



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química

MARINA CELANT DE PRÁ

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE PROTÓTIPO DE
REATOR PARA APLICAÇÃO DO PROCESSO DE DESAMONI-
FICAÇÃO UTILIZANDO DIGESTATO DA SUINOCULTURA**

Florianópolis
2017

Marina Celant De Prá

DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE PROTÓTIPO DE REATOR PARA APLICAÇÃO DO PROCESSO DE DESAMONIFICAÇÃO UTILIZANDO DIGESTATO DA SUINOCULTURA

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Hugo M. Soares
Coorientador: Prof. Dr. Airton Kunz

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

De Prá, Marina Celant

Desenvolvimento e validação de protótipo de reator para aplicação do processo de Desamonificação utilizando digestato da suinocultura / Marina Celant De Prá ; orientador, Hugo Moreira Soares ; coorientador, Airton Kunz. - Florianópolis, SC, 2017.

133 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. I. Soares, Hugo Moreira. II. Kunz, Airton. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Dedico este trabalho ao colega, amigo e amor Marcelo, por ter contribuído com esse trabalho como se fosse seu.

AGRADECIMENTOS

Agradecer é admitir que houve um momento em que se precisou de alguém, é reconhecer a importância, em especial, dos que serão mencionados:

A Deus, pela proteção constante, por ser fonte de fé, força e direção em todos os momentos de minha vida.

Aos meus pais, Altair e Neiva, e minha irmã, Joana, pelo apoio, paciência e amor incondicional. Amo vocês!

A minha sobrinha e afilhada Isadora, por mesmo tão pequeninha ter me dado paz e sorrisos doces nos momentos necessários.

Ao Marcelo Bortoli, pela força incondicional, palavras de incentivo, gestos de compreensão e atitudes de amor. Você é meu alicerce!

Ao professor orientador Dr. Hugo Moreira Soares, pela orientação, ensinamentos e conversas fundamentais para minha formação.

Ao professor coorientador Dr. Airton Kunz, pelo aprendizado, amizade e sobretudo confiança, por dar um sentido maior a esse trabalho e sonhar os mesmos sonhos profissionais.

Ao professor Dr. Willibaldo Schimdell, pelo auxílio na engenharia bioquímica e ótimas conversas desde o mestrado.

Ao Dr. Matias Vanotti, pelos 3 meses incríveis de aprendizado nos EUA, pela oportunidade e conhecimento adquirido. *Thank you!*

A todos os meus queridos colegas e amigos do Laboratório de Experimentação e Análises Ambientais da Embrapa Suínos e Aves, em especial a Jéssica, Taís, Shirley e Sabrina pelo apoio na realização das análises e experimentos.

Aos docentes do curso de Engenharia Química que contribuíram para minha formação profissional e pessoal nestes anos de doutorado.

A Embrapa Suínos e Aves, pela disposição dos recursos e espaço físico necessário para o desenvolvimento do trabalho, e a CAPES, pela bolsa concedida.

A todos, MUITO OBRIGADA!

A menor distância entre dois pontos nem sempre é
uma linha reta.

(Albert Einstein)

RESUMO

Dentre os processos para remoção autotrófica de nitrogênio, a desamonificação se destaca por alcançar maiores eficiências e reduzir custos no tratamento de efluentes concentrados com baixa relação C/N, como os digestatos da suinocultura. Apesar de muito estudado nos últimos anos, ainda existem desafios em torno da configuração de reatores e implementação do processo em maior escala de operação. Em função disso, a hipótese geral desse trabalho teve como desafio o desenvolvimento e validação de um protótipo de reator eficiente para aplicabilidade do processo de desamonificação, evitando a exposição das bactérias às condições de estresse e visando a transferência da tecnologia otimizada para o campo. O reator desenvolvido foi denominado DESAMMOX e projetado para operar em escoamento contínuo, do tipo *airlift* de tubos concêntricos, agitado e misturado pneumaticamente, aliado a geometria própria de dimensionamento com fundo cônico para favorecer os dois grupos de bactérias do processo de desamonificação: as bactérias oxidadoras de amônia (BOA) e as bactérias com atividade anammox. O resultado da caracterização hidrodinâmica indicou o regime de escoamento do reator como fluxo predominante para mistura completa, sendo o tempo de retenção hidráulica (TRH) de 6 horas o melhor em termos de operação do sistema. Nessa condição, as anomalias de curto circuito e zonas mortas são reduzidas, atingindo bons resultados de eficiência hidráulica. Após inoculação, foi possível realizar a partida do reator DESAMMOX levando 12 dias para estabelecer o processo. Além disso, o processo estabelecido foi capaz de suportar ampla variabilidade da concentração do substrato, adaptando-se bem a situações de estresse. Sob condições controladas, à 25°C, TRH de 6 h, concentração de amônia de 200 mgN-NH₃/L e diluição do digestato realizada com água da torneira o protótipo alcançou uma eficiência média de remoção de amônia de 95,5% e remoção de nitrogênio total de 84%. Quando implementado o reciclo do efluente final e utilizado do mesmo para diluição do digestato, a eficiência foi mantida atingindo 90% de remoção de amônia e 84% de nitrogênio total, demonstrando a permanência e estabilidade do processo de desamonificação no reator DESAMMOX. Aproximadamente 88% do efluente final foi reutilizado no sistema, reduzindo o consumo de água do processo, sendo que o volume excedente se apresentou apto para lançamento em corpos d'água segundo legislação ambiental vigente.

Palavras-chave: Remoção de nitrogênio, caracterização hidrodinâmica, desamonificação.

ABSTRACT

Among the processes for autotrophic nitrogen removal, the deammonification process stands out for achieving greater efficiencies and reducing costs in the treatment of concentrated effluents at low C/N ratio, such as swine digestate. Although already studied in recent years, there are still challenges surrounding the reactors configuration and large-scale implementation of this process. The main hypothesis of this thesis was the development and validation of a new and efficient reactor prototype for deammonification process, avoiding the bacteria stress conditions and aiming the scale-up to the field. The developed reactor is called DESAMMOX and was designed to work in continuous flow, as airlift with concentric tubes, pneumatically mixed and allied to the itself geometry of conical bottom to favor the two groups of Deammonification bacteria: the ammonia oxidizing bacteria (AOB) and the Anammox bacteria. The hydrodynamic characterization results showed the reactor regime flow as complete mixing, with the best hydraulic retention time (HRT) of 6 hours. In this condition, short-circuit and dead-zone anomalies are reduced, achieving good hydraulic efficiency during the system operation. After inoculation, the DESAMMOX reactor achieved the start-up with 12 day. In addition, the reactor was robust for deammonification process, supporting wide variability of feed concentration and well adapting to stress situations. Under controlled conditions, at 25°C, HRT of 6 h, 200 mgN-NH₃/L and digestate dilution performed with tap water the prototype achieved an ammonia removal efficiency of 95.5% and total nitrogen removal efficiency of 84%. When the DESAMMOX final effluent was recirculated and used to dilute the digestate reactor influent, the efficiency was maintained reaching 90% for ammonia removal and 60% for total nitrogen removal, showing the good performance and stability of the deammonification process in the reactor. Approximately 88% of the final effluent was reused in the system, saving water and the surplus volume was able to be released in water bodies according to the brazilian environmental legislation.

Keywords: Nitrogen removal, hydrodinamic characterization, deammonification.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1 – Representação esquemática das reações envolvidas no ciclo do nitrogênio	36
Figura 1.2 – Efeito da temperatura sobre a velocidade de crescimento das BOA e das BON.....	45
Figura 1.3 – Esquema do processo de nitrificação parcial + ANAMMOX.....	48
Figura 1.4 – Esquema do processo de desamonificação em etapa única.....	49
Figura 1.5 – Esquema representativo do processo de desamonificação em biofilmes.....	51
Figura 1.6 – Esquema do perfil de concentração de oxigênio em um floco microbiano	51
Figura 1.7 – Desenvolvimento de publicações científicas e plantas instaladas em escala real sobre o processo de Desamonificação desde 1995	55
Figura 1.8 – Distribuição geográfica de plantas de Desamonificação operando em escala real ao redor do mundo.....	57

CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Esquema representativo e foto do reator DESAMMOX para aplicação do processo de desamonificação.....	71
Figura 2.2. Vista frontal detalhada do projeto e esquema de montagem do reator DESAMMOX	75
Figura 2.3. Reator DESAMMOX – Peça 01.....	77
Figura 2.4. Reator DESAMMOX – Peça 02.....	77
Figura 2.5. Reator DESAMMOX – Peça 03.....	78
Figura 2.6. Reator DESAMMOX – Peça 05.....	78
Figura 2.7. Reator DESAMMOX – Peça 04.....	79
Figura 2.8. Reator DESAMMOX – Peça 06.....	80

CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Desenho esquemático do biorreator DESAMMOX.....	91
Figura 3.2. Foto do sistema operacional do reator DESAMMOX e no detalhe injeção do traçador eosina Y na linha de alimentação do reator. 1, afluyente; 2, bomba peristáltica de recirculação; 3, bomba peristáltica de alimentação; 4, rotâmetro; 5, bomba de ar; 6, reator DESAMMOX; 7, decantador.....	96

Figura 3.3. Tempo de mistura em função de UGS para todas as vazões estudadas no reator DESAMMOX	100
Figura 3.4. Retenção gasosa em função de UGS para todas as vazões estudadas no reator DESAMMOX	102
Figura 3.5. Coeficiente de transferência de oxigênio k_La em função de UGS para todas as vazões estudadas no reator DESAMMOX	103
Figura 3.6. Curvas de variação da concentração de eosina Y para TRHs de 10, 8, 6, 4 e 2 h no reator DESAMMOX.....	104
Figura 3.7. Ajuste prévio* dos dados experimentais aos modelos uni-paramétricos de N-CSTR, GD e PD no reator DESAMMOX	109

CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Reator UASB da Embrapa Suínos e Aves. A: entrada do reator; B: saída do reator onde foi realizada a coleta para alimentação do sistema	118
Figura 4.2. Fluxograma do sistema do reator DESAMMOX em escala de laboratório utilizado na realização desse trabalho.....	120
Figura 4.3. Foto do sistema com o reator DESAMMOX	120
Figura 4.4. Desempenho do reator DESAMMOX até o 104o dia de operação. A: Acompanhamento das concentrações das formas nitrogenadas. B: Acompanhamento da carga aplicada e removida de nitrogênio. Linha contínua vermelha: início da alimentação com o Lote 02	125
Figura 4.5. Acompanhamento dos coeficientes estequiométricos até o 104o dia de operação do reator DESAMMOX	127
Figura 4.6. Fluxograma do reator DESAMMOX operando após a implementação da reutilização do efluente final para efeito de diluição na alimentação do sistema.....	130
Figura 4.7. Comportamento das concentrações de nitrogênio no reator DESAMMOX após o início da reutilização do efluente final na alimentação do sistema. Fase II: período de estabilidade. Fase III: início da reutilização utilizando bobina de mistura. Fase IV: reutilização utilizando tanque de equalização.....	131
Figura 4.8. Foto do sistema experimental do reator DESAMMOX após a instalação do tanque de equalização. Onde: 1, tanque de equalização; 2, bomba de alimentação pré-tanque; 3, bomba de recirculação; 4, bomba de reutilização; 5, bomba de alimentação pós-tanque; 6, rotâmetro; 7, controlador de pH; 8, oxímetro; 9, reator DESAMMOX; 10, decantador; 11, efluente final	132

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1.1 – Composição média dos efluentes agropecuários de acordo com o tipo de animal.....	34
-----------------------------------------------------------------------------------------------	----

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1. Modelos uniparamétricos de dispersão utilizados para ajustar os dados experimentais do reator DESAMMOX.....	97
Tabela 3.2. Equações para determinação da presença de zonas mortas, curtos-circuitos e eficiência hidráulica.....	98
Tabela 3.3. Resultados dos parâmetros referentes a transferência de oxigênio e movimento no reator DESAMMOX.....	101
Tabela 3.4. Distribuição do tempo de residência real e teórico no reator DESAMMOX nos ensaios realizados.	105
Tabela 3.5. Resultado da distribuição do tempo de residência hidráulica para os três modelos uniparamétricos estudados nos diferentes TRHs.....	108
Tabela 3.6. Resultados obtidos no cálculo de anomalias para o reator DESAMMOX nos diferentes TRHs	111

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1. Características dos lotes coletados de efluente do reator UASB para alimentação do reator DESAMMOX.....	119
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AL – Amônia Livre
ANAMMOX – *Anaerobic Ammonium Oxidation*
ANL – Ácido Nitroso Livre
BOA – Bactérias Oxidadoras de Amônia
BON – Bactérias Oxidadoras de Nitrito
CANON – Sistema de Reator Único para Completa Remoção de Nitrogênio via Nitrito
CHV – Carga hidráulica volumétrica
CMISEA – Coleção de Micro-organismos de Interesse para a Suinocultura e Avicultura
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente
D/uL – Valores médios do número de dispersão
dB – Diâmetro da bolha
DESAMMOX – Reator de Desamonificação desenvolvido
 D_L – Difusividade mássica do oxigênio no líquido
DP – Desvio Padrão
E – Curva de distribuição de idade de saída do traçador
 $E\theta$ – Função de distribuição do tempo de residência hidráulica
EGSB – *Expanded Granular Sludge Bed reactor*
ETDS – Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos
FISH – *Fluorescent In Situ Hybridization*
GD – Modelo de dispersão de grande intensidade
GEE – Gases de Efeito Estufa
 k_{1a} – Coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio
LEAA – Laboratório de Experimentação e Análise Ambiental
MBBR – *Moving Bed Biofilm Reactor*
N-CSTR – Número de tanques de mistura completa em série
NP – Processo de Nitritação Parcial
NT – Nitrogênio Total
OD – Oxigênio Dissolvido
OLAND – *Oxygen-limited Autotrophic Nitrification-Denitrification*
PD – Modelo de dispersão de pequena intensidade
 Q_{ar} – Vazão volumétrica de ar (mL/min/L_{reator})
qPCR – PCR quantitativo
RBC – *Rotating Biological Contactors reactors*
SBR – *Sequencing Batch Reactor*
SPACs – Sistemas de Produção de Animais Confinados

