

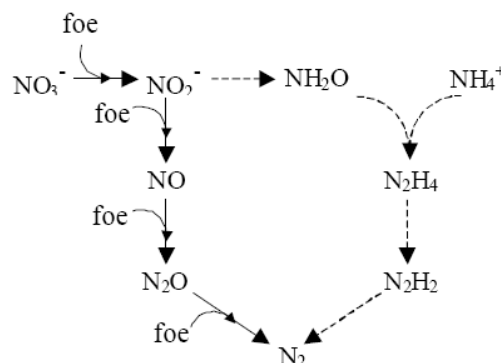
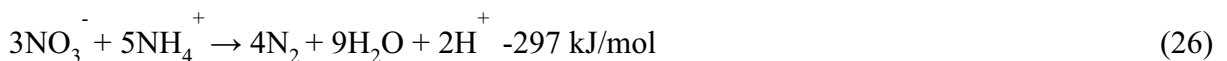


FIGURA 01: Processo de desnitrificação e ANAMMOX para a eliminação de nitrogênio. Onde: foe , fonte orgânica de elétrons. Fonte: Cervantes-Carrillo, 2000.

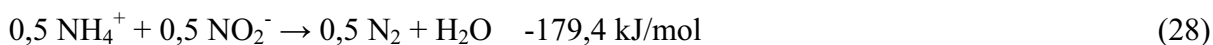
Ainda há outro processo semelhante a este, denominado OLAND (*oxygen limited autothrophic nitrification denitrification*). A chave desse processo é fornecer oxigênio em concentração que leve o nitrogênio até nitrito. Então, com baixa concentração de receptores de elétrons, as bactérias consomem o próprio nitrito para oxidar a amônia restante.

As reações envolvidas nesse sistema de tratamento são:

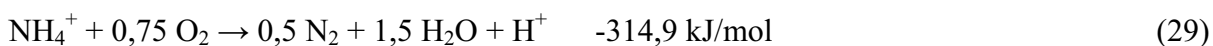
Oxidação de amônio em nitrito:



Amônio como doador de elétrons para a redução do nitrito:



Reação Global:



De acordo com Verstraete & Philips (1998), é possível economizar aproximadamente 62% de oxigênio com uso do processo OLAND em relação aos sistemas convencionais, sem gastos com alcalinização do sistema.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 LOCALIZAÇÃO

O experimento foi realizado em escala piloto no período de outubro de 2005 a junho de 2006, numa área pertencente à Companhia de Água e Esgotos da Paraíba (CAGEPA), onde está localizada a Estação de Tratamento Biológico de Esgotos (EXTRABES) e o laboratório do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB), localizada no bairro do Tambor, na cidade de Campina Grande-PB (latitude sul 7°13'11'', longitude oeste 35°52'31'' e 550m de altitude).

O sistema de tratamento foi constituído de duas unidades: a primeira, um filtro aerado submerso para nitrificação e a segunda um reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*). Estas unidades eram operadas de acordo com as características descritas nas Tabelas 06, 07, 08 e 09.

4.2 CARACTERÍSTICAS DOS REATORES BIOLÓGICOS E DE SUAS OPERAÇÕES

4.2.1 Filtro Aerado Submerso para Nitrificação

O filtro aerado submerso para a nitrificação era alimentado de forma contínua com esgoto doméstico bruto, captado através de uma bomba submersa instalada dentro do poço de visita do interceptor da CAGEPA e lançado em uma caixa de cimento amianto elevada (4m) com capacidade de 1000L. A caixa era dotada de uma bóia controladora de nível e tinha a função de reservatório distribuidor.

Por gravidade, o esgoto era conduzido até o tanque de alimentação deste sistema e então, era introduzido no filtro aerado submerso através de uma bomba de pulso modelo DL–PKL. O ar, utilizado no sistema, era fornecido por bombas do tipo usado em aquário e distribuído uniformemente na base do filtro através do uso de difusores.

O sistema também dispunha de um decantador secundário, construído em PVC, de forma cilíndrica, com diâmetro de 0,10 m e altura de 0,50 m, perfazendo uma área superficial de 0,004 m².

O efluente deste filtro era então coletado e introduzido com auxílio de bomba peristáltica no reator UASB.

A Tabela 05 apresenta as características operacionais do filtro aerado submerso para nitrificação.

TABELA 05: Características físicas e operacionais do Filtro Aerado Submerso para Nitrificação

Características Físicas e Operacionais	
Forma de Operação	Contínua
Tempo de Detenção Hidráulica – TDH (dia)	0,96
Tempo de Retenção Celular – TRC (dia)	15
Vazão afluente (mL.min ⁻¹)	17
Volume total do filtro (L)	35
Volume útil do filtro (L)	33,6
Volume de Lodo (L)	10
Tempo de Operação do Filtro (meses)	8
Concentração de oxigênio dissolvido (mgO ₂ .L ⁻¹)	4,0 – 6,0
Substrato	Esgoto doméstico bruto

Houve extrapolação no fornecimento de oxigênio ao sistema devido a fatores externos inibitórios para a atividade das bactérias nitrificantes. Acredita-se que algo alterou a composição química típica do esgoto bruto da cidade de Campina Grande, ocasionando a lise ou inativação da atividade metabólica dos microrganismos.

Foram utilizadas garrafas PET (polietileno tereftalato) como material suporte do filtro aerado submerso. Esse material recebeu cinco cortes transversais formando anéis. Para a

determinação da área superficial específica foram realizadas medições, efetuadas pela diferença do deslocamento de líquido, utilizando-se um recipiente de 30 L. Após a realização dos ensaios, obteve-se um índice médio de vazio de 96%. Este material suporte foi adicionado a fim de aumentar a eficiência do processo de nitrificação.

A biomassa produzida no reator manteve-se numa concentração de sólidos suspensos voláteis de $1,7 \text{ g SSV.L}^{-1}$, desta forma, a relação alimento e microrganismo permaneceu na média de $0,30 \text{ gDQO/gSSV.dia}^{-1}$.

Não será analisada com maior profundidade a eficiência apresentada por esse sistema, por não estar incluído nos objetivos deste trabalho.

A Figura 02 mostra a representação esquemática e a foto do filtro aerado para nitrificação utilizado neste experimento.

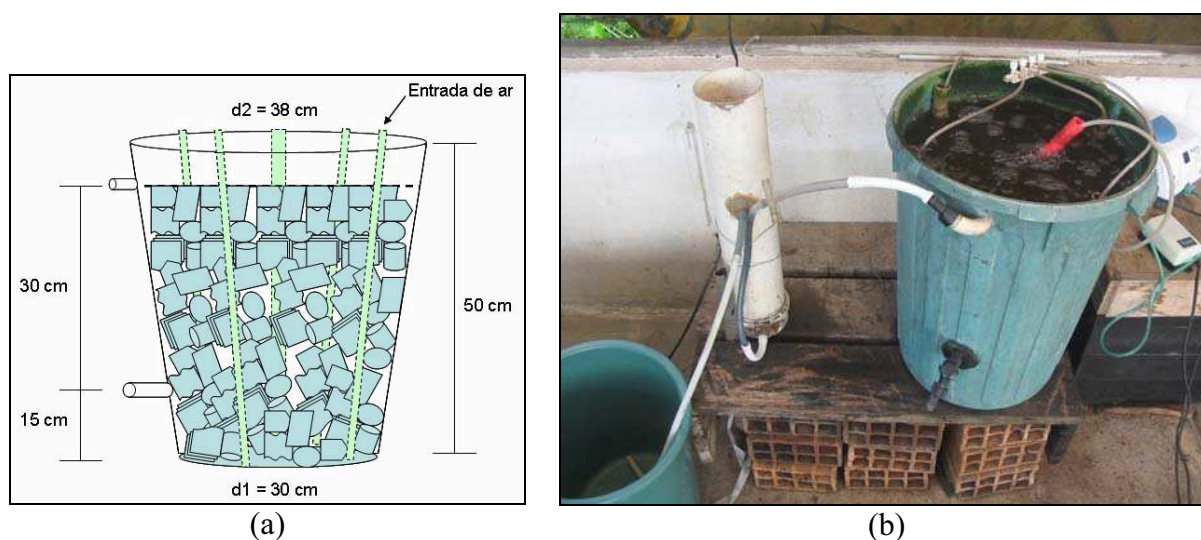


FIGURA 02: Esquema do dimensionamento (a) e foto (b) do filtro aerado submerso para nitrificação

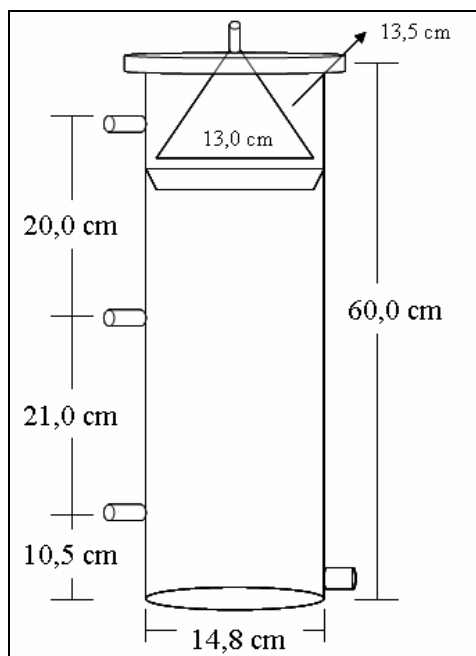
O experimento foi realizado em três fases, com modificações no tempo de detenção hidráulica (TDH), bem como, a natureza do sistema (batelada ou contínua) substrato do reator UASB, características essas que serão detalhadas a seguir.

4.2.2 Reator anaeróbio de fluxo ascendente de manta de lodo – UASB

O reator UASB foi construído de material acrílico com 14,8 cm de diâmetro e 60 cm de altura, perfazendo um volume total de 7,8L. Estava acomodado numa estrutura de madeira conforme Figura 03 (b).

Durante todo o período experimental foi operado com TDH e substratos distintos em cada uma das três fases que compuseram o experimento. A cada nova fase do experimento, o reator foi inoculado com 30% de lodo anaeróbio advindo de um outro reator tipo UASB que tratava esgoto doméstico bruto. Por ser de acrílico transparente, o reator UASB era coberto com uma lona escura a fim de se evitar a proliferação de algas em seu interior.

A Figura 3 (a) mostra a representação esquemática do reator UASB e foto (b) utilizado neste experimento.



(a)



(b)

FIGURA 03: Representação esquemática (a) e foto (b) do reator UASB

4.2.2.1 Descrição das fases de operação

Primeira Fase

Esta fase ocorreu durante um período de monitoramento de quatro meses. O substrato utilizado era uma mistura de esgoto bruto e efluente do reator de nitrificação, nas proporções de $\frac{1}{4}$ do volume afluente de esgoto bruto e $\frac{3}{4}$ do volume de efluente nitrificado. O acréscimo de esgoto bruto era realizado para fornecer uma fonte de carbono externa para favorecer o processo de desnitrificação.

Análises semanais eram realizadas no afluente e no efluente do reator, totalizando quinze determinações. A Tabela 06 apresenta as características físicas e operacionais do reator UASB na primeira fase.

Foram inoculados 2,5 litros de lodo anaeróbio, correspondendo a aproximadamente 30% do volume do reator. A concentração de sólidos suspensos totais foi de 98 g.L^{-1} e de sólidos suspensos voláteis de 56 g.L^{-1} . Esta última fração, correspondeu portanto, a 43% da concentração de sólidos suspensos totais.

TABELA 06: Características físicas e operacionais do reator UASB na primeira fase do experimento

Características Físicas e Operacionais	
Forma de Operação	Contínua
Tempo de Detenção Hidráulica – TDH (h)	8,0
Vazão afluente (L.h^{-1})	0,975
Tempo de Operação	4 meses
Substrato	Esgoto bruto e efluente nitrificado

Segunda Fase

Na segunda fase o reator UASB foi monitorado por um período de 20 dias e funcionou em dois ciclos diários, operados em batelada. Durante 18 horas do dia o reator operava no processo de metanização de esgoto bruto doméstico. Logo em seguida, durante as 6 horas restantes do dia, iniciava-se um segundo ciclo, no qual o reator era descarregado até a altura

da manta de lodo e em seguida alimentado com efluente proveniente do reator de nitrificação. Durante essa fase, não houve adição de fonte externa de carbono, foi utilizada a matéria orgânica remanescente do processo de digestão anaeróbia e o próprio lodo do reator UASB. A Tabela 07 apresenta as características físicas e operacionais do reator UASB na segunda fase.