SSF – Sólidos Suspensos Fixos
SST – Sólidos Suspensos Totais
SSV – Sólidos Suspensos Voláteis
 t_c – Tempo de circulação
 t_M – Tempo de mistura reacional
TRH – Tempo de retenção hidráulica
TRS – Tempo de retenção de sólidos
UASB – Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com manta de lodo
UGS – Velocidade superficial do gás
 v – Velocidade superficial do fluxo
 V_c – Volume do cilindro
 V_d – Volume de zonas mortas
 V_t – Volume do tronco de cone
 ϵ_G – Retenção gasosa
 θ – Tempo de residência médio (adimensional)
 λ – Eficiência hidráulica
 ρ_G – Densidade do gás
 ρ_L – Densidade do líquido
 σ^2 – Variância
 Ψ – Presença de curto circuitos

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	25
CAPÍTULO 1	
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
1.1 Problema Ambiental da Suinocultura	32
1.2 Nitrogênio: Origem, Ciclo e Impacto Ambiental	35
1.3 Remoção de Nitrogênio	37
1.3.1 Oxidação Anaeróbia do Íon Amônio (ANAMMOX)	38
1.3.2 Processo de Nitritação Parcial (NP).....	42
1.3.3 Processos de Desamonificação.....	47
REFERÊNCIAS.....	58
CAPÍTULO 2	
2. CONCEPÇÃO E APRESENTAÇÃO DE UM PROTÓTIPO DE REATOR DESENVOLVIDO PARA APLICAÇÃO DO PROCESSO DE DESAMONIFICAÇÃO	67
2.1 Introdução	68
2.2 Reator DESAMMOX.....	69
2.2.1 Concepção do sistema operacional	69
2.2.2 Atuação quanto ao escoamento e agitação	70
2.2.3 Atuação quanto a disposição das células	72
2.2.4 Projeto do reator DESAMMOX.....	74
REFERÊNCIAS.....	83
CAPÍTULO 3	
3. ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA E TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO NO REATOR DESAMMOX ..	87
3.1 Introdução	88
3.2 Material e Métodos	90
3.3 Resultados e Discussão	98
REFERÊNCIAS.....	113
CAPÍTULO 4	
4. AVANÇOS NA PARTIDA E ESTABELECIMENTO DO PROCESSO DE DESAMONIFICAÇÃO EM DIGESTATO DA SUINOCULTURA NO REATOR DESAMMOX	115
4.1 Introdução	116
4.2 Material e Métodos	117
4.3 Resultados e Discussão	124
REFERÊNCIAS.....	137

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as cadeias produtivas das mais diversas áreas vêm sofrendo pressões quanto aos impactos ambientais que causam. Por sua vez, a suinocultura desponta como uma das atividades de maior expressão no país e, apesar de exercer extrema importância econômica e social, é apontada como uma das principais atividades do agronegócio brasileiro responsável pelo impacto ambiental das águas superficiais e subterrâneas.

Os problemas ambientais causados pelos impactos da suinocultura começaram a aparecer na medida em que foram adotados os Sistemas de Produção de Animais Confinados (SPACs). Esse modelo de produção concentra um grande número de animais em pequenas áreas, objetivando a diminuição dos custos produtivos e melhoria nos controles sanitários. Em contrapartida, um grande volume de efluente é gerado na atividade produtiva e, associado à elevada concentração de carbono e nutrientes (principalmente o nitrogênio e fósforo) presentes nos dejetos dos animais, tornaram-se o principal desafio de manejo da atividade.

Atualmente, muitas técnicas para remoção de carbono nas águas residuárias já se encontram consolidadas, a grande maioria baseada na digestão anaeróbia, resultando em um efluente com baixa relação carbono/nitrogênio (C/N). A falta de carbono dificulta a remoção do nitrogênio solúvel pelo processo convencional de nitrificação autotrófica e desnitrificação heterotrófica. Além disso, quando se têm efluentes muito concentrados, há dificuldades no dimensionamento e operação do sistema convencional, motivo pelo qual têm surgido novas propostas para realizar essa tarefa.

Desde a descoberta da oxidação anaeróbia de amônia (ANAMMOX) (MULDER *et al.*, 1995) vários processos utilizando bactérias com atividade anammox têm sido implementados para otimizar a remoção autotrófica de nitrogênio em águas residuárias. Entre esses processos, a desamonificação se destaca por alcançar maiores eficiências e reduzir custos no tratamento de efluentes concentrados com baixa relação C/N.

O processo de desamonificação trata-se da combinação do processo de nitrificação parcial com o processo ANAMMOX, ambos operando em conjunto em dois ou em um único reator. A desamonificação realizada em um único reator têm se mostrado muito mais econômica do que a realizada em dois reatores, pois requer menor controle operacional e todo o processo ocorre em uma etapa única.

Em termos de reações, a desamonificação consiste na oxidação parcial da amônia a nitrito (pela atividade das bactérias oxidadoras de amônia, BOA) sob condições de oxigênio limitado e, subsequentemente, na conversão do nitrito produzido, junto com parte do amônio remanescente, a nitrogênio gasoso (pela atividade de bactérias anammox), com uma pequena produção de nitrato. A grande vantagem desse sistema reside na utilização do carbono inorgânico como fonte para o crescimento celular, o que torna o processo completamente autotrófico. Ainda, devido à lenta velocidade de crescimento das bactérias em estudo, o processo produz pouco volume de lodo, além de preservar parte do oxigênio durante a nitrificação parcial, reduzindo os custos com tratamento quando comparado ao processo convencional de nitrificação/desnitrificação.

Sabendo dessas vantagens, a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) iniciou suas atividades com bactérias ANAMMOX em 2002 no Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos (LTBR), estudando o comportamento dessas bactérias e alternativas para melhorar o tempo de partida de reatores com o processo ANAMMOX (SPILLER *et al.*, 2005; SOARES *et al.*, 2007). Já a Embrapa Suínos e Aves iniciou suas pesquisas com bactérias ANAMMOX em meados de 2005 (KUNZ *et al.*, 2007; SCHIERHOLT NETO *et al.*, 2006) e em parceria com a UFSC testou nos anos seguintes diversas configurações de biorreatores (PRÁ *et al.*, 2013; SCHEEREN *et al.*, 2011; CASAGRANDE *et al.*, 2011; VIANCELLI *et al.*, 2011) e condições operacionais (CASAGRANDE *et al.*, 2013; DE PRÁ *et al.*, 2015b) visando sua futura aplicação em efluentes da suinocultura. A partir de 2011 os estudos foram direcionados para o processo de desamonificação em duas etapas, realizando a otimização do processo de nitrificação parcial (PRÁ *et al.*, 2012b) e aplicação desse efluente em reatores ANAMMOX (PRÁ *et al.*, 2012a). Visando a simplicidade operacional e benefícios já mencionados, desde 2013 a desamonificação em uma única etapa vêm sendo otimizada pelo grupo de pesquisa utilizando digestatos da suinocultura (DE PRÁ *et al.*, 2016; DE PRÁ *et al.*, 2015a; SCUSSIATO *et al.*, 2015; CHINI *et al.*, 2016). No entanto, devido ao resultado do envolvimento de reações bioquímicas complexas e diversos micro-organismos no processo, ainda existem desafios em torno da implementação do sistema em grande escala. Isso porque a influência de fatores externos como a concentração de substrato, configuração de reatores, bem como o crescimento bacteriano e otimização operacional ainda não estão totalmente claros nos trabalhos conduzidos em escala de laboratório, podendo causar inibição ou desequilíbrio do sistema.

Em função disto, e com uma gama de conhecimento acumulado, é que surgiu o objetivo geral deste trabalho, que foi desenvolver e validar um protótipo de reator com configuração eficiente para aplicabilidade do processo de desamonificação, evitando a exposição das bactérias às condições de estresse e visando a transferência da tecnologia otimizada para o campo.

Como objetivos específicos tem-se: (i) Caracterizar hidrodinamicamente a aplicabilidade do reator desenvolvido para trabalhar com o processo de desamonificação; (ii) Identificar a melhor condição de operação para evitar zonas mortas e curtos circuitos hidráulicas; (iii) Partir e estabelecer o processo de desamonificação no protótipo de reator desenvolvido; (iv) Utilizar o efluente final do protótipo de reator como fonte de água para efeito de diluição nas concentrações da entrada do mesmo sistema.

Para facilitar a compreensão e melhorar o entendimento, esta tese de doutorado foi dividida em quatro capítulos subsequentes. O capítulo 1 apresenta a fundamentação teórica do trabalho, onde são abordados os conceitos e estado da arte da temática em estudo. Os capítulos 2 e 3 apresentam o desenvolvimento do protótipo do reator desde a sua concepção até os resultados dos testes hidrodinâmicos e de eficiência hidráulica, necessários para verificar a presença de anomalias ou zonas mortas durante a operação do reator. Por fim, o capítulo 4 apresenta a metodologia de *start-up* do protótipo de reator utilizando digestato da suinocultura e os resultados alcançados com a posta em marcha do processo de desamonificação.

Todas as etapas envolvidas neste trabalho – da concepção aos resultados finais – foram embasadas pelas hipóteses abaixo descritas.

Hipótese 1: É possível projetar um reator que opere em regime contínuo com zonas aeróbia e anóxica controlados pela sua hidrodinâmica e geometria.

Hipótese 2: O controle do fluxo de ar é a principal variável operacional para operação de reatores desamonificantes e estabelecimento do processo de desamonificação.

REFERÊNCIAS

- CASAGRANDE, C. G.; KUNZ, A.; DE PRÁ, M. C.; BRESSAN, C. R.; SOARES, H. M. High nitrogen removal rate using ANAMMOX process at short hydraulic retention time. *Water Science and Technology*, 67: 968-975, 2013.
- CASAGRANDE, C. G.; KUNZ, A.; SOARES, H. M.; PRÁ, M. C. DE; SCHIERHOLT NETO, G. F. Establishment of ANAMMOX process in sludge samples collected from swine wastewater treatment system. *Engenharia Agrícola*, 31: 1170-1178, 2011.
- CHINI, A.; KUNZ, A.; VIANCELLI, A.; SCUSSIATO, L.A.; DIAS, J.R.; JACINTO, I.C. Recirculation and Aeration Effects on Deammonification Activity. *Water, Air and Soil Pollution*, 227: 1-10, 2016.
- DE PRÁ, M. C.; KUNZ, A.; BORTOLI, MARCELO; SCUSSIATO, L. A.; SOARES, H. M. Eficiência Da Remoção De Nitrogênio Do Processo De Desamonificação Utilizando Bactérias com Atividade anammox. In: 28 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES: Rio de Janeiro, 2015a.
- DE PRÁ, M. C.; KUNZ, A.; SCUSSIATO, L. A.; DIAS, J. R.; MORES, C. R.; JACINTO, I. C.; SOARES, H.M. Influence of Increasing Nitrogen Loading Rate on the performance of ANAMMOX column reactor with granular sludge In: World Congress on Anaerobic Digestion AD14, Viña del Mar, Chile, 2015b.
- DE PRÁ, M.C.; KUNZ, A.; BORTOLI, M.; SCUSSIATO, L.A.; COLDEBELLA, A.; VANOTTI, M.; SOARES, H.M. Kinetic models for nitrogen inhibition in ANAMMOX and nitrification process on deammonification system at room temperature. *Bioresource Technology*, 202: 33-41, 2016.
- KUNZ, A.; VANOTTI, M.; SZOGI, A.; GONZALES, M. C. G.; SCHIERHOLT NETO, G. F.; SOARES, H. M. Development of Anammox process for animal waste treatment: Experiences in Brazil. In: International Symposium on Air Quality and Waste Management for Agriculture, Broomfield: ASABE, 2007.
- MULDER, A., GRAAF, A A, ROBERTSON, L. A, & KUENEN, J. G. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *Fems Microbiology Ecology*, 1995.
- PRÁ, M. C. DE; KUNZ, A.; BORTOLI, M.; PERONDI, T.; CHINI, ANGÉLICA; SOARES, H. M. Partial nitrification + ANAMMOX process for nitrogen removal from swine wastewater In: ASABE Annual International Meeting, Dallas, Texas, 2012a.

- PRÁ, M. C. DE; KUNZ, A.; BORTOLI, M.; SCUSSIATO, L. A.; SOARES, H. M. Influência da concentração de nitrogênio em reatores com atividade anammox durante o startup do sistema In: III Simpósio Internacional sobre o Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais, São Pedro, 2013.
- PRÁ, M.C. DE; KUNZ, A.; BORTOLI, M.; PERONDI, T.; CHINI, A. Simultaneous removal of TOC and TSS in swine wastewater using the partial nitrification process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87: 1641-1647, 2012b.
- SCHEEREN, M.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R.L.R.; DRESSLER, V.L. O processo ANAMMOX como alternativa para tratamento de águas residuárias, contendo alta concentração de nitrogênio. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 15: 1289-1297, 2011.
- SCUSSIATO, L. A.; KUNZ, A.; AMARAL, A. C.; CHINI, ANGÉLICA; DE PRÁ, M. C.; JACINTO, I. C. Nitrogen Removal by Deammonification Process Using EGSB Reactor In: IV International Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management, Rio de Janeiro, 2015.
- SCHIERHOLT NETO, G.F.; KUNZ, A.; VANOTTI, M.; MATTEI, R.M.; MOREIRA, H.S. Aclimação E Acompanhamento Da Atividade De Lodos De Efluentes De Suinocultura Para Remoção De Nitrogênio Pelo Processo De Oxidação Anaeróbia De Amônia (Anammox). In: XXX Congresso Interamericano De Ingeniería Sanitaria Y Ambiental, 2006, Punta Del Este. Anais: Aidis, 2006.
- SOARES, H. M.; KIELING, DIRLEI DIEDRICH ; REGINATTO, V. ; SCHMIDELL W ; TAVARES, D; MENES, R. J. Sludge wash-out as strategy for Anammox process start-up. *Process Biochemistry* (1991), v. 42, p. 1579-1585, 2007.
- SPILLER, V.R.; TEIXEIRA, R.M.; PEREIRA, F.F.; SCHMIDELL NETTO, W.; FURIGO JÚNIOR, A.; MENES, R.J.; ECHEBEHERE, C.; SOARES, H. M. . Anaerobic Ammonium Oxidation In A Bioreactor Treating Slaughterhouse Wastewater. *Brazilian Journal of Chemical Engineering, Brasil*, v. 22, n.4, p. 593-600, 2005.
- VIANCELLI, A.; KUNZ, A.; BAUERMANN, F.V.; FURUKAWA, K.; ESTEVES, P.; FUJII, T.; ANTONIO, R. V.; VANOTTI, M. Bacterial Biodiversity from an Anaerobic up Flow Bioreactor with ANAMMOX Activity Inoculated with Swine Sludge. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 54: 1035-1041, 2011.

CAPÍTULO 1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 PROBLEMA AMBIENTAL DA SUINOCULTURA

A globalização das cadeias produtivas fez com que fosse difundido um mesmo padrão de produção em todo o mundo. Essa homogeneização da atividade faz com que um país, para permanecer competitivo, minimize os custos de produção, otimize a produtividade e persiga padrões de qualidade da matéria-prima estabelecidos pelo mercado internacional (BERNET; BÉLINE, 2009).

Neste contexto, a suinocultura brasileira, a exemplo de outros setores produtivos do agronegócio, cresceu significativamente nos últimos anos, ocupando lugar de destaque na matriz produtiva do país e se destacando como uma atividade de extrema importância no âmbito econômico e social (GASQUES *et al.*, 2004; PALHARES, 2008). Essa condição tornou o Brasil um dos maiores produtores do mundo, acoplando nessa atividade um de seus pilares de desenvolvimento.

Foi decisiva para alavancar esse cenário industrial a implantação do regime de integração em SPACs, no qual as agroindústrias participam com a assistência técnica e insumos e os criadores com as instalações e mão de obra (BURKHOLDER *et al.*, 2007; HRIBAR, 2010). Contudo, como consequência da intensificação da produção mediante o aumento de número de animais por unidade de área, novas pressões sobre o meio ambiente, em relação ao impacto ambiental altamente negativo, estão acontecendo. Isso porque, apesar do atual modelo de criação em SPACs ser reconhecidamente de alta produtividade e regularidade de produção, o setor gera grandes quantidades de efluentes que, associados a alta concentração de matéria orgânica e nutrientes, são potencialmente impactantes quando não corretamente manejados, podendo degradar ecossistemas aquáticos e terrestres das regiões produtoras (BERNET; BÉLINE, 2009; FAO, 2006; KUNZ; MIELE; STEINMETZ, 2009; SADEQ *et al.*, 2008).

A geração de grandes volumes de efluentes está fortemente vinculada ao grande desperdício de água nas instalações, o que propicia problemas de manejo, armazenamento, distribuição e poluição ambiental há décadas (PERDOMO, 2001). Segundo Palhares (2011), o consumo de água nos sistemas de produção de suínos pode chegar a 810 L animal⁻¹ mês⁻¹, valor esse que poderia ser reduzido com mínima manutenção dos sistemas de distribuição de água das instalações.

Para a redução desse volume, o controle de desperdícios de água e aplicação de conceitos baseados em produção mais limpa na pecuária

brasileira têm muito o que melhorar para poderem ser comparados às dos centros produtores mais adiantados, que se caracterizam pelo rigor no controle de eventos geradores de desperdícios (FAO, 2006). No Brasil, devido à falta de controle nesse aspecto, a melhor forma de mitigar os impactos ambientais que as águas residuárias causam é através do tratamento desses efluentes (CHERUBINI *et al.*, 2015; KUNZ; MIELE; STEINMETZ, 2009).

O procedimento comumente utilizado é o do armazenamento dos dejetos para posterior disposição nos solos como biofertilizantes. Durante muito tempo essa técnica foi predominantemente utilizada como manejo em todo mundo, por ser um método de descarte econômico e por conter altos níveis de nutrientes que são vistos pelo homem como úteis para a fertilização da terra (LIN *et al.*, 2016a). No entanto, as aplicações de dejetos líquidos no solo, seja pelo uso de equipamentos transportadores, seja pelo uso de equipamentos de irrigação, deve levar em consideração os tipos de solo e suas capacidades de uso específico (balanço de massa solo x planta), para se evitar os desequilíbrios químicos, físicos e biológicos no meio, além da contaminação dos recursos hídricos (YAN *et al.*, 2016).

Quando lançadas sem um correto gerenciamento, os dejetos da pecuária são potenciais disseminadores de micro-organismos, diminuem o oxigênio dissolvido na água (fruto da alta atividade microbiana), podem causar a eutrofização de águas superficiais (pelo aporte de N e P), podem causar impactos negativos com a introdução de antibióticos e desinfetantes em comunidades da microbiota do solo, possuem potencial de disseminação de patógenos, além da presença de maus odores e do aparecimento de vetores de contaminação como insetos e roedores, dentre outros problemas (HRIBAR, 2010; PHILIPPE; NICKS, 2015; VÁZQUEZ *et al.*, 2015).

Os elevados níveis de contaminação dos efluentes da suinocultura estão diretamente relacionados à sua característica que, além da significativa concentração de matéria orgânica, possui uma elevada concentração de nutrientes e uma ampla variabilidade, mesmo quando comparados aos dejetos de outros animais de produção intensiva, conforme demonstram os dados da Tabela 1.1.

Sabendo disso, já não se pode mais omitir ou desconsiderar a escassez de terras e sobrecarga de dejetos por unidade de área nas propriedades produtivas. Convém destacar que a poluição por águas residuárias suínicas vem se agravando nos principais centros produtores, pois armazenagem e distribuição não significam tratamento. Por isso, existe a necessidade de se buscar outras alternativas de reciclagem que não de-

pendam do uso de dejetos como fertilizante em lavouras. Também já não se pode negar a crescente percepção de que a poluição ambiental causada pelas atividades produtivas deverá ser tratada dentro de uma visão mais abrangente que envolva os conceitos de sustentabilidade ambiental. A busca pelo tratamento dos efluentes deve ser fundamentada não somente para a redução do impacto causado ao meio ambiente, mas também para reutilização do efluente tratado, com o objetivo de diminuir o consumo de água tratada nos sistemas produtivos.

Tabela 1.1 – Composição média dos efluentes agropecuários de acordo com o tipo de animal.

Variáveis (kg dejeito/1000 kg de animal vivo)	Tipo de animal ¹			
	Gado de leite	Gado de corte	Frango de corte	Suíno
Dejeito total	86,0	58,0	85,0	84,0
Sólidos Totais	12,0	8,50	22,0	11,0
Sólidos Voláteis	10,0	7,20	12,0	8,50
DBO	1,60	1,60	*	3,1
DQO	11,0	7,80	16	8,40
pH	7,0	7,0	*	7,5
N-NTK	0,45	0,34	1,1	0,52
N-NH ₃	0,079	0,086	*	0,29
P-Total	0,094	0,092	0,3	0,18

¹Todos os valores em peso úmido

*Não analisado

Fonte: Adaptado de KUNZ *et al.* (2008).

Devido a isso, o grande desafio resulta em utilizar corretamente os dejetos e tratar o excesso de acordo com os padrões de emissão da Legislação Ambiental em vigor. Sabe-se que os parâmetros cobrados pela legislação estão se tornando cada vez mais restritivos, bem como, na maioria dos casos, não há disponibilidade de áreas cultiváveis que viabilizem a disposição dos efluentes no solo. Assim, se faz necessário o uso de estratégias de tratamento com capacidade de remover elevadas cargas orgânicas e de nutrientes, a fim de evitar possíveis contaminações no ambiente e cumprir com a legislação vigente (CONAMA, 2011).

Devido ao avanço tecnológico das últimas décadas, atualmente muitas técnicas para remoção de carbono nos efluentes da suinocultura

já se encontram consolidadas, estando a grande maioria baseada na digestão anaeróbia, com ênfase para os reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) e biodigestores do tipo lagoa coberta. Por isso, os principais objetos de preocupação neste momento são os nutrientes (N e P), pelo seu alto impacto ambiental sobre o solo e a água.

A remoção de fósforo já se encontra bem consolidada, e pode ser facilmente realizada por processos químicos (precipitação), evitando o acúmulo deste composto no solo e ainda favorecendo seu uso como biofertilizante (YAN *et al.*, 2016). Quanto ao nitrogênio, este é o nutriente que exige maiores cuidados, pois, além de limitar (quando em falta) o desenvolvimento da maioria das culturas agrícolas, é mais suscetível a transformações biológicas e perdas gasosas, seja na armazenagem ou no solo, o que torna sua remoção ainda mais complexa (BURKHOLDER *et al.*, 2007).

1.2 NITROGÊNIO: ORIGEM, CICLO E IMPACTO AMBIENTAL

Na natureza, inúmeras ações (complexas e naturais) ocorrem e deverão sempre ocorrer para se ter o que se chama de sistema em equilíbrio. No caso do ciclo de nitrogênio, essas ações são realizadas por uma complexa combinação de reações químicas e bioquímicas envolvendo vários micro-organismos.

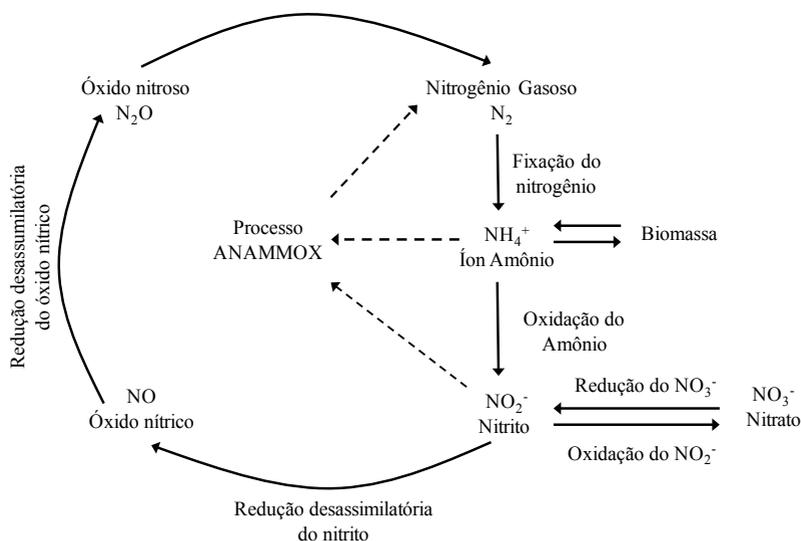
O nitrogênio é um nutriente que está presente no ambiente sob diversas formas e estados de oxidação, sendo as espécies químicas de maior relevância o nitrogênio orgânico dissolvido e particulado, o nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-).

Na Figura 1.1 estão representadas as transformações dos compostos nitrogenados no ciclo do nitrogênio, resultantes do metabolismo microbiano nos processos de fixação, nitrificação, redução desassimilatória do nitrito, desnitrificação e ANAMMOX. De uma forma geral, as substâncias orgânicas nitrogenadas podem ser degradadas por sistemas microbianos gerando $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ enquanto que o nitrogênio gasoso (N_2) pode ser convertido em outra forma, principalmente NH_3 , por bactérias fixadoras de nitrogênio. A amônia formada pode ser oxidada anaerobiamente (junto com o nitrito) pelas bactérias com atividade ANAMMOX ou aerobiamente oxidada a nitrito, o que ocorre com certa frequência em efluentes na presença de oxigênio. O nitrito ainda pode ser oxidado a nitrato ou diretamente convertido a nitrogênio gasoso via óxido nítrico e nitroso. O nitrato é a forma mais oxidada do nitrogênio na natureza e é frequentemente encontrado em rios e lagos onde há incorporação do

oxigênio oriundo da movimentação das águas (GALLOWAY *et al.*, 2008; YE; THOMAS, 2001).

Em solução aquosa, a relação entre a concentração das duas formas de nitrogênio amoniacal, NH_3 e NH_4^+ , é atribuída ao pH e à temperatura da solução. O equilíbrio à 25°C ocorre em um pKa de 9,25 onde se estabelece 50% de ambas as formas. Em pH abaixo do ponto de equilíbrio, há a predominância do íon NH_4^+ , já em valores de pH acima de 9,25 o equilíbrio é deslocado para formação de NH_3 (METCALF; EDDY, 2003).

Figura 1.1 – Representação esquemática das reações envolvidas no ciclo do nitrogênio.



Fonte: (Adaptado de Ye e Thomas (2001)).

Sabendo disso, pode-se conhecer a presença e estimar o grau de estabilização da matéria orgânica presente em efluentes pela verificação da forma como estão presentes os compostos de nitrogênio na água residual. O nitrogênio presente nos dejetos frescos de animais está quase todo combinado sob a forma de proteína e ureia, sofrendo oxidação primeiramente para amônia, depois para nitritos e por último para nitratos, sua forma mais estável e oxidada (METCALF; EDDY, 2003).