Análises diárias foram realizadas, resultando num total de 13 determinações.

Foram inoculados 2,5 litros de lodo anaeróbio. A concentração de sólidos suspensos totais foi de 11g.L^{-1} e de sólidos suspensos voláteis de 7g.L^{-1} , esta última fração, correspondeu portanto, a 36% da concentração de sólidos suspensos totais.

A determinação de sólidos nesta fase foi realizada através da mistura do lodo com o esgoto bruto correspondendo ao volume total do reator (7,8L). Realizou-se essa mistura a fim de minimizar a imprecisão do método de coleta da amostra para a determinação de sólidos do lodo.

Os resultados obtidos na primeira fase, que se encontram detalhados no Capítulo 5, exigiram a avaliação do comportamento da concentração de sólidos no lodo e o processo de desnitrificação, agora, sem adição externa de carbono.

Foi realizado em dois ciclos objetivando a produção de lodo no primeiro, através do processo de metanização e o segundo, para observar se haveria consumo deste na desnitrificação. Portanto, o objetivo principal era averiguar qual seria a fonte de carbono utilizada pelas bactérias para a realização do processo de desnitrificação, o que explica o curto tempo de operação do reator.

TABELA 07: Características físicas e operacionais do reator UASB na segunda fase do experimento

Características Físicas e Operacionais		
	Primeiro Ciclo	Segundo Ciclo
Forma de operação	Batelada	Batelada
Tempo de Detenção Hidráulica – TDH (h)	6,0	6,0
Vazão afluyente (L.h^{-1})	1,3	1,3
Tempo de duração do ciclo	$\frac{3}{4}$ dia	$\frac{1}{4}$ dia
Tempo de operação (dias)	20	20
Substrato	Esgoto bruto	Efluente nitrificado

Terceira Fase

Durante esta fase o reator também foi operado em ciclos. No primeiro ciclo, o reator UASB era alimentado com esgoto bruto e TDH de 6 horas; durante 18 horas ($\frac{3}{4}$ do dia) e no segundo ciclo, o substrato utilizado era o efluente do reator de nitrificação que por problemas operacionais, passou a produzir efluente pouco nitrificado, precisando ser adicionado nitrato de potássio (KNO_3) a fim de se manter a concentração de N-NO_3^- na faixa de $20 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$. Durante essa fase não houve adição de fonte externa de carbono. A Tabela 08 apresenta as características físicas e operacionais do reator UASB na terceira fase.

As análises realizadas foram diárias totalizando 20 determinações.

Foram inoculados 2,5 litros de lodo anaeróbio. A concentração de sólidos suspensos totais foi de $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e de sólidos suspensos voláteis de $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, esta última fração, correspondendo portanto, a 87% da concentração de sólidos suspensos totais.

A determinação de sólidos nesta fase foi também realizada através da mistura do lodo com o esgoto bruto correspondendo ao volume total do reator.

Diante dos resultados obtidos na segunda fase, que se encontram detalhados no Capítulo 5, objetivou-se, nesta, avaliar o efeito do TDH no processo de desnitrificação e, mais uma vez, analisar as concentrações de sólidos no lodo. Também foi investigada a eficiência do reator UASB no processo de metanização, visto que a diferença brusca do potencial redox, ocasionada pela mudança de substrato poderia inibir este processo.

TABELA 08: Características físicas e operacionais do reator UASB na terceira fase experimento

Características Físicas e Operacionais		
	Primeiro Ciclo	Segundo Ciclo
Forma de operação	Contínua	Contínua
Tempo de Detenção Hidráulico – TDH (h)	6,0	3,0
Vazão afluyente ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)	1,3	2,6
Tempo de duração do ciclo	$\frac{3}{4}$ dia	$\frac{1}{4}$ dia
Tempo de operação (dias)	20	20
Substrato	Esgoto bruto	Efluente nitrificado + KNO_3

Balço de massa do material orgânico

A compreensão sobre balanço de massa é definida pelas variações que ocorrem durante as reações em um determinado reator. Admite que este foi operado em regime de equilíbrio dinâmico e as seguintes hipóteses:

1. As vazões de entrada e saída são constantes;
2. O líquido contido no reator é completamente misturado e não sofre evaporação;
3. A velocidade de consumo do substrato que ocorre no reator é governada por equação de primeira ordem.

Foram consideradas duas fontes de DQO na entrada do reator, uma advinda do lodo (visto que houve consumo do mesmo em todas as fases do experimento) e a encontrada no afluente líquido. Essa massa de DQO provavelmente sairá sob duas frações:

1. Fração removida no UASB que sairá como:
 - a) metano produzido e emigrado como efluente gasoso;
 - b) redução de sulfato;
 - c) desnitrificação do nitrato.
2. Fração que deixa o reator com efluente líquido (DQO efluente)

Portanto, o balanço de massa foi determinado de acordo com as seguintes expressões:

Para a primeira fase de experimento:

$$DQO_{\text{afluente}} + DQO_{\text{lodo-i}} + DQO_{\text{lodo-p}} = DQO_{\text{metanização}} + DQO_{\text{desnitrificação}} + DQO_{\text{sulfetogênese}} + DQO_{\text{efluente}} \quad (30)$$

Para a terceira fase do experimento:

$$DQO_{\text{afluente1}} + DQO_{\text{afluente2}} + DQO_{\text{lodo-i}} + DQO_{\text{lodo-p}} = DQO_{\text{metanização}} + DQO_{\text{desnitrificação}} + DQO_{\text{sulfetogênese}} + DQO_{\text{efluente1}} + DQO_{\text{efluente2}} \quad (31)$$

Onde,

DQO_{afluente} : vazão mássica do material orgânico afluente ($\text{gDQO} \cdot \text{dia}^{-1}$)

$DQO_{\text{afluente1}}$: vazão mássica do material orgânico afluente no primeiro ciclo ($\text{gDQO} \cdot \text{dia}^{-1}$)

$DQO_{\text{afluente2}}$: vazão mássica do material orgânico afluente no segundo ciclo ($\text{gDQO} \cdot \text{dia}^{-1}$)

$DQO_{\text{lodo-i}}$: massa de lodo inoculada ($\text{gDQO} \cdot \text{dia}^{-1}$)

$DQO_{\text{lodo-p}}$: massa de lodo produzida ($\text{gDQO} \cdot \text{dia}^{-1}$)

$DQO_{\text{metanização}}$: massa de DQO convertida em metano ($\text{gDQO} \cdot \text{dia}^{-1}$)

$DQO_{\text{desnitrificação}}$: massa de DQO consumida na desnitrificação ($\text{gDQO} \cdot \text{dia}^{-1}$)

$DQO_{\text{sulfetogênese}}$: massa de DQO consumida na redução de sulfato ($\text{gDQO} \cdot \text{dia}^{-1}$)

DQO_{efluente} : vazão mássica do material orgânico efluente ($\text{gDQO} \cdot \text{dia}^{-1}$)

$DQO_{\text{efluente1}}$: vazão mássica do material orgânico efluente no primeiro ciclo ($\text{gDQO} \cdot \text{dia}^{-1}$)

$DQO_{\text{efluente2}}$: vazão mássica do material orgânico efluente no segundo ciclo ($\text{gDQO} \cdot \text{dia}^{-1}$).

Os cálculos efetuados para a estimativa de produção de lodo em todas as fases de operação e o cálculo da massa de DQO convertida em metano no reator UASB foram realizados a partir das equações 27 e 28.

Cálculo da produção de lodo

$$DQO_{\text{lodo-p}} = Y_{\text{obs}} Q(S_0 - S) \quad (32)$$

Cálculo da massa de DQO convertida em metano

$$DQO_{\text{metanização}} = Q(S_0 - S) - Y_{\text{obs}} Q S_0 \quad (33)$$

Onde:

Q: vazão afluente

Y_{obs} : Coeficiente observado de produção de lodo (0,11 – 0,23)

S_0 : Concentração afluente de DQO

S: Concentração efluente de DQO

Considerando-se a estequiometria da redução de nitrato a nitrogênio molecular e redução de sulfato à gás sulfídrico, tem-se as seguintes relações:

Cada g de N-NO_3^- reduzido consome 2,86g de DQO e;

Cada g de SO_4^{2-} reduzido consome 0,67g de DQO.

Baseados nessas considerações, calculou-se $DQO_{\text{desnitrificação}}$ e $DQO_{\text{sulfetogênese}}$.

4.2.3 Procedimentos Estatísticos

A estatística descritiva foi aplicada aos resultados das análises realizadas nos efluentes, de forma a proporcionar medidas de tendência central e medidas de dispersão (média aritmética e desvio padrão).

Quando a distribuição dos dados é normal e o que se pretende representar é a quantidade total expressa pelos dados, a melhor medida de localização do centro é a média, por isso, optou-se por esta.

Análises de variância, utilizando o Teste F, também foram aplicadas para os parâmetros que apresentaram concentração maior no efluente do reator e para comparar a alcalinidade total real e a alcalinidade total teórica, visando avaliar se a diferença apresentada era significativa ou não em nível de 1% de probabilidade.

Foram realizados testes de significância objetivando avaliar a hipótese da existência ou não de diferenças significativas na eficiência do reator nas três fases quanto ao processo de desnitrificação. Como os dados obtidos não apresentaram distribuição normal nem homogeneidade de variância, pré-requisitos para realização do Teste F, os testes de significância realizados foram, o não-paramétrico Kruskal-Wallis altamente significativo a 1% de probabilidade de acordo com o teste de comparações múltiplas de Dunn, ambos determinados com o auxílio do software InStat GrafPad.

4.3 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS EFLUENTES

As análises físicas e químicas realizadas no esgoto sanitário, no efluente do reator de nitrificação e nos efluentes do reator UASB foram realizadas obedecendo às normas analíticas do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA et al., 1998), excetuando-se ácidos graxos voláteis e alcalinidade total que seguiram o método Kapp (1984) *apud* Buchauer (1998).

Na Tabela 9 constam as análises físicas e químicas realizadas e seus respectivos métodos e equipamentos utilizados.

TABELA 9: Variáveis analisadas, métodos e equipamentos utilizados nas análises físicas e químicas

Análise	Método	Equipamentos
pH	Potenciométrico	pHmetro marca Orion modelo 230A
Ácidos graxos voláteis (AGV)	Método KAPP	pHmetro marca Orion modelo 230 A
Alcalinidade total	Método KAPP	pHmetro marca Orion modelo 230A
Nitrogênio total	Método semi-micro Kjeldhal com digestão.	Destilador marca Tecnal modelo TE-036/1, digestor marca Tecnal modelo TE-007
Nitrogênio amoniacal	Método da destilação seguido de titulação com ácido sulfúrico	Destilador marca Tecnal modelo TE-036/1
Nitrato	Método do ácido cromotrópico	Espectrofotômetro marca Milton Roy modelo LR-45227
Nitrito	Método colorimétrico da diazotização	Espectrofotômetro marca Milton Roy modelo LR-45227
Fósforo total	Espectrofotométrico com ácido ascórbico e digestão com persulfato	Espectrofotômetro marca Milton Roy modelo LR-45227, autoclave marca Phoenix modelo AV18
Ortofosfato solúvel	Espectrofotométrico com ácido ascórbico.	Espectrofotômetro marca Milton Roy modelo LR-45227
Sulfato	Método turbidimétrico (precipitação de BaSO ₄)	Espectrofotômetro marca Milton Roy modelo LR-45227
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Titulometria de oxido-redução com dicromato de refluxo fechado	Digestor marca Jundilab modelo PN 456
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	Instrumental de diluição em frascos padrões	Oxímetro marca YSE modelo 58
Sólidos totais	Gravimétrico	Banho Maria marca Quimis, Estufa Fanen modelo 62700, Mufla Termoline modelo 62700, Balança analítica Sartorius.
Sólidos suspensos	Gravimétrico	Mufla marca Termoline modelo 62700, Balança analítica Sartorius, Estufa Fanen modelo 62700.

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados são apresentados em três partes, correspondendo às três fases de desenvolvimento metodológico descritas anteriormente.

Na primeira fase são apresentados os resultados da estatística descritiva: médias e desvios padrões das variáveis: pH, Alcalinidade Total, AGV, DQO, DBO₅, SST, SSV, N-NTK, N-Amoniacal, Nitrato e Nitrito. Esses resultados correspondem ao afluente e efluente do reator UASB.

Na segunda fase, são apresentados os resultados de dois ciclos: 1) reator UASB operando com esgoto bruto; 2) reator UASB sendo alimentado com efluente nitrificado. Foram analisadas as mesmas variáveis citadas na primeira fase, acrescentando-se alcalinidade total teórica no processo de desnitrificação.