Quanto à problemática ambiental, elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal podem ter graves implicações ecológicas, como por

exemplo, influenciar fortemente a dinâmica do oxigênio dissolvido no meio, uma vez que para oxidar 1 mg de NH_3 são necessários 4,6 mg de O_2 . Além disso, sob o ponto de vista de saúde pública, os compostos de nitrogênio nos seus diferentes estados de oxidação podem constituir graves riscos para a saúde humana. O nitrato pode causar metahemoglobinemia (popular “síndrome do bebê azul”), fruto da redução do NO_3^- a NO_2^- por bactérias do trato intestinal e consequente oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} da hemoglobina, formando metahemoglobina que é incapaz de se ligar ao O_2 , impedindo assim as trocas gasosas no organismo humano. O nitrito ainda pode se combinar com aminas secundárias, provenientes da dieta alimentar, formando nitrosaminas que apresentam sabido poder carcinogênico e mutagênico (HU *et al.*, 2012; KNOBELOCH *et al.*, 2000; SADEQ *et al.*, 2008). Por fim e não menos importante, o nitrogênio (juntamente com o fósforo) quando disponibilizado para as plantas em elevadas concentrações, promove a eutrofização de ambientes lênticos e lóticos, bem como o acúmulo de nutrientes no solo que se não estagnados no lançamento, entram em um círculo vicioso de difícil recuperação ambiental (HAUCK *et al.*, 2016).

Diante desse cenário e frente aos riscos ambientais, as águas residuárias da suinocultura necessitam atender a rigorosos padrões de concentração de nitrogênio para serem descartados ao final do tratamento. Atualmente poucos são os sistemas de tratamento que contemplam a remoção de nitrogênio na atividade suinícola e quando contemplam, são associados a sistemas de lodos ativados onde no melhor cenário, o nitrogênio é somente convertido a nitrato, sem se preocupar com a desnitrificação seguinte.

Em virtude disso, são crescentes as exigências quanto aos critérios de manejo de dejetos, tornando-se significativamente mais restritivos e acarretando a necessidade da evolução nos processos de tratamentos de efluentes que conduzam a uma redução satisfatória na concentração de nutrientes (CONAMA, 2011; FATMA, 2014).

1.3 REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

Quando se têm efluentes muito concentrados, há dificuldades no dimensionamento e operação do sistema convencional (baseado no ciclo do nitrogênio via nitrificação/desnitrificação) (LIN *et al.*, 2016b) de remoção de nitrogênio, motivo pelo qual têm surgido novas propostas para realizar essa tarefa. As pesquisas recentes em remoção de nitrogênio estão voltadas para melhorar a eficiência e reduzir custos, otimizan-

do as estratégias de tratamento disponíveis ou buscando implementar novos processos e, possivelmente, novos micro-organismos capazes de converter nitrogênio amoniacal em nitrogênio gasoso, sua forma inerte (GONZÁLEZ-MARTÍNEZ; GONZALEZ-LOPEZ, 2016; JETTEN *et al.*, 2002).

Todos esses novos processos buscam realizar a eliminação do nitrogênio utilizando nitrito como aceptor de elétrons e não o nitrato, pois há economia clara de oxigênio para oxidação do amônio. Schmidell *et al.* (2007), calculando o coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (kla) para distintos valores de tempo de retenção hidráulica, observaram que o valor do kla é aproximadamente 25% menor para a oxidação a nitrito do que para nitrato, o que resulta em economia de energia para esse processo.

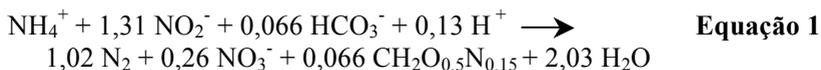
Para se ter nitrito disponível é necessário realizar a nitrificação (ou nitrificação parcial), em que a subsequente oxidação do nitrito para nitrato seja impedida. Segundo Wiesmann *et al.* (2007), a reação de oxidação da amônia é de 3,0 a 3,8 vezes mais energética (240 a 350 KJ.mol⁻¹) do que a oxidação do nitrito (65 a 90 KJ.mol⁻¹). Assumindo que o crescimento celular das bactérias envolvidas nesse processo é proporcional à energia liberada na reação das mesmas, pode-se afirmar que o crescimento das bactérias oxidadoras de amônia (BOA) é mais favorecido do que o das bactérias oxidadoras de nitrito (BON), o que acaba sendo vantajoso, quando o objetivo é acumular nitrito no reator.

Devido ao controle requerido, algumas dificuldades quanto ao estabelecimento desses processos são encontradas, principalmente em se tratando de longos períodos de operação. Também, a fase estacionária normalmente é difícil de ser atingida. Por isso, alguns cuidados devem ser tomados com a maioria desses processos quanto à possível eliminação de nitrito remanescente para o meio ambiente, em virtude da considerável toxicidade do mesmo.

1.3.1 Oxidação Anaeróbia do Íon Amônio (ANAMMOX)

Com base nas metodologias de identificação de micro-organismos e no tipo de metabolismo desenvolvido por populações específicas, foi recentemente descoberto a existência de um novo segmento do ciclo do nitrogênio, conhecido como oxidação anaeróbia do íon amônio (ANAMMOX) (MULDER *et al.*, 1995). Durante a última década, o processo ANAMMOX evoluiu de uma parte bastante inexplorada do ciclo biológico do nitrogênio, tornando-se uma peça chave no ciclo global do mesmo.

Este processo envolve uma rota alternativa que consiste na oxidação anaeróbia do íon amônio, via micro-organismos específicos, diretamente a N_2 , utilizando nitrito como acceptor de elétrons, com uma pequena produção de nitrato. A energia livre para esta reação está na mesma ordem de grandeza que a energia livre do processo de nitrificação aeróbia, demonstrando que o processo de oxidação anaeróbia do amônio é tão favorável quanto o processo de nitrificação aeróbia. A estequiometria da oxidação anaeróbia do íon amônio está apresentada na Equação 1 (STROUS *et al.*, 1998).



Os micro-organismos responsáveis por essas reações são quimio-litoautotróficos, anaeróbios e aderem facilmente a qualquer superfície sólida, não existindo de forma uniforme dentro dos biorreatores (ISAKA *et al.*, 2006). Também, a cultura de micro-organismos anammox possui excelentes propriedades de granulação, o que permite o uso das tecnologias dos reatores de fluxo ascendente, a fim de trabalhar com intenso reciclo de células proporcionando menores tempos de partida de reatores (KARTAL *et al.*, 2012; LOTTI *et al.*, 2015).

Combinando a máxima atividade das bactérias e o fator de conversão de substrato em biomassa, Strous *et al.* (1998) estimaram o tempo de duplicação das bactérias com atividade anammox entre 9 e 11 dias. Devido a essa baixa velocidade de crescimento, o processo produz pouco volume de lodo, além de preservar aproximadamente 60% do oxigênio utilizado no processo, reduzindo os custos com tratamento, em comparação ao método convencional de nitrificação/desnitrificação (ALI; OKABE, 2015; JETTEN *et al.*, 2001; LIN *et al.*, 2016b).

Desde a descoberta da oxidação anaeróbia de amônia, vários processos utilizando bactérias com atividade anammox têm sido implementados para otimizar a remoção autotrófica de nitrogênio em águas residuárias. Tang *et al.* (2011) e Tsushima *et al.* (2007), atingiram elevadas cargas de remoção de nitrogênio (até 72 kgN/m³/d) trabalhando com reatores com atividade anammox, chegando a valores 100 vezes maiores quando comparado ao processo convencional. Esses resultados demonstram a potencial eficiência que esses processos são capazes de atingir e justifica a tendência mundial de utilização desses micro-organismos no tratamento de efluentes concentrados em nitrogênio.

Como qualquer processo biológico, bactérias com atividade anammox podem ser inibidas em determinadas condições operacionais

ou sob a presença/ausência de algum composto específico. Além do oxigênio, o processo pode ser afetado pelos efeitos do pH, temperatura, tensão de cisalhamento e concentração de substratos e produtos.

1.3.1.1 Efeitos da Temperatura

Bactérias anammox têm se mostrado ativas em uma ampla faixa de temperatura (15 a 43 °C), sendo que sua velocidade específica aumenta à medida que se aumenta a temperatura até um valor ótimo de 40 ± 3 °C (STROUS; KUENEN; JETTEN, 1999). Valores acima de 43 °C podem inibir irreversivelmente a atividade das bactérias causando a lise celular, bem como valores abaixo de 15 °C tendem a estagnação do processo pela falta de atividade das bactérias.

Para enriquecimento de bactérias anammox, acredita-se que valores mais elevados (entre 33 – 38 °C) são mais confiáveis para uso em engenharia. No entanto, tendo em vista as baixas temperaturas no qual as bactérias anammox são encontradas no ambiente, enriquecimento em temperaturas menores (15 – 18 °C) já estão sendo realizadas (CHANG *et al.*, 2013; GONZALEZ-MARTINEZ *et al.*, 2016; XING *et al.*, 2015). Tal enriquecimento, no entanto, só é possível com sistemas de retenção de biomassa extremamente eficientes.

1.3.1.2 Efeitos do Oxigênio, Sulfeto e Fosfato

Do ponto de vista da aplicação, é importante conhecer a influência do oxigênio sobre o processo ANAMMOX, porque, na prática o ANAMMOX será combinado com um processo precedente de nitrificação parcial. A (reversível) inibição por oxigênio só é observada em enriquecimentos onde (i) a nitrificação parcial é insuficiente/inexistente ou (ii) o nível de enriquecimento é tão alto que a respiração endógena precisa ocorrer para removê-lo. Se este for o caso, a toxicidade já ocorre com as mais baixas concentrações de oxigênio mensuráveis – 0,5% de saturação de oxigênio (STROUS; KUENEN; JETTEN, 1999; VAN DER STAR *et al.*, 2007). Em sistemas com respiração aeróbia presente (por exemplo, BOA) ou sistemas com biofilme, a inibição por oxigênio só ocorre em concentrações muito mais elevadas.

Em condições verdadeiramente anaeróbias e na ausência de nitrato ou nitrito como aceptores de elétrons, a inibição por sulfeto pode ocorrer. Mesmo com uma conversão extremamente baixa de redução de sulfato em substratos endógenos, as bactérias são capazes de produzir sulfeto em níveis tóxicos. Essa toxicidade não parece ser reversível, já

que Dapena-Mora *et al.* (2007) encontraram cinquenta por cento de inibição da atividade de bactérias anammox a 0,3 mM.

Os dados de inibição pelo íon fosfato são conflitantes: já foram encontrados (i) total inibição de bactérias anammox em valores de 5 mM (VAN DE GRAAF *et al.*, 1997), e (ii) nenhum efeito adverso em concentrações de 20mM (EGLI *et al.*, 2003).

1.3.1.3 Efeitos da tensão de cisalhamento

O efeito do estresse da força de cisalhamento sobre granulos de bactérias anammox foi estudado em um SBR (ARROJO *et al.*, 2006). Os resultados obtidos indicaram que velocidades de agitação de até 180 rpm não têm nenhum efeito negativo sobre o desempenho do processo ANAMMOX. Mas quando a velocidade de rotação foi aumentada para 250 rpm a atividade ANAMMOX diminuiu para 40% e diâmetro médio dos grânulos diminuiu em 45%. A concentração de sólidos no efluente aumentou e houve acúmulo de nitrito no reator, indicando queda na eficiência do mesmo.

1.3.1.4 Efeito das concentrações de substrato e produtos

Dapena Mora *et al.* (2007), estudaram os efeitos de inibição da concentração de amônia, nitrito e nitrato sob a atividade das bactérias anammox e concluiu que entre as formas de nitrogênio estudadas, o nitrito foi a que exerceu o maior efeito inibitório sobre a atividade específica das bactérias com atividade anammox.

Bettazzi *et al.* (2010), realizando testes de inibição por nitrito em reatores com atividade anammox concluíram que concentrações de 75 mgN-NO₂⁻ L⁻¹ reduzem cerca de 28% a atividade das bactérias. De Prá *et al.*, (2016) comprovaram que concentrações superiores a 100 mgN-NO₂⁻ L⁻¹ tendem a reduzir a atividade das bactérias anammox e limitar a velocidade de consumo de substrato do processo.

O nível em que ocorre a toxicidade e sua reversibilidade ainda não estão claros e parecem estar fortemente dependentes do tempo de exposição. Quando são avaliados apenas efeitos de curto prazo sobre a velocidade de consumo de nitrito, valores relativamente elevados são encontrados. No entanto, um desvio imediato ocorre quando a toxicidade é avaliada por períodos mais longos de exposição, observando valores mais baixos de inibição. Por fim, as concentrações em que os compostos nitrogenados provocam inibição ou redução da eficiência do processo ANAMMOX variam de um estudo para outro em função da

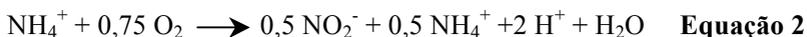
espécie de bactéria utilizada, da configuração do reator, das condições físicas oferecidas ao processo, como temperatura, oxigênio, agitação, tipo do efluente, dentre outros.

1.3.2 Processo de Nitrificação Parcial (NP)

O processo de nitrificação parcial consiste na oxidação parcial da amônia em nitrito, baseada na seleção e favorecimento de bactérias oxidadoras de amônia (BOA), que funciona como um pré-tratamento capaz de produzir um efluente com características ideais para alimentação de reatores com atividade anammox.