Na terceira fase, foram desenvolvidos dois ciclos idênticos aos da segunda fase, diferindo apenas os parâmetros operacionais do Reator UASB, TDH e substrato. As variáveis analisados foram as mesmas da segunda fase, acrescidas das determinações de fósforo total, ortofosfato e sulfato.

Com o intuito de enriquecer a discussão foram comparadas as três fases com relação à eficiência no processo de desnitrificação. Também, foram realizados balanços de massa de DQO no reator UASB.

5.1 Primeira Fase

A Tabela 10 apresenta os valores médios e desvios padrões de 15 determinações das variáveis físicas e químicas analisadas durante esta fase, em amostras do afluente e do efluente do reator de fluxo ascendente de manta de lodo (UASB), operado por um período de 4 meses. Nesta fase, a metanização e a desnitrificação aconteceram de forma simultânea, em um único ciclo de operação.

TABELA 10: Valores médios e desvios padrões das variáveis operacionais do reator UASB na primeira fase do experimento.

Variáveis	Afluente do reator UASB			Efluente do reatorUASB		
	\bar{x}	\pm	δ	\bar{x}	\pm	δ
pH	7,2	\pm	0,2	7,5	\pm	0,4
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	214	\pm	36	253	\pm	31
AGV (mgHAc.L ⁻¹)	73	\pm	38	35	\pm	21
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	351	\pm	166	100	\pm	32
DBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)	155	\pm	83	44	\pm	18
SST (mg .L ⁻¹)	140	\pm	99	37	\pm	23
SSV (mg .L ⁻¹)	113	\pm	77	33	\pm	21
NTK (mg N-NTK.L ⁻¹)	31	\pm	7	26	\pm	5
N-Amoniacal (mg N-NH ₄ ⁺ .L ⁻¹)	23	\pm	5	22	\pm	4
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ .L ⁻¹)	12	\pm	4	1,1	\pm	1
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ .L ⁻¹)	3	\pm	2	0,2	\pm	0,1

Onde: \bar{x} : média aritmética; δ : desvio padrão amostral

O pH afluente do reator UASB foi em média 7,2, enquanto que o pH do efluente permaneceu na faixa de 7,5, conforme Tabela 10. Portanto, pode-se entender que o reator UASB não experimentou grandes variações de pH, a ponto de comprometer seu desempenho,

favorecendo desta forma o desenvolvimento das bactérias metanogênicas que, de acordo com Van Haandel & Lettinga (1994) e Metcalf & Eddy (2003), têm um crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,6 e 7,4 e das bactérias desnitrificantes que segundo Barnes & Bliss (1983), tem melhor desempenho em pH na faixa de 6,5 a 7,5. A alcalinidade total variou de $214\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, afluente, a $253\text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, efluente, conforme valores observados na Tabela 10.

A redução da concentração de ácidos voláteis (de 73 para $35\text{ mgHAc}\cdot\text{L}^{-1}$) indica que a fase metanogênica do sistema sobressaiu em relação à acetogênica, indicando boa degradabilidade da matéria orgânica visto que estes ácidos são transformados em metano e dióxido de carbono na digestão anaeróbia e, podem ser consumidos no processo de desnitrificação. Durante o monitoramento, o sistema apresentou valores de 0,34 na entrada e 0,1 na saída, para a relação AGV/alcalinidade, portanto, a estabilidade do reator foi mantida. Segundo Hirata (1997) *apud* Izoldi et al. (2005), para que um sistema anaeróbio se mantenha estável, essa relação deve estar entre 0,1 e 0,35.

A estabilidade do pH também pode ter influenciado na boa remoção de material carbonáceo: 71% de remoção de DQO e 72% de DBO_5 , conforme Figuras 04 e 05. Estas figuras apresentam as concentrações de DQO e DBO_5 afluentes e efluentes, e as respectivas eficiências de remoção. A remoção de DQO neste trabalho foi maior que a apresentada por Pereira-Ramirez et al. (2001), de 64,6%, operando um reator UASB submetido a uma carga orgânica volumétrica média de $15\text{ kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ no tratamento de esgoto doméstico com TDH também de 8 horas. Segundo Chernicharo (1997), a eficiência de remoção de DBO e DQO em reatores UASB é da ordem de 65 a 75%.

De acordo com Metcalf & Eddy (2003), a relação DBO_5/DQO deve estar na faixa de 0,4 a 0,8 para que o esgoto seja de fácil biodegradação. Neste trabalho, esta relação afluente e também efluente foi de 0,4. Essa biodegradabilidade do efluente pode ser um fator indesejável

se o mesmo for lançado em águas de superfície, pois, rapidamente poderá ser oxidado, diminuindo a quantidade de oxigênio dissolvido do meio, podendo prejudicar a vida aquática. Por outro lado, esse efluente, por estas condições e pelas concentrações de N e P, mostra-se adequado para o uso na fertirrigação que constitui uma prática de reciclagem de nutrientes, proporcionando economia significativa de insumos, por exemplo, fertilizantes; contribui para a preservação e a proteção do meio ambiente ao minimizar o lançamento de esgotos em cursos de águas naturais, prevenindo a poluição, a contaminação e a eutrofização e favorecendo a conservação do solo.

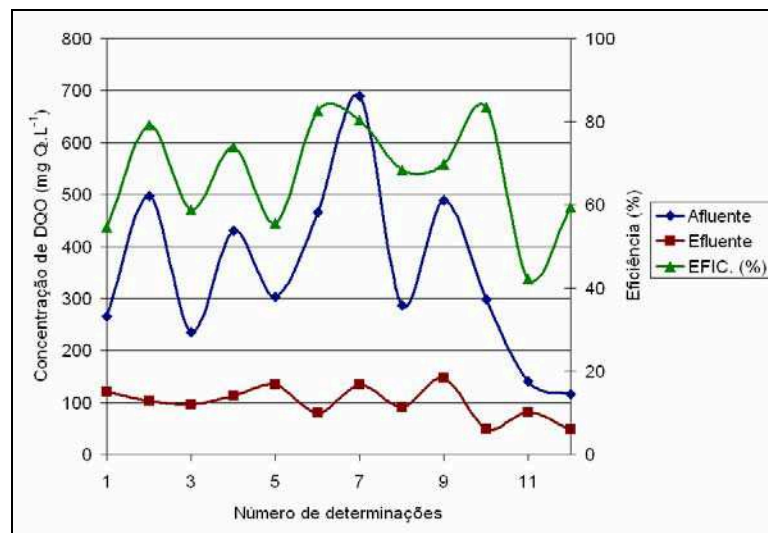


FIGURA 04: Comportamento da concentração de DQO afluente e efluente do reator UASB na primeira fase do experimento.

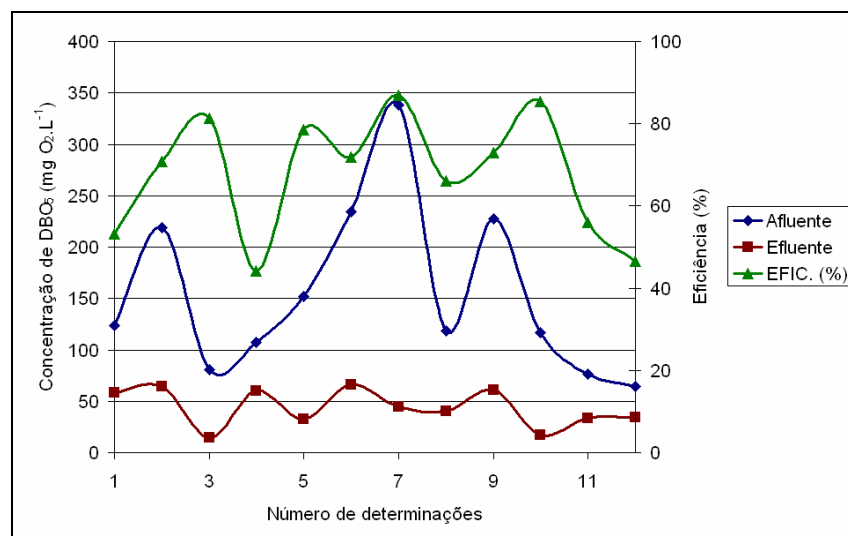


FIGURA 05: Comportamento da concentração de DBO₅ afluente e efluente do reator UASB na primeira fase do experimento.

Os sólidos suspensos totais apresentaram concentrações de 140 mg.L^{-1} na entrada e 37 mg.L^{-1} na saída do reator, resultando em eficiência de remoção de 74%; enquanto os sólidos suspensos voláteis, corresponderam a 80% da fração de sólidos suspensos totais (113 mg.L^{-1}) na entrada e 89% na saída (33 mg.L^{-1}), apresentando uma remoção de 71%.

A remoção de sólidos no reator UASB deve-se, pelo menos, a dois fatores: ao processo de digestão anaeróbia, que forma metano (metanização) e ao processo de desnitrificação, principalmente na remoção dos sólidos suspensos que são mais rapidamente biodegradados por se apresentarem na forma necessária para a assimilação bacteriana.

Versiani et al. (2003), operando um reator UASB com TDH de 7 e 9 horas e carga orgânica volumétrica média de 1,5 e $1,2 \text{ DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, respectivamente, observaram remoção média de SST de 70 a 80%. Pereira-Ramirez et al. (2001), também observaram valores médios de remoção de 60 a 80%. Portanto, o reator operado neste experimento, mostrou desempenho satisfatório se comparado a outros.

A Figura 06 apresenta o comportamento da concentração das formas oxidadas de nitrogênio (nitrato + nitrito) afluente e efluente a eficiência de remoção apresentada pelo reator UASB. Percebe-se que a eficiência de desnitrificação apresentada pelo reator foi bem estável, demonstrando considerável grau de adaptabilidade do lodo quanto ao processo de desnitrificação.

As concentrações afluente e efluente de nitrato foram, respectivamente, 12 e $1,1 \text{ mgN-NO}_3^-\text{.L}^{-1}$, e as concentrações de nitrito foram, 3 $\text{mgN-NO}_2^-\text{.L}^{-1}$ afluente e $0,2 \text{ mgN-NO}_2^-\text{.L}^{-1}$ efluente. A eficiência de remoção destas formas oxidadas de nitrogênio foi de 91%. A relação DQO/N-NO_3^- afluente foi de 22. Segundo Çeçen & Gonenç (1992) e Chui et al. (2000) a maior taxa de remoção de nitrogênio ocorre quando esta relação é maior ou igual a 5, portanto, pode-se observar que a quantidade de matéria orgânica disponível foi suficiente para o bom desempenho do reator no processo de desnitrificação.

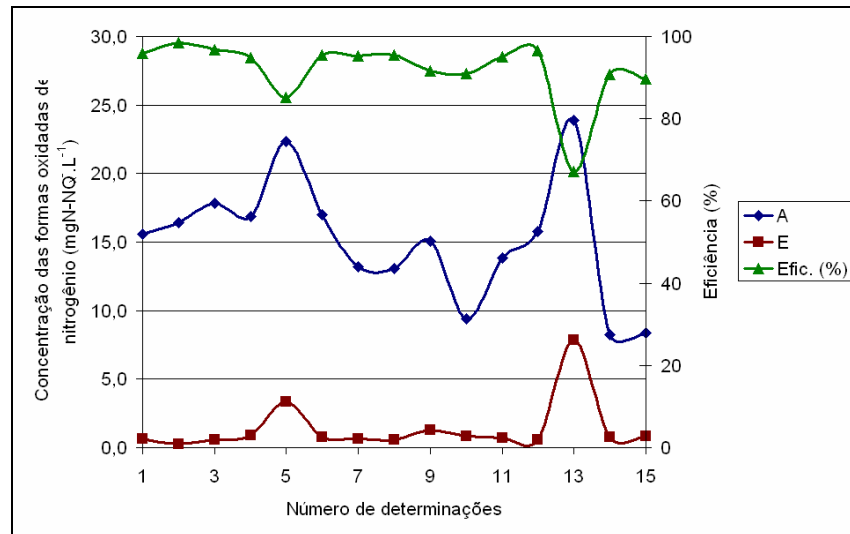


FIGURA 06: Comportamento da concentração das formas oxidadas de nitrogênio afluente e efluente e a eficiência de remoção apresentada no reator UASB na primeira fase do experimento.

Lopes et al. (2001), tratando efluente advindo do processo de parboilização de arroz com relação DQO/N igual a 11, em reator UASB, obtiveram eficiência de remoção de nitrato de 82% e houve aumento na concentração de nitrito. Izoldi et al. (2005) também trataram efluente do processamento de arroz em reator UASB e obtiveram eficiência semelhante de remoção, 87% de nitrato e para o nitrito 51%, com relação DQO/N de aproximadamente 12.