A estratégia para eficácia desse processo consiste em interromper a oxidação da amônia em nitrito – impedindo a oxidação a nitrato – e em paralelo, em controlar a proporção de amônia oxidada, de forma que se mantenha uma parcela de amônia residual. Em termos microbiológicos, isso significa desfavorecer a atividade das BON, da qual destacam-se as do gênero *Nitrobacter*, permitindo apenas a atividade das BOA, da qual destacam-se as bactérias do gênero *Nitrosomonas* (DE PRÁ *et al.*, 2012; YAMAMOTO *et al.*, 2006).

Em síntese, a nitrificação parcial deve, além de evitar a conversão de NO_2^- em NO_3^- pela inibição das BON, limitar a quantidade de amônia oxidada pela atividade das BOA. A fim de tornar a estequiometria de acordo com a reação ANAMMOX, é desejável que apenas 50% do nitrogênio amoniacal seja oxidado a nitrito, conforme descrito na Equação 2.



Neste contexto, não havendo a completa oxidação do NH_4^+ em NO_2^- , estimando uma conversão de apenas 50%, o efluente deste reator, contendo NH_4^+ e NO_2^- , estaria apto para alimentação de um reator posterior com atividade anammox, a fim de completar a degradação pretendida (ZHANG *et al.*, 2011).

No entanto, devido a seletividade, algumas dificuldades quanto ao estabelecimento desse processo são encontradas, principalmente em se tratando de longos períodos de operação. Devido a essa condição, as diferenças fisiológicas entre as BOA e BON se tornam extremamente importantes na estabilidade do processo. Isso porque, devido à maior sensibilidade das BON a determinadas condições do meio, algumas estratégias operacionais podem ser utilizadas para influenciar a geração de nitrito pelo favorecimento das BOA (DE PRÁ *et al.*, 2012).

Dentre as alternativas para favorecer o acúmulo de nitrito nos sistemas biológicos, as principais se baseiam na regulação apropriada de parâmetros de controle como oxigênio dissolvido (OD), tempo de aeração, temperatura, tempo de retenção hidráulica (TRH), tempo de retenção de sólidos (TRS), pH, amônia livre (AL), ácido nitroso livre (ANL) e inibidores químicos. Contudo, é necessário avaliar, além das vantagens e limitações, a viabilidade econômica do processo quando da utilização destas estratégias.

Neste sentido, na conversão de nitrogênio em águas residuárias da suinocultura não é possível generalizar uma única estratégia para a seletividade das BOA. Isso porque as características físico-químicas das águas residuárias variam de acordo com o processo produtivo e são dependentes de sua origem, por isso, dependendo do tipo de produção, o processo pode se apresentar mais ou menos eficiente (GE *et al.*, 2015).

1.3.2.1 Efeito da concentração de oxigênio dissolvido

Como se sabe, tanto as BOA como as BON são bactérias aeróbias, por isso utilizam o oxigênio como aceptor final de elétrons no processo de oxidação. No entanto, as BON exigem uma maior concentração de OD quando comparadas as BOA. Isso quer dizer que quando submetidas a baixas concentrações de OD, as BON demonstram maior sensibilidade, sofrendo clara inibição em sua atividade oxidante (JIANLONG; NING, 2004).

Canziani *et al.* (2006), estudando a cinética de consumo de oxigênio, encontraram valores de afinidade da ordem de $0,3 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ para as BOA e de $1,1 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ para as BON. Além disso, Ciudad *et al.* (2005) relatam que a razão da concentração celular da população de bactérias oxidadoras de amônia em relação as bactérias oxidadoras de nitrito aumenta consideravelmente quando é restringido o OD do meio. Logo, baixas concentrações de oxigênio dissolvido são mais restritivas ao crescimento das BON, o que pode contribuir para o acúmulo de nitrito no sistema.

Do contrário, quando em condições de altas concentrações de OD ($> 2,5 \text{ mg L}^{-1}$), a nitrificação parcial pode ser convertida a completa nitrificação. Bae *et al.* (2001) estudaram a influência da concentração do oxigênio dissolvido sobre o acúmulo do nitrito, utilizando água residuária sintética com $50 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$. O maior acúmulo de nitrito foi observado em concentrações de $1,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$. Já na concentração de $2,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, houve disponibilidade de oxigênio para atividade das BON e, conseqüentemente, nitrato foi produzido e se acumulou no sistema.

Estes resultados indicam claramente a vantagem das BOA em relação as BON em ambientes com limitação de oxigênio, podendo este ser um dos parâmetros utilizados como estratégia para inibição seletiva das BON, sem prejudicar a ação das oxidadoras de amônia (YOO *et al.*, 1999).

1.3.2.2 Efeito do tempo de aeração

Outra alternativa que vem sendo proposta para o controle da nitrificação parcial, além da concentração de OD, é o tempo de aeração (GUADIE *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2015; YUAN; GAO, 2010). Isso porque a manutenção de concentrações de oxigênio estáveis em um sistema em escala real pode ser uma tarefa difícil de alcançar, além do que, dependendo do fluxo e tempo de aeração, a nitrificação parcial pode ser convertida a uma completa nitrificação.

Neste contexto, a estratégia de intercalar períodos de aeração com períodos sem aeração, desde que bem planejados, pode resultar no acúmulo de nitrito sem a ocorrência da produção de quantidades significativas de nitrato. Inclusive, do ponto de vista prático, esta estratégia é mais simples do que imaginar o controle da concentração de OD em valores extremamente baixos, tendo em vista as dimensões dos sistemas para esta finalidade (YANG; YANG, 2011).

Peng *et al.* (2004) relataram que a nitrificação parcial foi atingida com êxito usando a estratégia de aeração intermitente, mesmo quando a temperatura diminuiu de 32 para 21°C. Pollice *et al.* (2002) realizaram testes com diferentes tempos de retenção de sólidos (TRS) sob condições de aeração contínua e intermitente, e relatam que a nitrificação parcial foi obtida sob condições de aeração intermitente, independente do TRS.

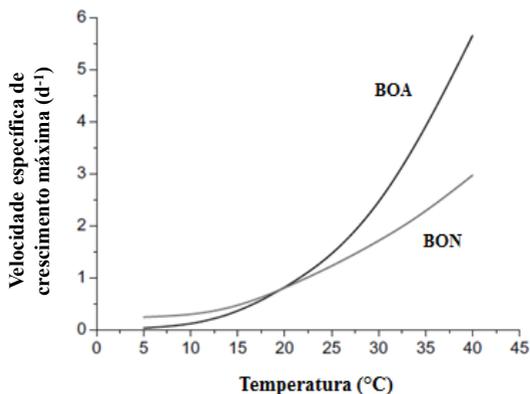
1.3.2.3 Efeito da temperatura

A temperatura é um parâmetro que influencia diretamente as velocidades de crescimento das BOA e BON. Sabe-se que as BON apresentam atividade preponderante a temperaturas relativamente baixas (10 a 20°C), nas quais as BOA não são favorecidas. Por outro lado, em temperaturas mais elevadas (acima de 25°C) as BOA apresentam-se mais ativas, fato este que propicia a geração e acúmulo de nitrito (DE PRÁ *et al.*, 2012; VOLCKE; VANROLLEGHEM; VAN LOOSDRECHT, 2006).

Empregando a diferença da energia de ativação entre a oxidação da amônia e a oxidação do nitrito, tem-se 68 kJ mol^{-1} e 44 kJ mol^{-1} respectivamente. A elevada energia de ativação da oxidação da amônia faz com que este processo seja mais dependente da temperatura, por isso, ocorrendo com maior facilidade em temperaturas mais elevadas (SCHMIDELL *et al.*, 2007).

A Figura 1.2 ilustra o efeito da temperatura sobre a velocidade de crescimento das BOA e das BON. À 20°C , as BOA possuem velocidade específica máxima de crescimento maior ($0,801 \text{ d}^{-1}$) do que as BON ($0,788 \text{ d}^{-1}$) (HELLINGA *et al.*, 1998). Por outro lado, quando submetidas à 15°C , a velocidade de crescimento das BOA ($0,523 \text{ d}^{-1}$) apresenta-se menor que das BON ($0,642 \text{ d}^{-1}$). Portanto, as BON têm efeito dominante sobre as BOA em temperaturas abaixo de 15°C , enquanto que as BOA se sobressaem às BON a temperaturas acima de 20°C (SRI SHALINI; JOSEPH, 2013). A temperatura mais alta não só promove o crescimento das BOA, mas também age expandindo as diferenças entre a velocidade de crescimento das BOA em relação as BON, o que permite visualizar uma maior possibilidade de acúmulo de nitrito do que nas temperaturas mais baixas (VÁZQUEZ-PADÍN *et al.*, 2011).

Figura 1.2 – Efeito da temperatura sobre a velocidade de crescimento das BOA e das BON.



Fonte: (ZHU *et al.*, 2008, adaptado).

1.3.2.4 Efeitos do pH, Amônia Livre e Ácido Nitroso Livre

O pH tem significativa importância na nitrificação por reger o equilíbrio das formas de amônio/amônia ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) e nitrito/ácido

nitroso ($\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$). Segundo Anthonisen *et al.* (1976), mantendo o pH do meio entre 5,5 e 7,8 não ocorrerá inibição da atividade nitrificante em concentrações de N-NO_2^- e N-NH_3 abaixo de 100 mg L^{-1} . A formação de NH_3 e HNO_2 obedece ao equilíbrio de dissociação das Equações 3 e 4 respectivamente, dependendo do pH e da temperatura.



Determinadas concentrações de amônia livre (AL) e ácido nitroso livre (ANL) exercem efeito inibitório sobre o metabolismo da biomassa nitrificante (ANTHONISEN *et al.*, 1976; KIM; GUO; PARK, 2008; PARK; BAE, 2009) e, conseqüentemente, forte influência nas taxas de oxidação de amônia e nitrito. Suas concentrações dependem, além do equilíbrio do pH e temperatura, da concentração de amônio e nitrito, respectivamente. Por isso, mesmo em valores de pH próximos da neutralidade, dependendo da concentração de amônia total e nitrito do meio, pode existir inibição de BOA ou BON pela presença de AL ou ANL em excesso (ANTHONISEN *et al.*, 1976).

Estudos já realizados (CHUNG *et al.*, 2006; KIM; GUO; PARK, 2008; LIANG *et al.*, 2011), demonstram que as BON são mais sensíveis a AL do que as BOA, podendo ser inibidas em uma concentração de $0,1 - 10,0 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que as BOA podem tolerar concentrações maiores de AL, $10 - 150 \text{ mg L}^{-1}$. Assim, quando a concentração de AL for maior que 150 mg L^{-1} , será suficiente para inibir tanto BOA como BON, e o nitrogênio amoniacal irá se acumular no sistema. Já em concentrações mais baixas de AL, 10 mg L^{-1} , somente as BON serão inibidas, e nitrito irá se acumular no sistema. Essa inibição é considerada temporária, recuperando a atividade das BON quando as concentrações de AL forem reduzidas para menos de $10 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ (ZHU *et al.*, 2008).

A inibição das bactérias por AL parece consensual, porém, os limites de concentração que causam esse efeito diferem segundo os autores e, evidentemente, dependem de vários fatores, como prévia aclimação do sistema, estado fisiológico das células e nível de agregação (células livres, flocos, biofilmes). Esses fatores limitam a estratégia de controlar a geração de nitrito apenas pela presença de AL, no entanto, é um fator de importância a ser considerado.

Por outro lado, dependendo do equilíbrio do sistema, inibição por ANL também pode ocorrer. Anthonisen *et al.* (1976) relatam que a nitrifi-

ficação pode ser inibida por ANL em uma concentração entre 0,22 e 2,8 mg L⁻¹. Da mesma forma, a medida que os valores de pH são reduzidos, o equilíbrio é deslocado para acréscimo nas concentrações de ANL). Conforme já mencionado, esse composto apresenta-se tóxico para ambas as bactérias mesmo em baixas concentrações, o que justifica a importância de evitar sua formação.

1.3.2.5 Efeito do tempo de retenção de sólidos

Independentemente da existência ou não de recirculação de lodo, pode-se utilizar o conceito de tempo de retenção de sólidos (TRS) ou idade do lodo. A diferença é que em sistemas sem recirculação e mistura completa, o TRS, é igual ao TRH. Já em um sistema com recirculação, ou de biomassa aderida, devido a separação e adensamento dos sólidos, esses permanecem mais tempo no sistema do que o líquido. Isso explica a maior eficiência de sistemas com recirculação quando comparados com os sistemas sem recirculação para um mesmo volume de reator (CAO *et al.*, 2016; MUNZ; LUBELLO; OLESZKIEWICZ, 2011).

Neste contexto, Sant'Anna Jr. (2010) relata que estudos já realizados registram tempos mínimos de duplicação celular de 7-8 h para as BOA e de 10-13 h para as BON. Além disso, a velocidade de crescimento das BOA tende a ser maior do que a velocidade de crescimento das BON quando submetidas a temperaturas acima de 25°C (vide tópico 2.3.2.3). Assim, em sistemas com biomassa em suspensão, poderia haver favorecimento da população das BOA, que apresentaria maior velocidade de crescimento, por meio da escolha de um TRS adequado (HELLINGA *et al.*, 1998).