As concentrações médias de N-NTK afluente e efluente foram, respectivamente, 31 e 26 mgN-NTK.L⁻¹ e as concentrações médias de nitrogênio amoniacal foram, 23 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ no afluente e 22 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ no efluente. Percebe-se que não houve remoção significativa dessas formas de nitrogênio, apresentando, concentração bastante elevada no efluente. Esse aumento se deve à mistura de esgoto bruto na entrada do reator.

Se, por um lado, a fonte externa de carbono advindo do esgoto bruto favoreceu o desempenho ótimo na remoção de nitrato, por outro, o efluente produzido apresentou consideráveis concentrações de NTK e N-NH₄⁺. Constatado este fenômeno, iniciou-se uma segunda fase, na qual, não houve mistura de esgoto bruto no efluente do filtro aerado submerso para nitrificação.

Análise do material orgânico no reator UASB

Para a realização do balanço de DQO no reator UASB foi quantificada a concentração de sólidos no lodo, e estimado o consumo de DQO nos processos de desnitrificação e metanização. A partir da DQO afluente e efluente medidas nessa fase, 351 e 100 mg.L⁻¹, respectivamente, estimou-se também, através da equação 27, a produção de lodo que deveria ocorrer durante o processo de metanização.

A Tabela 11 apresenta a massa de sólidos totais e suspensos e suas frações do lodo no início e no fim do período de quatro meses, bem como a massa de SSV do lodo produzido.

TABELA 11: Massa de sólidos totais e suspensos e suas frações no lodo do reator UASB no início e no fim da primeira fase experimental.

	Sólidos Totais	Sólidos Totais Voláteis	Sólidos Suspensos Totais	Sólidos Suspensos Voláteis
Lodo Inicial (g)	265	152	245	140
Lodo Final (g)	155	87	145	82
Lodo produzido (g)	-	-	-	108
Redução (%)	41	43	41	41

Houve redução de 41 a 43% da massa de lodo em todas as frações de sólidos. Podem ser consideradas duas hipóteses para este fenômeno: à expulsão de lodo do reator (arraste de material) no efluente e pelo consumo endógeno. O comportamento das frações de sólidos no efluente do reator (Tabela 10) mostra remoção destas variáveis, portanto, a primeira hipótese pode ser descartada, restando então a segunda.

Entende-se que o consumo de lodo ocorrido no reator deve-se à oxidação da fração solúvel e de fácil biodegradabilidade, havendo redução do nitrato e biossíntese de novos microrganismos. A fração mais lentamente biodegradável, após hidrólise e fermentação, produz compostos reduzidos, como ácidos voláteis que também são utilizados no processo de desnitrificação.

A digestão biológica de lodo requer a liberação dos substratos para que eles se tornem disponíveis para as bactérias anaeróbias viáveis. A autólise realizada por enzimas líticas e bacteriófagos é a maneira predominante de liberação desses substratos em reatores anaeróbios (Andreoli et al., 2003).

Sousa & Foresti (1999) utilizaram lodo anaeróbio para viabilizar o processo de desnitrificação e obtiveram valores de 72% de remoção de nitrato. A maior eficiência de remoção de nitrato foi diretamente proporcional às concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV), indicando que esse substrato é adequado como fonte externa de carbono para o processo.

O balanço de DQO encontra-se detalhado na Tabela 12. Observa-se que a contribuição da sulfetogênese no consumo de DQO não foi computada, visto que, não foram medidas as concentrações de sulfato na entrada e saída do reator nesta fase já que o objetivo desta não era a realização de um balanço, porém, como percebido na terceira fase desse trabalho, o consumo de DQO ocorrido no processo não é tão significativo.

Acredita-se que a diferença de 24% encontrada no balanço de massa pode estar associada à expulsão de lodo do reator em algum momento, ocasionada pela liberação de gases oriundos dos processos de metanização, desnitrificação e sulfetogênese.

TABELA 12: Balanço de DQO do reator UASB, durante a primeira fase de operação do experimento

Parâmetros	DQO afluente (gDQO.dia ⁻¹)	Parâmetros	DQO afluente (gDQO.dia ⁻¹)
DQO _{afluente}	8,2	DQO _{metanização}	4,6
DQO _{lodo-i}	0,7	DQO _{desnitrificação}	0,9
DQO _{lodo-p}	1,3	DQO _{sulfetogênese}	-
		DQO _{efluente}	2,3
TOTAL	10,2		7,8

% balanço = $(DQO_{sai}/DQO_{entra}).100 = 76\%$

5.2 Segunda Fase

A Tabela 13 apresenta os valores médios de treze determinações das variáveis físicas e químicas do afluente e efluente do reator UASB, obtidos durante a fase experimental, que teve duração de 20 dias.

Nesta fase, o reator foi operado em dois ciclos. No primeiro, o reator foi alimentado com esgoto bruto, caracterizando o processo de metanização e no segundo ciclo, a alimentação era feita com efluente oriundo do filtro aerado submerso de nitrificação, ocorrendo, desnitrificação. Durante o primeiro ciclo (metanização), não foram realizadas análises das variáveis de entrada e saída do reator, visto que o objetivo nesta fase era apenas analisar a eficiência do reator com relação ao processo de desnitrificação.

TABELA 13: Valores médios e desvios padrões das variáveis operacionais do reator UASB na segunda fase do experimento.

Parâmetros	2º Ciclo					
	Afluente do reator UASB			Efluente do reator UASB		
	\bar{x}	\pm	δ	\bar{x}	\pm	δ
pH	7,31	\pm	0,06	7,45	\pm	0,09
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	180	\pm	18	212	\pm	21
AGV (mg HAc.L ⁻¹)	36	\pm	12	43	\pm	16
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	55	\pm	21	63	\pm	29
DBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)	28	\pm	13	21	\pm	17
SST (mg .L ⁻¹)	13	\pm	6	11	\pm	3
SSV (mg .L ⁻¹)	10	\pm	5	9	\pm	2
NTK (mgN-NTK.L ⁻¹)	4	\pm	1	9	\pm	3
N-Amoniacal (mg N-NH ₄ ⁺ .L ⁻¹)	3	\pm	1	7	\pm	3
Nitrato (mgN-NO ₃ ⁻ .L ⁻¹)	24	\pm	6	12	\pm	5
Nitrito (mgN-NO ₂ ⁻ .L ⁻¹)	0,8	\pm	1	2,3	\pm	1
Sulfato (mgS-SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹)	66	\pm	3	72	\pm	4

Onde: \bar{x} : média aritmética; δ : desvio padrão amostral

5.2.1 Segundo Ciclo – Processo de Desnitrificação

Durante o segundo ciclo de operação do reator UASB, o pH médio afluente foi 7,31 e o efluente 7,45, conforme a Tabela 13. Portanto, o sistema possuía boa capacidade tamponante de forma que o pH não experimentou alterações significantes, o qual é importante para o desenvolvimento das bactérias metanogênicas e das bactérias desnitrificantes (pH ideal em torno de 7,0).

Na Tabela 13, observa-se que a alcalinidade total média afluente foi $180 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, e no efluente $212 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. O aumento desta variável já era esperado pelas relações estabelecidas anteriormente entre desnitrificação e geração de alcalinidade.

Pelos cálculos realizados baseados nas relações estequiométricas da desnitrificação, era esperada alcalinidade total efluente de $216 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Observou-se variação de menos de 2%, não sendo significativa, como mostram os resultados da análise de variância em nível de 1% de probabilidade, apresentados na Tabela 14.

TABELA 14: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) da alcalinidade total real e alcalinidade teórica, na segunda fase do experimento

Fonte de variação	G.L.	Q.M.	F	F crítico
Entre grupos	1	147,7831	0,356079	7,822871
Dentro dos grupos	24	415,0295		
Total	25			

G.L.: graus de liberdade; Q.M.: quadrados médios

A Figura 07 apresenta o comportamento da alcalinidade total no sistema bem como, a alcalinidade esperada (teórica).

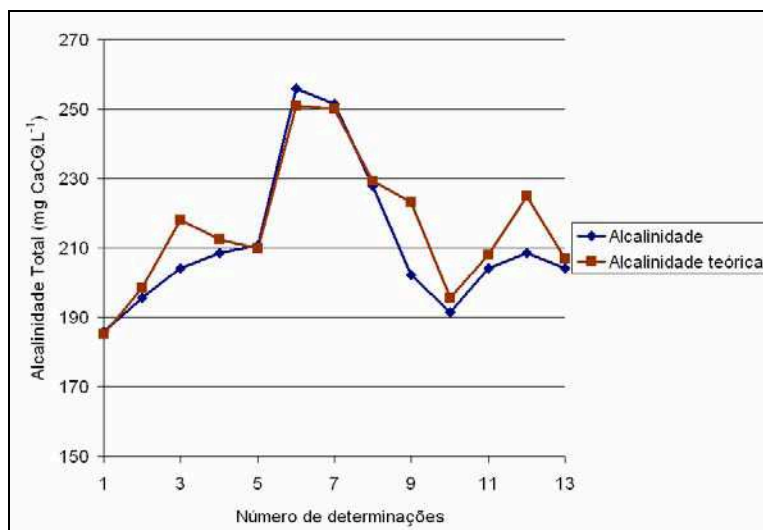


FIGURA 07: Comportamento da alcalinidade total efluente no reator UASB e da alcalinidade total teórica, na segunda fase do experimento.

As concentrações de AGV e DQO aumentaram, enquanto que a concentração média de DBO₅ diminuiu. A média da concentração afluente de AGV foi de 36 mgHAc.L⁻¹ e efluente de 43 mgHAc.L⁻¹, havendo portanto, um aumento de 16% no efluente. As concentrações médias de DQO foram de 55 e 63 mgO₂.L⁻¹, afluente e efluente, respectivamente, representando acréscimo de 13%. Por outro lado, houve remoção de 25% de DBO₅, apresentando concentrações afluente de 28 e efluente 21 mgO₂.L⁻¹. Deve-se considerar que esses aumentos não foram significativos de acordo com a análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$). Os resultados são apresentados nas Tabelas 15 e 16.

A remoção de DBO₅ indica a possibilidade de esta ser também fonte de carbono, utilizado no processo de desnitrificação. Este é um fenômeno de fácil compreensão, por ser um material solúvel de fácil biodegradação. A relação DBO₅/ DQO afluente foi de 0,5 e para a saída foi de 0,3. Essa diminuição mostra boa eficiência do tratamento, ao indicar que o efluente produzido está estabilizado, por apresentar baixa quantidade de matéria orgânica rapidamente disponível para a degradação microbiana.

O aumento das concentrações de AGV e DQO pode ser explicado pelo arraste de material dissolvido no lodo, advindo do processo de digestão anaeróbia ocorrido

anteriormente no primeiro ciclo, ocasionado pela passagem do afluente nitrificado, que apresentou baixas concentrações dessas variáveis.

Outra possibilidade de origem desse material que foi arrastado na passagem do efluente nitrificado é a ocorrência da hidrólise. Segundo Keep et al. (2001) *apud* Andreoli et al. (2003), o lodo biológico de esgoto contém mais de 60% de células bacterianas, que são lentamente biodegradáveis.

TABELA 15: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de AGV afluente e efluente na segunda fase do experimento.

Fonte de variação	G.L.	Q.M.	F	F crítico
Tratamento	1	319,4561	0,109337	7,822871
Resíduo	24	2921,767		
Total	25			

TABELA 16: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de DQO afluente e efluente na segunda fase do experimento.

Fonte de variação	G.L.	Q.M.	F	F crítico
Tratamento	1	412,9233	0,640493	7,822871
Resíduo	24	644,6956		
Total	25			

Os sólidos suspensos totais apresentaram concentrações de 13 mg.L^{-1} na entrada e 11 mg.L^{-1} na saída do reator, resultando em eficiência de remoção de 15%; enquanto os sólidos suspensos voláteis, corresponderam a 77% da fração de sólidos suspensos totais (10 mg.L^{-1}) na entrada e 81% na saída (9 mg.L^{-1}), apresentando uma remoção de 10%.

A remoção de sólidos no reator foi baixa e estatisticamente não significativa em nível de significância ($\alpha = 0,01$). como mostram as Tabelas 17 e 18 e deve-se ao pós-tratamento de

reator aeróbio que já apresenta boa eficiência de remoção de material biodegradável, portanto, esse substrato de alimentação do reator UASB representa o material remanescente deste sistema de tratamento, sendo de difícil degradação anaeróbia.

TABELA 17: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de SST afluente e efluente na segunda fase do experimento.

Fonte de variação	G.L.	Q.M.	F	F crítico
Tratamento	1	36,96154	1,531881	7,822871
Resíduo	24	24,12821		
Total	25			

TABELA 18: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de SSV afluente e efluente na segunda fase do experimento.

Fonte de variação	G.L.	Q.M.	F	F crítico
Tratamento	1	11,77885	0,690595	7,822871
Resíduo	24	17,05609		
Total	25			

A Figura 08 apresenta o comportamento da concentração de nitrato + nitrito (formas oxidadas de nitrogênio) afluente e efluente e a eficiência de remoção no reator UASB.

A eficiência de remoção de nitrogênio na forma oxidada foi de 43%, apresentando concentrações afluente e efluente, 24 e 12 mgN-NO₃⁻.L⁻¹, respectivamente; e a concentração média de nitrito aumentou no efluente de 0,8 a 2,3 mgN-NO₂⁻. L⁻¹. A relação DQO/N-NO₃⁻ afluente foi de 2,3, o que, segundo a literatura, é considerada baixa, prejudicando o processo de desnitrificação. Para se obter uma taxa de remoção máxima essa relação deve ser maior que 5, segundo, Çeçen & Gonenç (1992) e Chui et al. (2000). Analisando-se a Figura 9, pode-se observar a alta capacidade de adaptação das bactérias desnitrificantes. A partir do 6º dia, percebe-se que a eficiência de remoção já era maior que 50%.

O aumento de nitrito no efluente indica que foi causado pela ocorrência de desnitrificação incompleta de uma parcela do nitrato. De acordo com as Equações 21 e 22, o processo foi interrompido na primeira etapa do catabolismo bacteriano.

Importante também observar que a DQO presente neste substrato é remanescente de um processo aeróbio, portanto, de difícil degradação anaeróbia, o que favorece a utilização do lodo do reator UASB como fonte de carbono para o processo de desnitrificação.

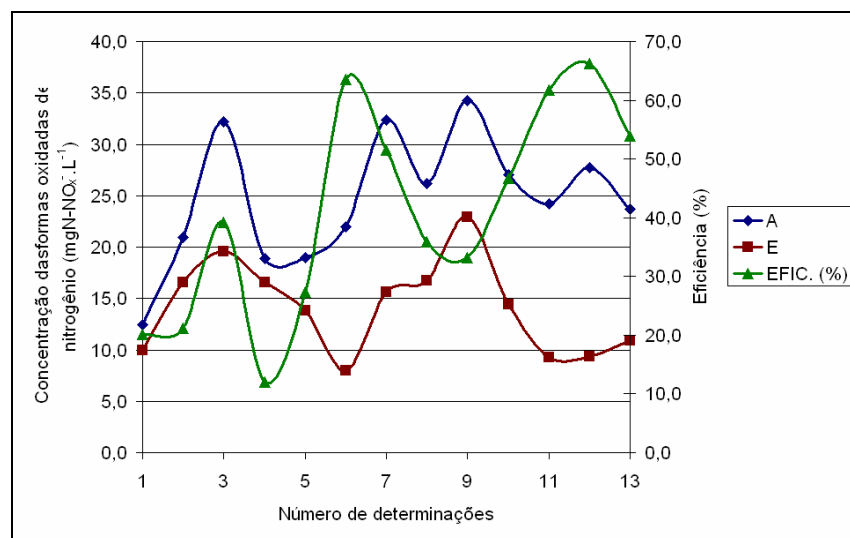


FIGURA 08: Comportamento da concentração das formas oxidadas de nitrogênio afluente e efluente e a eficiência de remoção apresentada no reator UASB na segunda fase do experimento.

As concentrações médias de NTK afluente e efluente foram, respectivamente, 4 e 9 mg NTK.L⁻¹ e as concentrações médias de nitrogênio amoniacal foram, 3 mg N-NH₄.L⁻¹ no afluente e 7 mg N-NH₄⁺.L⁻¹ no efluente, havendo aumento de 55% de nitrogênio total e 57% de nitrogênio amoniacal. O aumento dessas variáveis foi significativo de acordo com a análise de variância ($\alpha = 0,01$), conforme Tabelas 19 e 20. Porém, o efluente ainda apresenta concentrações satisfatórias para seu lançamento em águas superficiais, sem ocasionar grandes riscos de eutrofização, segundo a resolução CONAMA n° 357, de 17 de Março de 2005.

De acordo com Barnes & Bliss (1983); Abreu (1994) e Cervantes-Carrillo, et al.(2000) a redução desassimilatória e a desnitrificação competem pelos íons nitrato em condições anaeróbias e na presença de íons amônio ou compostos de nitrogênio. É possível que a redução desassimilatória tenha preferência com relação à redução do nitrato quando estão presentes substratos facilmente fermentáveis oriundos do processo de hidrólise na digestão anaeróbia. Akunna et al. (1994) observaram que a redução desassimilatória é o caminho principal para a redução de nitrato em digestores anaeróbios devido à abundância de bactérias anaeróbias facultativas e anaeróbias obrigatórias formadoras de amônia no lodo anaeróbio. Os autores mostraram, também, que o lodo anaeróbio tem maior capacidade de amonificação (60-70%) do que de desnitrificação (30-40%). Este fenômeno pode explicar o aumento de nitrogênio amoniacal no efluente, além do já citado arraste de material dissolvido no lodo, o que também justifica o aumento do N-NTK.

TABELA 19: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de N-NTK afluente e efluente, na segunda fase do experimento.

Fonte de variação	G.L.	Q.M.	F	F crítico
Tratamento	1	135,8272	25,56425	4,300949
Resíduo	22	5,31317		
Total	23			

TABELA 20: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de N-NH₄⁺ afluente e efluente na segunda fase do experimento.

Fonte de variação	G.L.	Q.M.	F	F crítico
Tratamento	1	120,603	34,50746	4,259677
Resíduo	24	3,494984		
Total	25			

Análise da biomassa do reator UASB

As frações de sólidos presentes no lodo do reator também foram quantificadas durante o período experimental. A Tabela 21 apresenta as concentrações de sólidos totais e suspensos e suas frações no lodo no início e no fim do período experimental.

TABELA 21: Concentrações de sólidos totais e suspensos e suas frações no lodo do reator UASB no início e no fim da segunda fase experimental.

	Sólidos Totais	Sólidos Totais Voláteis	Sólidos Suspensos Totais	Sólidos Suspensos Voláteis
Lodo Inicial (g.L ⁻¹)	13	11	11	7
Lodo Final (g.L ⁻¹)	10	9	8	3
Redução (%)	23	18	27	57

Nesta fase houve redução da massa de lodo na ordem de 18 a 57%. Como não houve aumento de sólidos no efluente deste reator (Tabela 13), entende-se que houve degradação endógena.

As bactérias desnitrificantes são ativas por longos períodos, na ausência de aceptores de elétrons. Isto permite a utilização de lodos anaeróbios como fonte de microrganismos desnitrificantes. Vários estudos indicam a possibilidade de eliminação de nitrato à nitrogênio molecular e a produção de metano no mesmo reator (Akunna *et al.*, 1992; Akunna *et al.*, 1993; Kuroda *et al.*, 1988, Hanaki & Polprasert, 1989, Chen e Lyn, 1993; *apud* Abreu, 1994).

Nota-se que a redução do lodo, nessa fase, foi maior que a apresentada na primeira, acredita-se que se deve ao fato da não utilização de uma fonte externa de carbono, ficando, portanto, o processo de desnitrificação limitado à utilização dos sólidos voláteis do lodo como fonte de carbono, já que a DBO₅ e a DQO remanescentes do processo aeróbio pelo qual este efluente passou anteriormente é de difícil biodegradação anaeróbia.

5.3 Terceira Fase

A Tabela 22 apresenta os valores médios de vinte determinações das variáveis de operação afluente e efluente dos reatores anaeróbio e aeróbio, obtidos durante 20 dias de monitoramento dos reatores nesta fase experimental. O reator UASB foi operado em dois ciclos. No primeiro, o reator operava metanizando esgoto bruto doméstico e no segundo ciclo, a alimentação era feita com efluente do filtro aerado submerso para nitrificação, ocorrendo, portanto, o processo de desnitrificação.

TABELA 22: Valores médios e desvios padrões das variáveis operacionais do reator UASB na terceira fase do experimento.

Parâmetros	1° Ciclo				2° Ciclo			
	Esgoto Bruto		Efluente UASB		Afluente do reator UASB		Efluente Desnitrificado UASB	
	\bar{x}	δ	\bar{x}	δ	\bar{x}	δ	\bar{x}	δ
pH	6,87	± 0,24	7,17	± 0,16	7,26	± 0,14	7,31	± 0,22
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ . L ⁻¹)	274	± 26	315	± 26	120	± 20	165	± 23
AGV (mg HAc. L ⁻¹)	117	± 33	69	± 27	5	± 3	10	± 7
DQO (mgO ₂ . L ⁻¹)	662	± 122	193	± 60	42	± 13	66	± 11
DBO ₅ (mgO ₂ . L ⁻¹)	430	± 86	119	± 35	8	± 6	32	± 9
SST (mg .L ⁻¹)	228	± 66	54	± 12	9	± 7	11	± 3
SSV (mg .L ⁻¹)	175	± 52	44	± 13	6	± 7	8	± 3
NTK (mgN-NTK.L ⁻¹)	49	± 7	37	± 8	2	± 1	9	± 3
N-Amoniacal (mg N-NH ₄ ⁺ . L ⁻¹)	37	± 6	32	± 8	1	± 1	8	± 3
Nitrato (mgN-NO ₃ ⁻ . L ⁻¹)	-	± -	-	± -	16	± 7	7	± 7
Nitrito (mgN-NO ₂ ⁻ . L ⁻¹)	-	± -	-	± -	0	± 0	1	± 1
Fósforo Total (mg P .L ⁻¹)	7	± 1	6	± 1	6	± 2	5	± 1
Ortofosfato (mg P-PO ₄ ³⁻ . L ⁻¹)	4	± 1	5	± 1	6	± 2	5	± 1
Sulfato (mgS-SO ₄ ²⁻ . L ⁻¹)	81	± 15	45	± 17	78	± 11	84	± 18

Onde: \bar{x} : média aritmética; δ : desvio padrão amostral

5.3.1 Primeiro Ciclo: Metanização de Esgoto Bruto

Durante a terceira fase do experimento não ocorreram grandes variações de pH. Nesta fase o pH afluente médio do reator UASB foi 6,87, enquanto que o pH do efluente permaneceu na faixa de 7,17, conforme Tabela 22. A concentração de ácidos voláteis diminuiu de 117 para 69 mgHAc.L⁻¹, indicando eficiência no processo de metanização. A alcalinidade total variou de 274 mgCaCO₃.L⁻¹, no afluente, a 315 mgCaCO₃.L⁻¹, no efluente (Tabela 22). Analisando-se estes parâmetros, observa-se que o processo de digestão anaeróbia não foi prejudicado, e produziu um efluente com boa capacidade de tamponamento, garantindo, a estabilidade do sistema.

A concentração média afluente de DQO foi 662 e a do efluente, 193 mgO₂.L⁻¹, resultando numa eficiência de remoção de 71%. As concentrações de DBO₅ na entrada e saída do reator foram, respectivamente, 430 e 119 mgO₂.L⁻¹, apresentando eficiência de 72%. Percebe-se, de acordo com as Figuras 9 e 10, que as eficiências permaneceram estáveis durante todo o período experimental, indicando que as variações de potencial redox que aconteciam a cada mudança de ciclo, ocasionadas pela mudança de substrato no reator, não foram fator interveniente no processo de digestão.

As Figuras 9 e 10 mostram o comportamento da concentração de DQO e DBO₅ afluente e efluente e a eficiência apresentada pelo reator UASB no processo de metanização de esgoto bruto doméstico, na terceira fase do experimento, respectivamente.