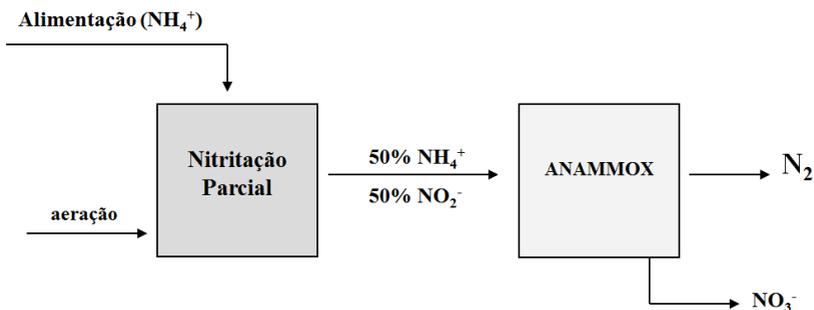
1.3.3 Processos de Desamonificação

1.3.3.1 Desamonificação em Duas Etapas (NP + ANAMMOX)

As discussões apresentadas nos itens anteriores permitem a reflexão a respeito da combinação dos processos de nitrificação parcial e ANAMMOX, em termos da possível proposta de uma nova tecnologia para remoção de nitrogênio (DOSTA *et al.*, 2015; GILBERT *et al.*, 2015; MAGRÍ *et al.*, 2012).

Esse processo surge como uma alternativa promissora para a eliminação de altas cargas de nitrogênio em efluentes agropecuários. Um esquema do processo de nitrificação parcial ligado ao processo ANAMMOX está reproduzido na Figura 1.3.

Figura 1.3 – Esquema do processo de nitrificação parcial + ANAMMOX.



De fato, pode-se imaginar um primeiro reator operando em condições de aerobiose, com apenas atividade das BOA, com a finalidade de gerar nitrito. No entanto, como resultado do envolvimento de reações bioquímicas complexas e diversos micro-organismos no processo, essa relação de oxidação da amônia no processo de nitrificação pode ser difícil de manter (OKABE et al., 2011).

Estudos realizados por Fux *et al.* (2002) relatam que a eficiência global de eliminação do nitrogênio foi limitada pelo processo de nitrificação do primeiro reator. Isso demonstra a importância no controle operacional do processo, de modo a manter a estabilidade da atividade das bactérias oxidadoras de amônia para não diminuir a eficiência de remoção de nitrogênio no processo ANAMMOX.

1.3.3.2 Desamonificação em Etapa Única

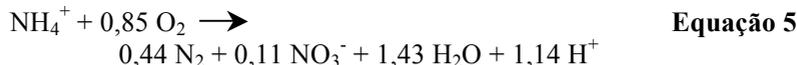
1.3.3.2.1 Mecanismos e princípios

Sliekers *et al.* (2002) e seu grupo de estudo observaram nos últimos anos a possibilidade da ocorrência de uma certa mistura de processos em um mesmo reator, no qual as bactérias aeróbias oxidadoras de amônia estariam em situação de simbiose com as anaeróbias, de forma a perfazerem um consórcio mais efetivo para eliminação do nitrogênio.

Esse processo, atualmente denominado desamonificação em etapa única, trata-se da combinação do processo de nitrificação parcial com o processo ANAMMOX, ambos operando em conjunto e em um mesmo reator. De forma conhecida, as bactérias responsáveis pelo processo de

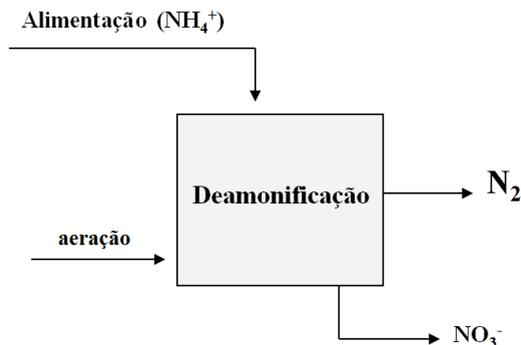
nitritação parcial são aeróbias e, portanto, necessitam de oxigênio durante sua atividade metabólica. Por outro lado, as bactérias responsáveis pelo processo ANAMMOX são anaeróbias, tendo sua atividade estagnada quando submetidas a determinadas concentrações de oxigênio dissolvido. Devido a essa condição, esses dois processos costumam ser operados separadamente, objetivando maior controle operacional e eficiência na remoção de nitrogênio. No entanto, com a evolução e desenvolvimento de novas tecnologias, os últimos estudos têm proposto que ambas as bactérias possam coexistir em um único reator, desde que o sistema seja mantido em condições limitadas de oxigênio dissolvido (WETT *et al.*, 2007).

Esse processo consiste na oxidação parcial da amônia a nitrito (pela atividade das BOA – Equação 2) sob condição de oxigênio limitado e, subsequentemente, na conversão do nitrito produzido junto com parte do amônio remanescente a nitrogênio gasoso (pela atividade de bactérias anammox – Equação 1), formando uma pequena quantidade de nitrato. Ambos os processos ocorrem em um único reator, e a combinação reacional resulta na reação global de remoção de nitrogênio descrita na Equação 5 (SLIEKERS *et al.*, 2002).



Um esquema simplificado do processo de desamonificação está reproduzido na Figura 1.4.

Figura 1.4 – Esquema do processo de Desamonificação em etapa única.



Considerando que bactérias anammox são reversivelmente inibidas por baixas concentrações de oxigênio, para que esse processo possa ocorrer em um único reator, a oxidação aeróbia do amônio deve remover praticamente todo o oxigênio do líquido. Para tanto, o fluxo de entrada de amônio no reator deve ser mantido acima do fluxo de entrada de oxigênio (GONZALEZ-MARTINEZ *et al.*, 2016; SEYFRIED *et al.*, 2001).

O processo CANON (do inglês, *Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite*) é um conhecido processo de desamonificação em etapa única, e foi inicialmente proposto para operar reatores do tipo SBR a 35°C (FIGUEROA *et al.*, 2012; THIRD *et al.*, 2001). No entanto, nos últimos anos, novas configurações têm sido propostas para realizar a remoção de nitrogênio sob temperaturas menores de operação (CHANG *et al.*, 2013; GONZALEZ-MARTINEZ *et al.*, 2016; VEYS *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2012), todas objetivando a redução dos custos produtivos e simplicidade de operação para o aumento de escala do processo.

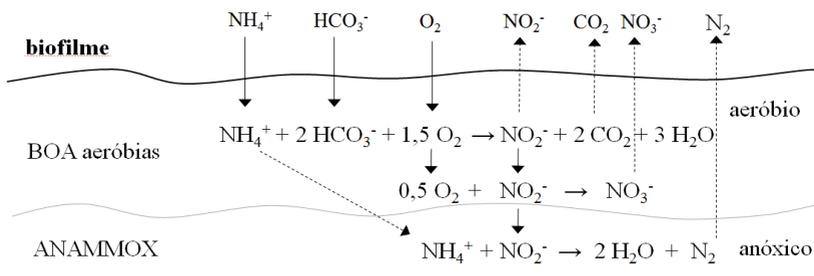
1.3.3.2.2 Configuração de reatores

O processo de desamonificação foi originalmente proposto em reatores do tipo SBR, mas a proposta também é válida para sistemas com biofilme (EGLI *et al.*, 2003) e reatores *airlift* (JETTEN *et al.*, 2003).

Nos sistemas com biofilme, os reatores eliminam o nitrogênio pela formação de uma película, onde na parte externa estão concentradas as BOA e no interior do biofilme as bactérias com atividade anammox. Assim, teoricamente, na parte superficial do biofilme irá ocorrer a conversão parcial do nitrogênio amoniacal para nitrito e subsequentemente na zona anóxica do biofilme, o nitrito e o restante da amônia residual serão convertidos a N₂ pela atividade das anammox, conforme ilustra a Figura 1.5.

Egli *et al.* (2003), estudaram a composição microbiana de um sistema de biodiscos rotativos com biofilme utilizados no tratamento de efluentes da cidade de Kölliken, na Suíça, contendo concentrações de amônia acima de 500 mg L⁻¹. Os reatores eliminavam nitrogênio e os estudos revelaram a presença de BOA e bactérias anammox na parte externa e interna do biofilme, respectivamente.

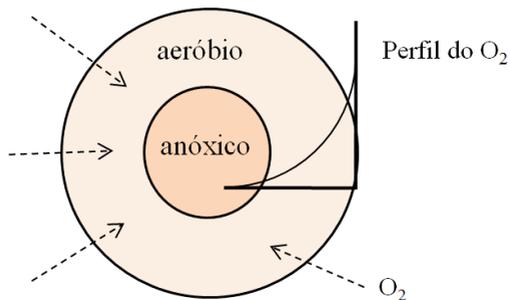
Figura 1.5 – Esquema representativo do processo de desamonificação em biofilmes.



Fonte: (ZHU *et al.*, 2008, adaptado).

No mesmo contexto dos sistemas com biofilme, os reatores que trabalham com biomassa em suspensão também possuem um gradiente de concentração de substrato e OD, ou seja, enquanto a parte externa do grânulo permanece em condições aeróbias para realizar a nitrificação parcial, a parte interna mantém condição de anaerobiose para que ocorra atividade das anammox (Figura 1.6). Essa configuração de reator, devido a maior área superficial para transferência de massa, vem tomando destaque e preferência de utilização pela capacidade em alcançar cargas maiores de remoção de N. Essa condição abre possibilidade para aplicação da desamonificação a baixas temperaturas, sem perder significativamente a eficiência na remoção de nitrogênio quando comparado aos sistemas com biofilme a 30 - 35°C (CUI, 2012).

Figura 1.6 – Esquema do perfil de concentração de oxigênio em um floco microbiano.



Fonte: (ZHU *et al.*, 2008, adaptado).

É importante salientar que reatores que trabalham com biomassa em suspensão podem ser limitados pela resistência na transferência de massa. Como o nitrito produzido na camada externa do grânulo é consumido pelas bactérias que se encontram na parte interna, o oxigênio acaba sendo o principal fator para controle da taxa global, o que pode ser atribuído à difusão no grânulo ou a transferência de gás-líquido no meio.

1.3.3.2.3 Parâmetros de controle

O controle do processo de desamonificação obedece quase que totalmente aos parâmetros já mencionados e discutidos nos tópicos referentes ao processo de nitrificação parcial e ao processo ANAMMOX. A diferença irá residir na escolha do parâmetro utilizado para inibição seletiva das BON e nos efeitos que este pode causar para as bactérias anammox. Apesar disso, usualmente, a eficiência do processo de desamonificação está ligada diretamente a três fatores principais: a concentração de oxigênio dissolvido, a concentração de amônia e ao controle da população de BOA (CUI, 2012).

Conforme já mencionado, por ser o acceptor de elétrons no processo de nitrificação parcial, o oxigênio acaba sendo o principal fator para controle da estequiometria global do processo, além de estar diretamente relacionado à transferência de massa e à conversão da amônia para nitrito. Elevadas concentrações de oxigênio dissolvido podem causar a inibição do processo de desamonificação tanto para as bactérias anammox (que são anaeróbias), como por suprimir as BOA com a produção excessiva de nitrito, que por sua vez, dependendo da concentração, também apresenta-se tóxico para a atividade anammox (DE PRÁ *et al.*, 2016).

A concentração de amônia está diretamente relacionada com a disponibilidade de oxigênio, mas pode ser crítica para o processo pois serve como substrato tanto para as BOA como para as anammox. Assim, caso haja acúmulo de amônia no reator, ou toda amônia seja oxidada a nitrito, o processo terá sua eficiência reduzida substancialmente devido ao desequilíbrio no sistema (WETT *et al.*, 2007). Existe um grande número de estudos do processo de desamonificação em escala laboratorial onde, devido às condições operacionais, a carga volumétrica aplicada é mais baixa do que a aplicada ao ANAMMOX. Contudo, como somente um reator é requerido, há economia significativa que pode ser vantajosa dependendo do efluente a ser tratado (JAROSZYNSKI; OLESZKIEWICZ, 2011; ZHENG *et al.*, 2016).

Quanto às populações microbianas, a interação entre as bactérias aeróbias e anaeróbias presentes no sistema desempenham papel fundamental para o desenvolvimento da desamonificação. Enquanto as BOA demandam amônia e oxigênio como fonte de substrato e elétrons, as anammox exigem amônia e nitrito. Sabendo que as BON exigem nitrito e oxigênio, caso estejam presentes no meio, podem interromper o processo de desamonificação devido à competição por oxigênio com as BOA e por nitrito com as anammox. Por isso, manter a seletividade e inter-relação das populações microbianas é fundamental no processo de desamonificação.

Atualmente, as pesquisas têm sido conduzidas principalmente a elevadas temperaturas. Isso porque, conforme já mencionado, temperaturas superiores a 25°C favorecem a atividade anammox, bem como agem expandindo as diferenças entre a velocidade de crescimento das BOA em relação as BON. Segundo Veys *et al.* (2010), a temperatura ideal para operação do processo de desamonificação é 30 - 35°C, no entanto, devido a dificuldade e custos energéticos, estudos recentes vêm mostrando maiores vantagens em operar reatores com menores cargas aplicadas, mas à temperatura ambiente (20-25°C) (CHANG *et al.*, 2013; CUI, 2012; GILBERT *et al.*, 2015; WETT *et al.*, 2015).

Apesar de utilizados, ainda há carência de informações quanto à ação e real estratégia da utilização de estratégias para o controle da desamonificação, o que demonstra a importância da realização de maiores investigações e trabalhos de pesquisa que possam contribuir para que esse processo ganhe ampla difusão e se consolide totalmente. Sendo assim, esse processo pode alcançar cargas satisfatórias de remoção de N, no entanto, mais estudos são necessários para caracterizar a comunidade microbiana, expandir sua aplicação, e aumentar sua resistência a aumentos de carga e choques operacionais.