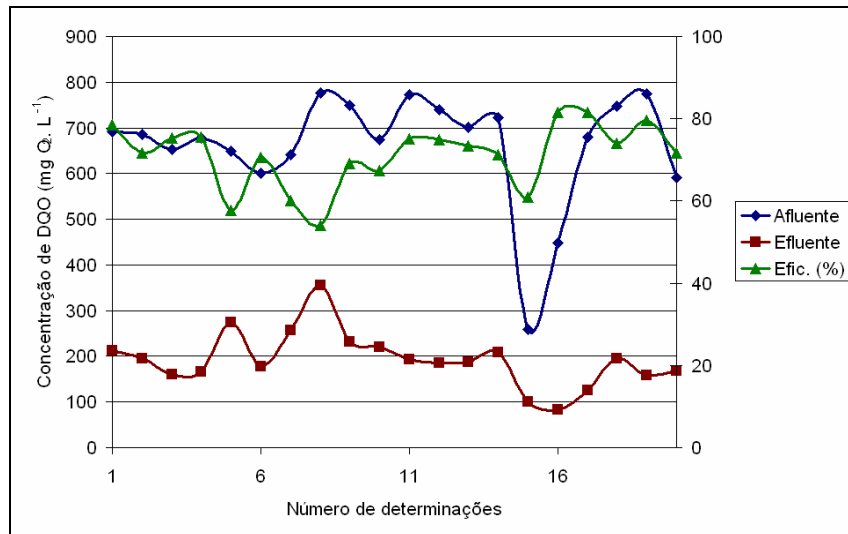


FIGURA 09: Comportamento da concentração de DQO afluente e efluente e a eficiência de remoção apresentada no reator UASB na terceira fase do experimento.

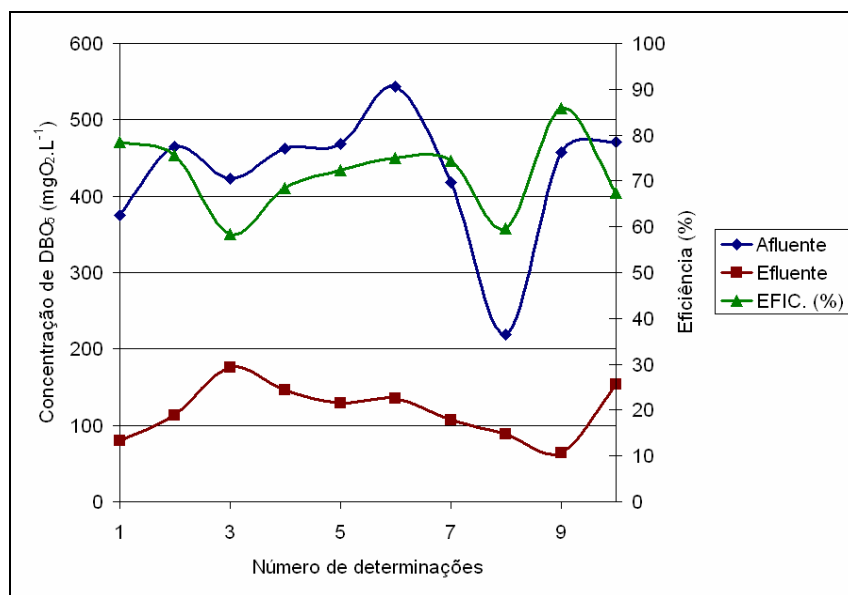


FIGURA 10: Comportamento da concentração de DBO₅ afluente e efluente e a eficiência de remoção apresentada pelo reator UASB na terceira fase do experimento.

Não houve grande variação da relação DBO₅/DQO na entrada e na saída do reator. O afluente apresentou relação de 0,65 e o efluente 0,62, indicando boa degradabilidade da matéria orgânica em ambos os casos. Estes resultados são preocupantes pela qualidade do efluente produzido, se o destino deste for um corpo aquático, tendo em vista a possibilidade de depleção de O₂ ser causada pela degradação deste material.

Os sólidos suspensos totais apresentaram concentrações de 228 mg.L^{-1} na entrada e 54 mg.L^{-1} na saída do reator, resultando em eficiência de remoção de 76%; enquanto os sólidos suspensos voláteis, na entrada foram, em média, 175 e na saída 44 mg.L^{-1} , apresentando uma remoção de 75%. A remoção de sólidos apresentada já era esperada, já que se encontra na faixa média de remoção apresentada por reatores deste tipo.

Com relação aos nutrientes, as concentrações médias de N-NTK afluente e efluente foram, respectivamente, 49 e $37 \text{ mg N-NTK.L}^{-1}$ (eficiência de remoção 24%) e as concentrações médias de nitrogênio amoniacal foram, $37 \text{ mg N-NH}_4\text{.L}^{-1}$ no afluente e $32 \text{ mg N-NH}_4\text{.L}^{-1}$ no efluente (eficiência de remoção 13%). Os valores médios de fósforo total e ortofosfato na entrada do reator foram, 7 mg P.L^{-1} e $4 \text{ mg P-PO}_4^{3-}\text{.L}^{-1}$, respectivamente, enquanto na saída, estes valores foram de 4 mg P.L^{-1} e $5 \text{ mg P-PO}_4^{3-}\text{.L}^{-1}$. Dentre as características do efluente do UASB, como previsto, não ocorreu remoção significativa de nitrogênio e fósforo, esta se dá apenas por assimilação pela população bacteriana encontrada no reator, no entanto observa-se que a concentração de ortofosfato aumentou. Esse aumento é comum na digestão anaeróbia à medida que compostos orgânicos, são hidrolisados e, posteriormente, fermentados, transformando o fósforo orgânico em ortofosfato.

A eficiência do reator na remoção de sulfato foi de 44%, apresentando concentração média afluente de $81 \text{ mg S-SO}_4^{2-}\text{.L}^{-1}$ e efluente $45 \text{ mg S-SO}_4^{2-}\text{.L}^{-1}$.

A relação afluente DQO/SO_4^{2-} foi de 8,2; ficando apenas um pouco abaixo do recomendado para que não haja inibição do processo anaeróbio. Porém, de acordo com os dados apresentados anteriormente, verifica-se que o processo de digestão não foi prejudicado.

5.3.2 Segundo Ciclo - Desnitrificação

O pH afluente do reator UASB foi em média 7,26, enquanto que o pH do efluente permaneceu na faixa de 7,31, conforme Tabela 22. Portanto, pode-se entender que o reator UASB não experimentou grandes variações de pH, a ponto de comprometer seu desempenho, favorecendo desta forma o desenvolvimento das bactérias desnitrificantes.

A Figura 11 apresenta o comportamento da alcalinidade total efluente do reator UASB e a alcalinidade teórica. As concentrações médias de alcalinidade total afluente e efluente do reator foram, respectivamente, 120 e 165 mgCaCO₃.L⁻¹. Portanto, teoricamente, era esperada uma alcalinidade total efluente de 173 mgCaCO₃.L⁻¹. Percebe-se variação de menos de 5% com relação à alcalinidade total real (165 mgCaCO₃.L⁻¹), conforme mostra a Figura 11.

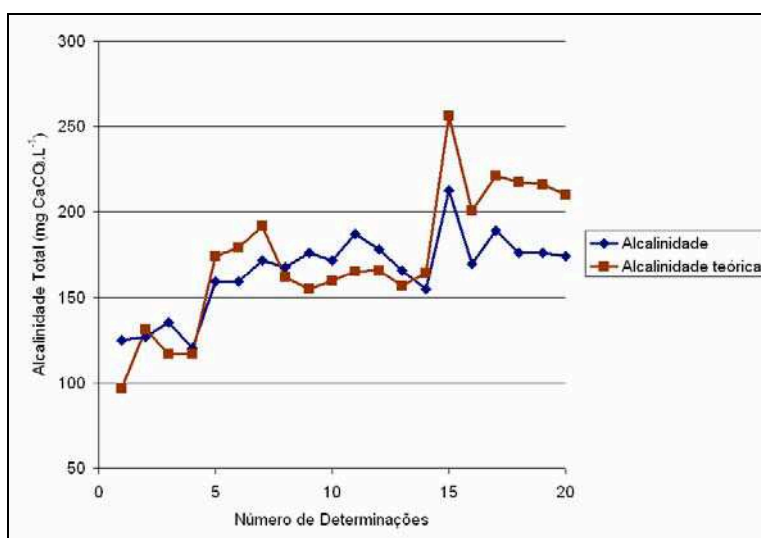


FIGURA 11: Comportamento da alcalinidade total efluente do reator UASB e da alcalinidade total teórica na terceira fase do experimento.

A variação apresentada entre a alcalinidade real e a alcalinidade teórica foi analisada através de análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) e os resultados são apresentados na Tabela 23.

TABELA 23: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) da alcalinidade total real e teórica, na terceira fase do experimento.

Fonte de variação	G.L.	Q.M.	F	F crítico
Tratamento	1	633,7125	0,591805	7,352545
Resíduo	38	1070,814		
Total	39			

As concentrações de AGV e DQO e DBO₅ aumentaram. A média da concentração afluente de AGV foi de 5 mgHAc.L⁻¹ e a do efluente de 10 mgHAc.L⁻¹, havendo portanto, um aumento de 50% no efluente. A concentração média afluente de DQO foi 42 e a do efluente, 66 mgO₂.L⁻¹, resultando no aumento de 36%. As concentrações de DBO₅ na entrada e saída do reator foram, respectivamente, 8 e 32 mgO₂.L⁻¹, apresentando aumento de 75%.

Considerando-se que no ciclo anterior, ocorria o processo de metanização, o aumento dessas concentrações pode ser justificado, devido ao arraste de material orgânico remanescente deste processo e/ou pela hidrólise do lodo, como citado anteriormente. Analisando-se o período diário de operação do reator UASB, no processo de metanização, nessa fase, têm-se que pelo menos 0,5g.dia⁻¹ de AGV eram retidos no reator, enquanto para as variáveis DQO e SSV, havia acúmulo de aproximadamente 1,3 e 0,31 g.dia⁻¹, respectivamente. Portanto, quando acontecia a passagem do efluente nitrificado, que apresentava baixas concentrações dessas variáveis, havia um pequeno consumo, devido ao processo de desnitrificação, porém, a maior remoção era física através da expulsão do reator pelo fluxo hidráulico.

As Tabelas 24 e 25 apresentam os resultados das análises de variância realizadas com relação aos aumentos das concentrações de DQO e DBO₅ ocorridos na saída do reator. Estes resultados indicam que os aumentos foram significativos, porém, ainda se encontram numa baixa faixa de concentração.

TABELA 24: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de DQO afluente e efluente, na terceira fase do experimento.

Fonte de variação	G.L.	Q. M.	F	F crítico
Tratamento	1	5650,005	39,69852	4,098172
Resíduo	38	142,3228		
Total	39			

TABELA 25: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de DBO₅ afluente e efluente, na terceira fase do experimento.

Fonte de variação	G.L.	Q. M.	F	F crítico
Tratamento	1	1529,938	19,95692	4,413873
Resíduo	18	76,66203		
Total	19			

Conforme os dados da Tabela 20, as concentrações de NTK e N-amoniacal, no efluente do reator UASB, foram superiores às da alimentação. A concentração média afluente de NTK foi 2 mgN-NTK.L⁻¹ e efluente, 9 mgN-NTK.L⁻¹, enquanto as concentrações de N-amoniacal na entrada e saída do reator foram, respectivamente, 1 e 8 mgN-NH₄⁺.L⁻¹.

Os resultados das análises de variância mostraram que as diferenças de concentrações de NTK e N-amoniacal entre entrada e saída do reator são significativas em nível de significância ($\alpha = 0,01$). As Tabelas 26 e 27 mostram esses resultados.

TABELA 26: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de NTK afluente e efluente, na terceira fase do experimento.

Fonte de variação	G.L.	Q. M.	F	F crítico
Tratamento	1	490,6029	75,13235	4,098172
Resíduo	38	6,52985		
Total	39			

TABELA 27: Análise de variância em nível de significância ($\alpha = 0,01$) das concentrações de N-amoniaco afluente e efluente, na terceira fase do experimento.

Fonte de variação	G.L.	Q. M.	F	F crítico
Tratamento	1	448,1038	111,4818	4,098172
Resíduo	38	4,019525		
Total	39			

O aumento de NTK na saída do reator indica que houve arraste de material dissolvido no lodo, e o aumento de N-amoniaco indica ocorrência da redução de nitrato por desassimilação. Apesar de apresentar aumento significativo dessas variáveis, é importante destacar que de acordo com o CONAMA (2005) ainda se encontram na faixa adequada para lançamento em ecossistemas aquáticos.

A eficiência de remoção de nitrato foi de 54% e houve aumento da concentração de nitrito. A relação DQO/N-NO₃⁻ afluente foi de 2,6; o que pode indicar que a remoção poderia ter sido maior se fosse utilizada uma fonte externa de carbono, considerando-se que a relação ótima para esse processo é de maior que 5.