1.3.3.2.4 Estado da arte: Reatores em escala real

Conforme já mencionado, o processo de desamonificação têm se mostrado uma das mais inovadoras alternativas para o tratamento biológico de águas residuárias nos últimos anos. Com a sua descoberta na década de dois mil, uma forma completamente nova de remoção de nitrogênio se tornou disponível. Ao longo da última década, muitas tecnologias foram desenvolvidas e estudadas para a sua aplicabilidade em efluentes reais e várias já conseguiram transferir essa tecnologia para a escala real de operação.

Desde o primeiro reator ANAMMOX implantado em escala real (para o tratamento de águas residuárias em Dokhaven, Rotterdam, Holanda) e estabilizado em 2002, existem agora 114 (incluindo dez em construção e oito na fase de projeto) relatadas unidades de desamonificação ao redor do mundo (LACKNER *et al.*, 2014), e esse número está aumentando rapidamente (Figura 1.8). A maioria das plantas (88 de 114) foram construídas na Europa, seguido da China e da América do Norte, conforme ilustrado na Figura 1.8.

Embora o primeiro reator ANAMMOX implantado ter apenas 70 m³ de volume (ABMA *et al.*, 2007; VAN DE STAR *et al.*, 2007), a capacidade para reatores de desamonificação têm aumentado rapidamente. Plantas em escala real com mais de 142.000 m³ de capacidade de volume estão atualmente em operação, que pode tratar 134 toneladas por dia de carga de nitrogênio (ALI; OKABE, 2015). A maioria destas estações de tratamento em escala real foram implantadas para tratar águas residuárias municipais. Até agora, ainda não foram aplicadas escala real para o tratamento de efluentes agroindustriais ou agropecuários.

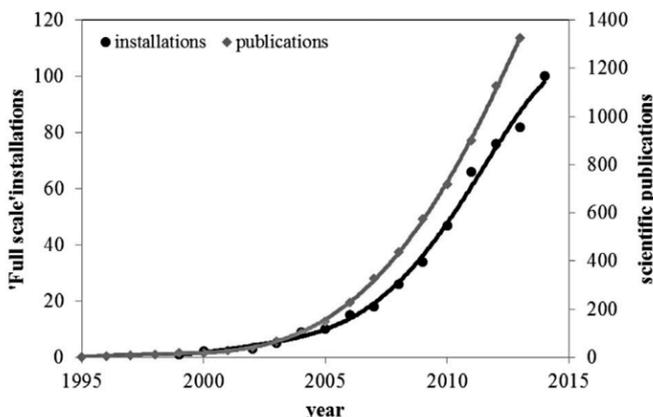
Inicialmente, visando melhor controle operacional, as plantas utilizaram o processo de desamonificação em duas etapas e em dois reatores, fazendo uso de sistemas já consolidados de nitrificação parcial (por exemplo reatores tipo SHARON) (HELLINGA *et al.*, 1998; SRI SHALINI; JOSEPH, 2013; VOLCKE; VANROLLEGHEM; VAN LOOSDRECHT, 2006). Com a experiência de implantação, o foco mudou principalmente para a desamonificação em etapa única e, desde então, a tendência de implantação de um único reator vêm aumentando ano após ano.

A Figura 1.7 compara o desenvolvimento de publicações sobre os processos de desamonificação e as implantações em escala real do mesmo processo desde 1995, ano da descoberta do processo ANAMMOX. Percebe-se que a curva apresenta um comportamento exponencial após o ano de 2001, onde as pesquisas começaram a ser desenvolvidas com a utilização do processo de desamonificação em uma única etapa. Segundo Lackner *et al.* (2014) aproximadamente 88% das plantas operando em escala real atualmente são operadas em uma configuração e etapa única de desamonificação, existindo apenas um pequeno atraso entre as publicações e as primeiras implementações em escala real, conforme ilustra a Figura 1.7.

Já a Figura 1.8 apresenta a distribuição geográfica de plantas em escala real operando com o processo de desamonificação. Algumas plantas em escala real atuais incluem reatores MBBR (do inglês, *moving bed biofilm reactor*) (ROSENWINKEL E CORNELIUS, 2005), proces-

dos de lodo granular (ABMA *et al.*, 2010) e reatores SBR (do inglês, *sequencing batch reactor*) (JOSS *et al.*, 2009; WETT, 2007).

Figura 1.7 – Desenvolvimento de publicações científicas e plantas instaladas em escala real sobre o processo de desamonificação desde 1995.



Fonte: (Lackner, *et al.*, 2014).

A distribuição de instalações entre diferentes configurações e tecnologias revela que reatores SBR são o tipo de reator mais comumente aplicado para desamonificação (mais de 50% de todas as plantas instaladas), seguido por sistemas granulares e MBBRs (ALI; OKABE, 2015). A maior aplicabilidade de reatores SBR reside no fato de além de uma boa mistura, ter uma elevada capacidade de reter a biomassa e formar biofilme, importante característica para processos que trabalham com bactérias anammox e precisam mantê-las ativas dentro do sistema reacional.

Entre as tecnologias SBR utilizadas, o processo DEMON é o mais popular. Este processo foi implementado pela primeira vez na Áustria e têm seu controle de processo baseado no controle do pH de alimentação do sistema, com base patenteada nesse conceito (WETT, 2006; WETT *et al.*, 2010). Outra tecnologia SBR bem conhecida é o processo de desamonificação baseado no controle das concentrações de NH_4^+ e da injeção de ar (através de um set-point) implantado pela primeira vez na Suíça (JOSS *et al.*, 2011, 2009). Juntamente com os SBRs, um dos conhecidos sistemas de desamonificação são os implantados na Holanda, onde a desamonificação é realizada com reatores granulares em etapa única e nesse caso, com a maioria dos seus sistemas aplicados

para o tratamento de águas residuais industriais (VAN DER STAR *et al.*, 2007; ZUMBRAGEL *et al.*, 2006).

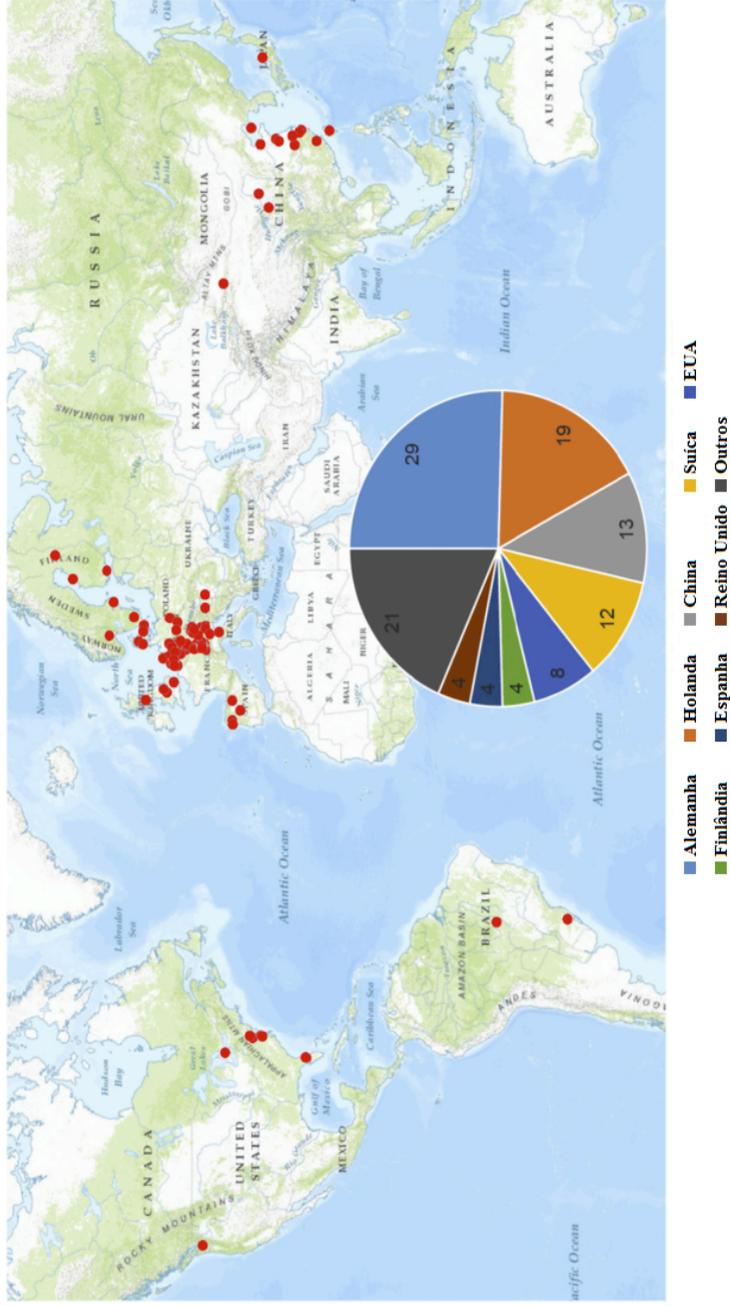
Além disso, várias plantas tem implementado suas próprias estratégias de desamonificação e as diferenças residem principalmente no ciclo de alimentação (intermitente vs contínuo), na disposição da biomassa (suspensa vs fixa) e no controle da aeração (intermitente vs contínua). Outro fato a ser salientado é que tecnologias tradicionais também têm sido modificadas e utilizadas eficientemente para aplicação do processo de desamonificação em etapa única. Alguns exemplos são:

- (i) na Alemanha (Hippen e Rosenwinkel, 1997), Suíça (Siegrist *et al.*, 1998) e Grã-Bretanha (Schmid *et al.*, 2003) que transformaram reatores RBC (do inglês, *rotating biological contactors*) em plantas para desamonificação;
- (ii) na Universidade de Ghent (Vlaeminck *et al.*, 2009), modificando o processo OLAND (do inglês, *oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification*) para o processo de desamonificação;
- (iii) na Alemanha (Szatkowska *et al.*, 2007) e Suécia (Ling, 2009) transformando reatores MBBR já existentes e aplicando-os para o processo de desamonificação;
- (iv) Na Suécia, transformando reatores de nitrificação parcial em um processo batizado por ANITAmox, também utilizando MBBRs (Veuillet *et al.*, 2013);

Nos últimos anos, as informações em escala de laboratório com processos de desamonificação resultaram na aplicação industrial bem sucedida em vários setores, principalmente para águas residuárias municipais (75% de todas as plantas existentes) (ALI; OKABE, 2015). Devido as reduções de custos que foram alcançadas, a estabilidade das instalações, bem como a facilidade de seu controle, em combinação com requisitos de remoção mais rigorosas de nitrogênio a ser implementado, o processo de desamonificação é susceptível de ser implementado em maior escala nos próximos anos. Além da aplicação em águas residuárias municipais, efluentes industriais têm uma força potencial de utilização..

Ainda não existem registros quanto a aplicabilidade em escala real do processo de desamonificação tratando efluentes digeridos da suinocultura. O controle operacional, os sólidos na entrada do sistema e as concentrações de carbono e nitrato são caminhos a serem explorados cientificamente para em um futuro próximo transformar essa tecnologia em realidade e grande escala de operação.

Figura 1.8 – Distribuição geográfica de plantas de desamonificação operando em escala real ao redor do mundo (OKABE et al., 2015).



REFERÊNCIAS

- ABMA, W.R., DRIESSEN, W., HAARHUIS, R., VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Upgrading of sewage treatment plant by sustainable and cost-effective separate treatment of industrial wastewater. **Water Sci. Technol.** 61, 1715-1722, 2010.
- ALI, M.; OKABE, S. Anammox-based technologies for nitrogen removal: Advances in process start-up and remaining issues. **Chemosphere**, v. 141, p. 144–153, 2015.
- ANTHONISEN, A. C. et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 48, p. 835–852, 1976.
- ARROJO, B. et al. Effects of mechanical stress on Anammox granules in a sequencing batch reactor (SBR). **Journal of Biotechnology**, v. 123, n. 4, p. 453–463, 2006.
- BAE, W. et al. Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors. **Biodegradation**, v. 12, n. 5, p. 359–366, 2001.
- BERNET, N.; BÉLINE, F. Challenges and innovations on biological treatment of livestock effluents. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 22, p. 5431–5436, 2009.
- BETTAZZI, E. et al. Nitrite inhibition and intermediates effects on Anammox bacteria: A batch-scale experimental study. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 4, p. 573–580, 2010.
- BURKHOLDER, J. et al. Impacts of waste from concentrated animal feeding operations on water quality. **Environmental Health Perspectives**, v. 115, n. 2, p. 308–312, 2007.
- CANZIANI, R. et al. Effect of oxygen concentration on biological nitrification and microbial kinetics in a cross-flow membrane bioreactor (MBR) and moving-bed biofilm reactor (MBBR) treating old landfill leachate. **Journal of Membrane Science**, v. 286, n. 1–2, p. 202–212, 2006.
- CAO, S. et al. Feasibility of enhancing the DENitrifying AMmonium OXidation (DEAMOX) process for nitrogen removal by seeding partial denitrification sludge. **Chemosphere**, v. 148, p. 403–407, 29 jan. 2016.
- CHANG, X. et al. Performance of a completely autotrophic nitrogen removal over nitrite process for treating wastewater with different substrates at ambient temperature. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 25, n. 4, p. 688–697, 2013.
- CHERUBINI, E. et al. Life cycle assessment of swine production in Brazil : a comparison of four manure management systems. v. 87, p. 68–77, 2015.