A Figura 12 apresenta o comportamento da concentração de nitrogênio nas formas oxidadas afluente e efluente do reator UASB, e a eficiência de remoção. Nota-se que esta foi, aumentando progressivamente, alcançando eficiência maior que 50% após o sétimo dia. Esse fenômeno indica que houve satisfatória adaptação do lodo anaeróbio ao substrato aeróbio.

O aumento da concentração de nitrito no efluente pode indicar que o processo de desnitrificação foi incompleto, considerando-se a equação (21) do catabolismo bacteriano. O processo, aparentemente, cessou na 1ª etapa, reduzindo parte do nitrato para nitrito.

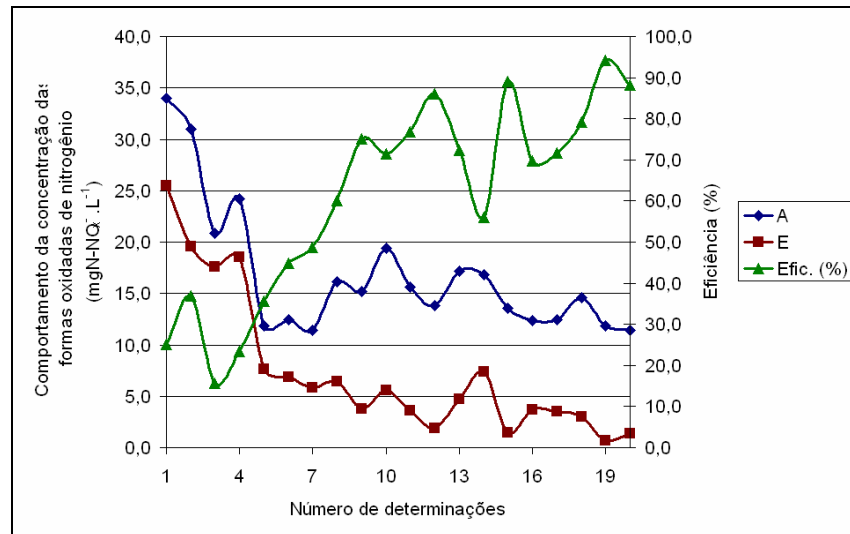


FIGURA 12: Comportamento da concentração das formas oxidadas de nitrogênio afluente e efluente e a eficiência de remoção apresentada no reator UASB na terceira fase do experimento.

Análise do material orgânico no reator UASB

Nesta fase também foi quantificada a concentração de sólidos no lodo, e estimado o consumo de DQO nos processos de desnitrificação e metanização, bem como na redução de sulfato, para a realização do balanço de DQO no reator UASB. A Tabela 28 apresenta a massa de sólidos totais e suspensos e suas frações do lodo no início e no fim do período experimental na terceira fase.

De acordo com os valores das concentrações de DQO afluente e efluente medidos nessa fase, 662 e 193 mgO₂.L⁻¹, respectivamente, foi possível estimar a produção de lodo que deveria ocorrer durante o processo de metanização, através da equação 27. A produção de lodo para todo o período experimental deveria ser de 192g SSV.

TABELA 28: Massa de sólidos totais e suspensos e suas frações do lodo no início e no fim do período experimental na terceira fase do experimento.

	Sólidos Totais	Sólidos Totais Voláteis	Sólidos Suspensos Totais	Sólidos Suspensos Voláteis
Lodo Inicial (g)	94	86	62	55
Lodo Final (g)	86	78	55	31
Redução (%)	8	9	12	43

Nesta fase, a redução observada para os sólidos totais e sólidos totais voláteis não foi significativa. A maior redução foi de sólidos suspensos voláteis, evidenciando que esta é a fonte de carbono mais facilmente utilizada pelas bactérias desnitrificantes, como já constatado por Sousa & Foresti (1999).

Durante o ciclo de 18 horas de metanização, no reator UASB, ocorreu a retenção de biomassa. Os microrganismos presentes no sistema aquoso formam microestruturas floculadas que, facilmente, por sedimentação, se separam da fase líquida. A contínua alimentação do reator, devido à velocidade ascensional do afluente, favorece uma seletividade dos organismos que passam a se aderir uns aos outros formando flocos e posteriormente grânulos (Guiot et al., 1992).

Na camada externa destas microestruturas do lodo havia adsorção de substrato rapidamente biodegradável que era consumido posteriormente no processo de desnitrificação, além de também ser carregado para fora do reator na passagem do efluente nitrificado, o que justifica o aumento de alguns parâmetros como DQO e AGV na saída do reator no segundo ciclo.

Esse consumo de lodo evidencia pontos positivos na realização dos processos de metanização e desnitrificação no mesmo reator, maior estabilização do lodo e indica a menor ocorrência ou a não necessidade de descartes periódicos de lodo.

Através do balanço de DQO no reator UASB, detalhado na Tabela 29, observa-se que a fração medida nos efluentes corresponde apenas 77% do total afluente. Portanto, 23% da DQO afluente não pode ser detectada no efluente. É provável que parte tenha sido expelida do reator na forma de lodo, arrastado pelos gases oriundos dos processos de metanização, desnitrificação e sulfetogênese.

TABELA 29: Balanço de DQO do reator UASB, durante a terceira fase de operação do experimento

Parâmetros	DQO afluente (gDQO.dia ⁻¹)	Parâmetros	DQO afluente (gDQO.dia ⁻¹)
DQO _{afluente1}	15,5	DQO _{metanização}	8,6
DQO _{afluente2}	0,7	DQO _{desnitrificação}	0,4
DQO _{lodo-i}	1,2	DQO _{sulfetogênese}	0,6
DQO _{lodo-p}	2,3	DQO _{efluente1}	4,5
		DQO _{efluente2}	1,0
TOTAL	19,7		15,1

% balanço = $(DQO_{sai}/DQO_{entra}).100 = 77\%$

5.4 Comparação entre as fases experimentais

A análise de significância permitiu observar se as diferenças de eficiência obtidas entre as fases, com relação ao processo de desnitrificação, foram significativas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 30.

TABELA 30: Resultados do teste Kruskal-Wallis

Comparação	Diferença entre os tratamentos	P valor
Primeira Fase vs Segunda Fase	25,179 **	P<0,01
Primeira Fase vs Terceira Fase	16,833***	P< 0,001
Segunda Fase vs Terceira Fase	8,346 ^{ns}	P> 0,05

Os asteriscos após as diferenças entre os tratamentos representam o grau de significância; ns, indica que a diferença não foi significativa.

De acordo com os resultados encontrados na Tabela 30, percebe-se que não houve diferença significativa entre as eficiências apresentadas pelas segunda e terceira fases, porém, estas diferem significativamente com relação à primeira. Pode-se observar que o aporte externo de carbono, realizado na primeira fase, foi de grande importância na eficiência apresentada pelo reator, visto que, esta fase apresentou a maior e mais significativa eficiência (90%).

De acordo com os resultados estatísticos obtidos, o tempo de detenção menor (3 horas) praticado na terceira fase, não afetou o desempenho do reator na eficiência de remoção de compostos nitrogenados. Portanto, pode-se afirmar que, um tempo de detenção tão longo quanto o praticado na segunda fase (6 horas), não é necessário.

Ao realizarem-se os processos de metanização e desnitrificação no mesmo reator UASB, as variáveis que merecem maior destaque são: potencial redox, alcalinidade e consumo de material orgânico.

Diante as dificuldades de medição da variável potencial redox, não se realizou tal averiguação neste trabalho, porém, de acordo com a literatura, espera-se que o ambiente anaeróbio encontrado no interior do reator UASB apresente potencial na ordem de -600mV, portanto, um ambiente reduzido, enquanto que para o efluente do filtro aerado submerso para nitrificação era esperado um potencial na ordem de +430mV, ambiente oxidado. Este fator é de fundamental importância quando se observa a competição existente entre as bactérias desnitrificantes e as metanogênicas.

Abreu (1994) mostrou que a metanogênese é inibida quando há presença de nitrato e nitrito, portanto, a prioridade é das bactérias desnitrificantes. A inibição se deve ao elevado valor do potencial redox originado pela presença de concentrações elevadas de compostos oxidados de nitrogênio. Por outro lado, Akunna et al. (1994) afirmam que a metanogênese é reativada quando acontece a redução destes compostos oxidados de nitrogênio ou quando a relação DQO/N-NO_x⁻ é muito alta, porém, em termos gerais, com uma relação C/N alta, a via principal de redução de nitrato é a desassimilatória, já que em condições de limitação de aceptores de elétrons se favorece a via que permite a eliminação de maior número de elétrons. Já em condições onde a relação C/N é baixa, se favorece a desnitrificação, pois permite a obtenção de maior quantidade de energia por mol de substrato consumido.

De acordo com os resultados observados, aparentemente não houve inibição de nenhum dos processos, visto que as eficiências de remoção foram satisfatórias.

Importante observar também a existência de outra atividade competidora entre as bactérias redutoras de sulfato e as metanogênicas. Devido estas bactérias poderem utilizar o acetato como fonte de carbono e energia para o seu crescimento, em sistemas onde estes dois grupos estejam presentes, a competição entre eles pode afetar o desempenho do sistema de tratamento. A digestão anaeróbia ocorre sem problemas quando aquela relação é superior a 10. Com a diminuição, a concentração do H₂S aumenta no reator e a capacidade de arraste do

biogás formado decai rapidamente, aumentando a quantidade de H_2S solúvel no efluente inibindo, portanto, a atividade das bactérias metanogênicas (Lettinga et al., 1984). Percebe-se também que, termodinamicamente, a redução de sulfato a sulfeto é mais favorável que a metanogênese, utilizando tanto o acetato quanto o hidrogênio como substrato, portanto, nesta competição, as bactérias redutoras de sulfato têm prioridade (Foresti, 1994).

Observou-se em todas as fases do experimento que o pH do reator UASB não sofreu grandes variações que pudessem afetar os processos de metanização e desnitrificação visto que os valores alcançados estavam na faixa de desenvolvimento ótimo de ambas as bactérias (metanogênicas e desnitrificantes). Contudo, observou-se aumento na alcalinidade total o que indica que ambos os processos ocorreram de forma satisfatória.

No processo de digestão anaeróbia, a alcalinidade é gerada a partir da amonificação ou pela remoção dos ácidos voláteis, garantindo a manutenção do pH e a estabilidade do processo. A redução de acidez tanto pode ocorrer por dessorção de CO_2 na produção de biogás, quanto na conversão de ácidos voláteis para metano.

O processo de desnitrificação também gera alcalinidade. Estequiometricamente, para cada mol de nitrogênio, na forma de nitrato, que é reduzido (14g N) há produção de 50g de alcalinidade em termos de $CaCO_3$. Dessa forma, este processo aumenta a alcalinidade em 3,57mg $CaCO_3$ por cada mg de nitrogênio na forma de nitrato reduzido (van Haandel e Marais, 1999). Através destas relações, pode-se calcular a alcalinidade teórica, nas segunda e terceira fases do experimento e verificou-se que não houve grande variação quando comparada à alcalinidade real, indicando, portanto, que o processo de desnitrificação aconteceu de forma esperada.

O consumo de material carbonáceo no reator UASB também foi analisado. Percebeu-se que a eficiência média de remoção desta variável, expresso em DQO, na primeira e terceira fases, estava na faixa esperada de remoção para este tipo de reator, o que evidencia a não

inibição da atividade das bactérias metanogênicas. Outro fator importante é o TDH do reator no processo de metanização. Operou-se o reator UASB, na terceira fase, com TDH de 6h. Quanto menor esse tempo, menos estabilizada a matéria orgânica, portanto, mais material prontamente disponível para o processo de desnitrificação. Porém, observou-se ainda, aumento de variáveis como, AGV e DQO no efluente após o processo de desnitrificação. Aliado a este aumento, percebeu-se também, diminuição dos sólidos suspensos voláteis do lodo anaeróbio.

A contínua alimentação do reator, devido à velocidade ascensional do afluente, favorece uma seletividade dos organismos que passam a se aderir uns aos outros formando flocos e posteriormente grânulos (Guiot et al., 1992). Na camada externa destas microestruturas do lodo havia adsorção de substrato rapidamente biodegradável que era consumido posteriormente no processo de desnitrificação, além de também ser carregado para fora do reator na passagem do efluente nitrificado, o que justifica o aumento dessas variáveis na saída do reator no segundo ciclo da segunda e terceira fases.

É importante considerar também que o lodo apresentou-se como favorável fonte de carbono para o processo de desnitrificação, fato que justifica a diminuição dos sólidos suspensos voláteis. Entende-se que este consumo de lodo ocorrido no reator deve-se à oxidação da fração mais lentamente biodegradável, após hidrólise e fermentação, produz compostos reduzidos, como ácidos voláteis que também são utilizados no processo de desnitrificação.

7 CONCLUSÕES

A eficiência de remoção de nitrato foi de 90% na primeira fase, com adição de fonte externa de carbono, indicando a viabilidade técnica e operacional de ocorrência simultânea do processo de metanização e desnitrificação no mesmo reator anaeróbio de manta de lodo.

A eficiência de remoção de material carbonáceo, expresso em DQO ocorrido no reator UASB, tanto na primeira, quanto na terceira fase foi de aproximadamente 71%, e a eficiência de remoção de DBO_5 foi de 72%; valores próximos aos encontrados na literatura, portanto, o processo de metanização neste sistema não foi prejudicado.

A produção de alcalinidade real observada durante a desnitrificação nas segunda e terceira fases foi próxima da teórica, variando menos de 2% na segunda fase e 5% na terceira, mostrando que efetivamente ocorreu desnitrificação no reator UASB.

O uso de uma fonte externa de carbono (esgoto bruto) mostrou-se eficiente no melhoramento do desempenho do reator, visto que a primeira fase foi a que apresentou eficiência significativamente maior com relação às outras.

A redução significativa da concentração de sólidos suspensos voláteis presente no lodo, nas três fases, indica que este se caracteriza como fonte de carbono adequada para o processo de desnitrificação.

A ausência de diferença significativa entre as remoções médias na segunda e terceira fases, com TDH de 6 e 3 horas, respectivamente, indica que o processo de desnitrificação não foi prejudicado com TDH reduzido.

As mudanças de potencial redox ocasionadas pela diferença de substratos (esgoto bruto e efluente nitrificado) no reator não afetaram a eficiência do mesmo nem no processo de metanização, nem na desnitrificação.

8 RECOMENDAÇÕES

- Realizar testes de atividade metanogênica e sulfetogênica;
- Quantificar a concentração de organismos desnitrificantes por grama de sólidos suspensos voláteis;
- Medir o potencial redox na área da manta de lodo, na área de turbulência e no separador de fases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, L.M. **Aspectos microbiológicos de los procesos de nitrificación-denitrificación.** In: 3º Taller Y Seminario Latino-Americano de Tratamiento Anaeróbico de Águas Residuales. Montevideo, Uruguay, p. 55-63. 1994.

APHA. AWWA. WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 20 ed. Washington, DC.: American Public Health Association. American Water Association. American Waster Works Association, Water pollution Control Federation, 2003.

ANDREOLI, C. V. FRANÇA, M.; FERREIRA, A. C.; CHERUBINI, C. **Avaliação da biodegradabilidade e biodisponibilidade do lodo de esgoto anaeróbico termicamente tratado com uso de biogás.** 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Anais... Joinvile, set., 2003.

AKUNNA, J.C.; BIZEAU, C.; MOLETTA, R. **Nitrate reduction by anaerobic sludge using glucose at various nitrate concentrations: ammonification, denitrification and methanogenic activities.** Environmental Technology, v.15, p. 41-49, 1994.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. S. L. **Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle.** Engenharia Sanitária e Ambiental. v.10 - Nº 2 - abr-jun, 152-161, 2005.

BARNES, D.; BLISS, P. J. **Biological control of nitrogen in wastewater treatment.** E. & F. N. Spon. 327 p. London. 1983.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à engenharia ambiental.** Editora Prentice Hall. São Paulo, 2002.

BRANCO,S.M. **Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária.** 3 ed. São Paulo. CETESB. 616p. 1986.

BUCHAUER, K. A. **Comparison of two simple titration procedure to determine volatile fatty acids in effluents to wastewater and sludge treatment process.** Water S.A., v. 24, n.1, p. 49-56, 1998.

CAMPOS, J. R. (org.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbico e disposição controlada no solo.** Rio de Janeiro : ABES, 1999. 464 p. Projeto PROSAB.

CAVALCANTI, C. **Desenvolvimento e natureza: estudos para uma sociedade sustentável**. São Paulo, Cortez Editora, 1995. 429 p.

ÇEÇEN, F.; GONENÇ, I.E. **Nitrification-denitrification of high-strength nitrogen waste in two upflow submerged filters**. Water Science Technology, London, v.26, n.9/11, p.2225-2228, 1992.

CERVANTES-CARRILLO, F. **Avances en la Eliminación Biológica del Nitrógeno de las Aguas Residuales**. Revista Latinoamericana de Microbiología ,42:73-82. 2000

CHERNICHARO, C. A. L., **Reatores anaeróbios**. Princípios do tratamento Biológico de águas residuárias. DESA/UFMG. Belo Horizonte – MG, v.5, 1997.

CHUI, P. C.; TERASHIMA , Y.; TAY , J. H.; OZAKI , H.; JEYASEELAN, S. **Nitrogen removal in a submerged filter with no effluent recirculation**. Water Science and Technology. v. 42, n 3–4, p 51–58. 2000.

CIMA. Comissão Interministerial para Preparação da Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento. **O Desafio do Desenvolvimento Sustentável: relatório do Brasil para a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento**. Brasília: Secretaria de Imprensa/ Presidência da República, 1991.

CMMA. Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento. **Nosso futuro comum**. Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas, 1988.

CONAMA. Resolução nº 357. 17/03/ 2005. Brasil, 2005.

DRTIL, M. NÉMETH, P. KUCMAN, K. BODÍK, I. KASPEREK, V. **Acidobasic balances in the course of heterotrophic denitrification**. Water Resources. v. 29, n. 5. p. 1353-1360, 1995.

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

FERNANDES, A. M. **O paradigma clássico versus o surgimento de um novo paradigma de ciência e da tecnologia e suas relações com o homem, a natureza, a história e a cultura**. In: Natureza, História e Cultura: Repensando o social. Ed. Universitária Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1993. v.4 – nº especial. p. 51-55.

FORESTI, E. **Fundamentos do processo de digestão anaeróbia**. In: 3º Taller Y Seminario Latino-Americano de Tratamiento Anaeróbico de Águas Residuales. Montevideo, Uruguay, p. 97-110. 1994.

GOMES, M. L. (org), et al. **Proposta para um sistema de indicadores de desenvolvimento sustentável**. Direção Geral do Ambiente. Graf & Lito, Ltda., 2000.

GONÇALVES, C. W. P. **Os (des)caminhos do meio ambiente**. 8 ed. São Paulo: Contexto, 2001.

GUIOT, S. R., PAUSS, A. & COSTERTON, J. W. **A structured model of the anaerobic granule consortium**. Water Science and Technology, 25, 7. p. 1561-1567. 1992.

HUNIK, J. H.; MEIJER, H. J. G.; TRAMPER, J. **Kinetics of Nitrobacter agilis at extreme substrate, product and salt concentrations**. Applied and Microbiology Biotechnology, 442-448. 1993.

ILIES, P.; MAVINIC, D.S.. **The Effect of Decreased Ambient Temperature on the Biological Nitrification and Denitrification of a High Ammonia Landfill Leachate**. Water Research. Britain.v. 35, n 8, pp. 2065-2072. 2001.

IZOLDI, L. A. KOETZ, P. R., IZOLDI, L.; A. **Pós-tratamento de efluente nitrificado da parboilização de arroz utilizando desnitrificação em reator UASB**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental. v.10 - nº 4 - out-dez 2005, p. 271-277.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**, 3ªed. ABES. Rio de Janeiro, 1995.

KÜSTER, A. **Democracia e Sustentabilidade: Experiências no Ceará, Nordeste do Brasil**. Fortaleza, Expressão gráfica e Editora, 2003.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 5 ed. 2001.

LETTINGA, G.; HULSHOFF P. L. W.; KOSTER, I. W.; WIEGANT, W. M.; ZEEUW, W. J.; RINZEMA, A.; GRIN, P. C.; ROERSMA, R. E.; HOBMA, S. W. **High-rate anaerobic waste water treatment using UASB reactor under a wide range of temperatures conditions**. Biotechnology and Genetic Engineering Reviews, v. 2, p. 253-284. 1984.

LOPES, L. F.; KOETZ, P.R.; SANTOS, M.S. **Denitrification on the top of UASB reactors of rice wastewaters**. Water Science and Technology v. 44 n. 4 , p. 79–82,2001.

MATSUI, S.; YAMAMOTO, R. **A new method of sulphur denitrification for sewage treatment by a fluidized bed reactor**. Water science technology. v.18. Tokyo, p. 355-362, 1986.

MATSUZAKA, E., NOMURA, N., NAKAJIMA-KAMBE, T., OKADA, N., NAKAHARA, T. **A Simple Screening Procedure for Heterotrophic Nitrifying Bacteria with Oxygen-Tolerant Denitrification Activity**. Journal of bioscience and bioengineering.v. 95, n 4, 409-411, 2003.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: treatment, disposal, reuse**. 5^aed. McGRAW-HILL. Singapore, 2003.

MOLETTA, R. **Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion**. Water Science and Technology. v 51. n 1. pp 137–144, 2005.

MÜNCH, E. V., LANT, P., KELLER, J., **Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors**. Water resources. v. 30. n 2. p 277-284. 1995.

ODUM, E. P. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

PEREIRA-RAMIREZ, O.; ANTUNES, R. M.; QUADRO, M. S.; KOETZ, P. R. **Pós-tratamento de efluentes de reator UASB com filtros anaeróbios**. Revista Brasileira de AGROCIÊNCIA, v.7 n 3, p.209-212, set-dez, 2001.

PONTING, C. **Uma História Verde do Mundo**. Rio de Janeiro: Civilização Brasileira, 1995.

RITTMANN, B.E; REGAN, J.M; BTAHL, D.A.; **Nitrification as a source of soluble organic substrate in biological treatment**. Water Science and Technology, v.30. n.6, 1994. p. 1-8.

RIZZO, A. C. L.; LEITE, S. G. F.; **Produção de sulfeto em reator do tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais pesados de efluentes**. CETEM / MCT, 2004.

SACHS, I. **Ecodesenvolvimento**. Crescer sem destruir. São Paulo: Editora Vértice, 1986.

SALAS, H.; MARTINO, P. **Metodologias Simplificadas para la Evaluación de Eutroficación en Lagos Cálidos Tropicales**. Programa Regional CEPIS/HPE/IOPS, Versão revisada, 52p, 2001.

SÁNCHEZ, M.; MOSQUERA-CORRAL, A.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J.M.. **Simple Methods for the Determination of the Denitrifying Activity of Sludges**. Bioresource Technology. p.1-6. 2000.

SHRIMALI, M., SINGH, K.P. **New methods of nitrate removal from water**. Environmental Pollution, n 112, p351-359, 2001.

SMITH, V.M; TILMAN, G.D; NEKOLA, J.C., **Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems**. Environmental Pollution, 1999.

SOUSA, J. T. de.; FORESTI, E. **Utilização de lodo anaeróbio como fonte externa de carbono no processo de desnitrificação de águas residuárias**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. Campina Grande-PB, v. 3, n. 1, p. 69-73, 1999.

SOUSA, J.T; SANTOS, K. D; OLIVEIRA, M. P; NUNES, L. S. **Tratamento de esgotos sanitários utilizando lodos ativados com biomassas aderida e dispersa**. In: SIBESA - Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Fortaleza, 2006.

SPERLING, M. V. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. V1: **Introdução à qualidade das águas e o tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1996, 243 p.

THOMAS, K. **O homem e o mundo natural**. Companhia das Letras, São Paulo, 1996. 454 p.

TUNDISI, J.G. **Ambiente, Represas e Barragens**. Revista Ciência Hoje. v.5, n.27, p. 48-54, 1986.

VAN HAANDEL, A.C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos**. Campina Grande: Epgraf, 1994.

VAN HAANDEL, A. C; MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado**. Campina Grande : Epgraf, 1999.

VAZOLLER, R. F.; CANHOS, V. P.; MANFIO, G. P. **Diversidade no Domínio Archae**. In: Carlos Alredo Joly; Carlos Eduardo de Mattos Bicudo. (Org.). Biodiversidade do Estado de São Paulo, Brasil: síntese do conhecimento ao final do século XX. 1 ed. São Paulo: FAPESP, 1999, v. 1, p. 15-24.

VERSIANI, B. M; JORDÃO, E. P; JÚNIOR VOLSCHAN, I; DEZOTTI, M. W. C; AZEVEDO, J. P. S. **Fatores intervenientes no desempenho de um reator UASB submetido a diferentes condições operacionais**. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003.

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

WETZEL, R.G., **Limnologia**. Fundação Calouste Gulbenkian. 1993. 1011 p.