- CHUNG, J. et al. Optimization of free ammonia concentration for nitrite accumulation in shortcut biological nitrogen removal process. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 28, n. 4, p. 275–282, 2006.
- CIUDAD, G. et al. Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 5, p. 1715–1719, 2005.
- CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. **Diário Oficial da União**, p. 8, 2011.
- CUI, F. Cold CANON: Anammox at low temperatures. n. July, p. 118, 2012.
- DAPENA-MORA, A. et al. Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 4, p. 859–865, 2007.
- DE PRÁ, M. C. et al. Simultaneous removal of TOC and TSS in swine wastewater using the partial nitritation process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 87, n. 12, p. 1641–1647, 2012.
- DE PRÁ, M. C. et al. Kinetic models for nitrogen inhibition in ANAMMOX and nitrification process on deammonification system at room temperature. **Bioresource Technology**, v. 202, p. 33–41, fev. 2016.
- DOSTA, J. et al. Two-step partial nitritation/Anammox process in granulation reactors: Start-up operation and microbial characterization. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 196–205, 2015.
- EGLI, K. et al. Community analysis of ammonia and nitrite oxidizers during start-up of nitritation reactors. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 69, n. 6, p. 3213–3222, 2003.
- FAO. Livestock's long shadow - environmental issues and options. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**, v. 3, n. 1, p. 1–377, 2006.
- FATMA. Instrução Normativa 11 - Suinocultura. **Fundação do Meio Ambiente - FATMA**, p. 1–37, 2014.
- FIGUEROA, M. et al. Is the CANON reactor an alternative for nitrogen removal from pre-treated swine slurry? **Biochemical Engineering Journal**, v. 65, 2012.
- FUX, C. et al. Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitritation and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant. **Journal of Biotechnology**, v. 99, n. 3, p. 295–306, 2002.
- GALLOWAY, J. N. et al. Transformation of the nitrogen cycle: recent

- trends, questions, and potential solutions. **Science (New York, N.Y.)**, v. 320, n. 5878, p. 889–892, 2008.
- GASQUES, J. G. . et al. Desempenho E Crescimento Do Agronegócio No Brasil. p. 43, 2004.
- GE, S. et al. Detection of nitrifiers and evaluation of partial nitrification for wastewater treatment: A review. **Chemosphere**, v. 140, p. 85–98, dez. 2015.
- GILBERT, E. M. et al. Comparing different reactor configurations for Partial Nitritation/Anammox at low temperatures. **Water Research**, v. 81, p. 92–100, set. 2015.
- GONZALEZ-MARTINEZ, A. et al. Performance and bacterial community dynamics of a CANON bioreactor acclimated from high to low operational temperatures. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 557–567, mar. 2016.
- GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, A.; GONZALEZ-LOPEZ, J. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal: effect of protein and amino acids degradation. **Amino Acids**, n. FEBRUARY, 2016.
- GUADIE, A. et al. Bioresource Technology Effect of intermittent aeration cycle on nutrient removal and microbial community in a fluidized bed reactor-membrane bioreactor combo system. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, v. 156, p. 195–205, 2014.
- HAUCK, M. et al. Removing nitrogen from wastewater with side stream anammox: What are the trade-offs between environmental impacts? **Resources, Conservation and Recycling**, v. 107, p. 212–219, fev. 2016.
- HELLINGA, C. et al. The sharon process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. **Water Science and Technology**, v. 37, n. 9, p. 135–142, 1998.
- HIPPEN, A., Rosenwinkel, K.-H. Aerobic deammonification: A new experience in the treatment of waste waters. *Water Sci. Technol.*, 1997.
- HRIBAR, C. Understanding Concentrated Animal Feeding Operations and Their Impact on Communities. p. 1–22, 2010.
- HU, Z. et al. Metagenome analysis of a complex community reveals the metabolic blueprint of anammox bacterium “Candidatus Jettenia asiatica”. **Frontiers in Microbiology**, v. 3, n. OCT, p. 1–9, 2012.
- ISAKA, K. et al. Growth characteristic of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria in an anaerobic biological filtrated reactor. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 70, n. 1, p. 47–52, 2006.
- JAROSZYNSKI, L. W.; OLESZKIEWICZ, J. A. Autotrophic ammonium removal from reject water: partial nitrification and anammox in one-reactor versus two-reactor systems. **Environmental technology**, v.

- 32, n. 3–4, p. 289–294, 2011.
- JETTEN, M. S. M. et al. Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 12, n. 3, p. 283–288, 2001.
- JETTEN, M. S. M. et al. Improved nitrogen removal by application of new nitrogen-cycle bacteria. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 1, n. 1, p. 51–63, 2002.
- JIANLONG, W.; NING, Y. Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 10, p. 1223–1229, 2004.
- JOSS, A., et al. 2011. Combined nitrification-anammox: advances in understanding process stability. **Environ. Sci. Technol.** 45, 9735–42.
- JOSS, A., et al. 2009. Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitrification and anammox in one SBR. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5301–6.
- KARTAL, B. et al. Anammox-Growth Physiology, Cell Biology, and Metabolism. **Advances in Microbial Physiology**, v. 60, p. 211–262, jan. 2012.
- KIM, J. H.; GUO, X.; PARK, H. S. Comparison study of the effects of temperature and free ammonia concentration on nitrification and nitrite accumulation. **Process Biochemistry**, v. 43, n. 2, p. 154–160, 2008.
- KNOBELOCH, L. et al. Blue babies and nitrate-contaminated well water. **Environmental Health Perspectives**, v. 108, n. 7, p. 675–678, 2000.
- KUNZ, A.; BORTOLI, M.; HIGARASHI, M. M. AVALIAÇÃO DO MANEJO DE DIFERENTES SUBSTRATOS PARA COMPOSTAGEM DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS. **Acta Ambiental Catarinense**, v. 5, n. 12, p. 7–19, 2008.
- KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R. L. R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 22, p. 5485–5489, 2009.
- LACKNER, S., Horn, H., 2012. Comparing the performance and operation stability of an SBR and MBBR for single-stage nitrification-anammox treating wastewater with high organic load. **Environ. Technol.** 37–41.
- LIANG, Z. et al. A control strategy of partial nitrification in a fixed bed biofilm reactor. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 710–715, 2011.
- LIN, H. et al. Effects of manure and mineral fertilization strategies on soil antibiotic resistance gene levels and microbial community in a

- paddy-upland rotation system. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 211, p. 332–7, abr. 2016a.
- LIN, Y. et al. Economic and environmental evaluation of nitrogen removal and recovery methods from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 227–238, 2016b.
- LING, D., 2009. Experience from commissioning of full-scale DeAmonÆ plant at Himmerfjorden (Sweden), in: **IWA Specialized Conference on Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes**.
- LOTTI, T. et al. Faster through training: The anammox case. **Water research**, v. 81, p. 261–268, 3 jun. 2015.
- MA, B. et al. Suppressing Nitrite-oxidizing Bacteria Growth to Achieve Nitrogen Removal from Domestic Wastewater via Anammox Using Intermittent Aeration with Low Dissolved Oxygen. **Scientific Reports**, v. 5, n. April, p. 13048, 2015.
- MAGRÍ, A. et al. Partial Nitrification of Swine Wastewater in View of Its Coupling with the Anammox Process. **Journal of Environment Quality**, v. 0, n. 0, p. 0, 2012.
- METCALF, E.; EDDY, H. **Wastewater engineering: treatment and reuse**Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 4th edition. New Delhi, India, 2003. Disponível em: <<http://www.lavoisier.fr/notice/fr097556.html>>
- MULDER, A. et al. **Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor**Fems **Microbiology Ecology**, 1995. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1574-6941.1995.tb00281.x>>
- MUNZ, G.; LUBELLO, C.; OLESZKIEWICZ, J. A. Factors affecting the growth rates of ammonium and nitrite oxidizing bacteria. **Chemosphere**, v. 83, n. 5, p. 720–725, 2011.
- OKABE, S. et al. Development of long-term stable partial nitrification and subsequent anammox process. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 13, p. 6801–6807, 2011.
- PALHARES, J. C. P. Licenciamento Ambiental na Suinocultura: os Casos Brasileiro e Mundial. **Embrapa Suínos e Aves**, p. 52p., 2008.
- PALHARES, J. C. P. Pegada hídrica dos suínos abatidos nos estados da região centro-sul do Brasil. **Acta Scientiarum - Animal Sciences**, v. 33, n. 3, p. 309–314, 2011.
- PARK, S.; BAE, W. Modeling kinetics of ammonium oxidation and nitrite oxidation under simultaneous inhibition by free ammonia and free nitrous acid. **Process Biochemistry**, v. 44, n. 6, p. 631–640, 2009.
- PERDOMO, C. C. Produção de suínos e meio ambiente. **9º Seminário Nacional de Desenvolvimento da Suinocultura**, p. 8–24, 2001.

- PHILIPPE, F.-X.; NICKS, B. Review on greenhouse gas emissions from pig houses: Production of carbon dioxide, methane and nitrous oxide by animals and manure. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 199, p. 10–25, jan. 2015.
- POLLICE, A.; TANDOI, V.; LESTINGI, C. Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. **Water Research**, v. 36, n. 10, p. 2541–2546, 2002.
- ROSENWINKEL, K.-H., Cornelius, A., 2005. Deammonification in the Moving-Bed Process for the Treatment of Wastewater with High Ammonia Content. *Chem. Eng. Technol.* 28, 49-52
- SADEQ, M. et al. Drinking water nitrate and prevalence of methemoglobinemia among infants and children aged 1-7 years in Moroccan areas. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 211, n. 5–6, p. 546–554, 2008.
- SEYFRIED, C. F. et al. One-stage deammonification: Nitrogen elimination at low costs. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 1, n. 1, p. 71–80, 2001.
- SCHMIDELL, W. et al. Tratamento biológico de águas residuárias. Florianópolis: Gráfica PaperPrint, 2007.
- SCHOUTEN, S., DAMSTÈ, J., HARRIS, J., SHAW, P., JETTEN, M.S.M., STROUS, M., 2003. *Candidatus iScalindua brodaeï*, sp. nov., *Candidatus iScalindua wagneriï*, sp. nov., Two New Species of Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria 538, 529-538.
- SIEGRIST, H., REITHAAR, S., KOCH, G., LAIS, P., 1998. Nitrogen loss in a nitrifying rotating contactor treating ammonium-rich wastewater without organic carbon. *Water Sci. Technol.* 38, 241-248.
- SRI SHALINI, S.; JOSEPH, K. Start-up of the SHARON and ANAMMOX process in landfill bioreactors using aerobic and anaerobic ammonium oxidising biomass. **Bioresource Technology**, v. 149, p. 474–485, 2013.
- STROUS, M. et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-wxidizing microorganisms. **Appl Micorbial. biotechnol**, v. 50, p. 589–596, 1998.
- STROUS, M.; KUENEN, J. G.; JETTEN, M. S. M. Key Physiology of Anaerobic Ammonium Oxidation Key Physiology of Anaerobic Ammonium Oxidation. **Applied and environmental microbiology**, v. 65, n. 7, p. 0–3, 1999.
- SZATKOWSKA, B., CEMA, G., PLAZA, E., TRELA, J., HULTMAN, B., 2007. A one-stage system with partial nitrification and Anam-

- mox processes in the moving-bed biofilm reactor. *Water Sci. Technol.* 55, 19-26.
- TANG, C. J. et al. Performance of high-loaded ANAMMOX UASB reactors containing granular sludge. **Water Research**, v. 45, n. 1, p. 135–144, 2011.
- THIRD, K. A. et al. The CANON system (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria. **Systematic and applied microbiology**, v. 24, n. 4, p. 588–596, 2001.
- TSUSHIMA, I. et al. Development of high-rate anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) biofilm reactors. **Water Research**, v. 41, n. 8, p. 1623–1634, 2007.
- VAN DE GRAAF, A. A. et al. Metabolic Pathway of Anaerobic Ammonium Oxidation on the Basis of 15N Studies in a Fluidized Bed Reactor. **Microbiology**, v. 143, p. 2415–2421, 1997.
- VAN DER STAR, W. R. L. et al. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4149–4163, 2007.
- VÁZQUEZ-PADÍN, J. R. et al. Autotrophic nitrogen removal at low temperature. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 6, p. 1282–1288, 2011.
- VÁZQUEZ, M. A. et al. Integrating liquid fraction of pig manure in the composting process for nutrient recovery and water re-use. **Journal of Cleaner Production**, v. 104, p. 80–89, out. 2015.
- VEYS, P. et al. Performance analysis and optimization of autotrophic nitrogen removal in different reactor configurations: a modelling study. **Environmental technology**, v. 31, n. 12, p. 1311–1324, 2010.
- VEUILLET, F., LACROIX, S., BAUSSERON, A., GONIDEC, E., LEMAIRE, R., CHRISTENSSON, M., JOUAFFRE, P., 2013. IFAS ANITA TM Mox process ñ A new perspective for advanced, in: *IWA Biofilm Reactors*
- VLAEMINCK, S.E., TERADA, A., SMETS, B.F., VAN DER LINDEN, D., BOON, N., VERSTRAETE, W., CARBALLA, M., 2009. Nitrogen removal from digested black water by one-stage partial nitrification and anammox. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5035-41.
- VOLCKE, E. I. P.; VANROLLEGHEM, P.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. **Modelling, analysis and control of partial nitrification in a SHARON reactor**. [s.l: s.n.].
- WETT, B. et al. Key parameters for control of DEMON deammonification process. **Water ...**, p. 1–12, 2007.

- WETT, B. et al. Expanding DEMON Sidestream Deammonification Technology Towards Mainstream Application. **Water Environment Research**, v. 87, n. 12, p. 2084–2089, 2015.
- WETT, B., HELL, M., NYHUIS, G., PUEMPEL, T., TAKACS, I., MURTHY, S., 2010. Syntrophy of aerobic and anaerobic ammonia oxidisers. *Water Sci. Technol.* 61, 1915–22.
- WETT, B., 2006. Solved upscaling problems for implementing deammonification of rejection water. *Water Sci. Technol.* 53, 121.
- XING, B.-S. et al. The properties of anaerobic ammonium oxidation (anammox) granules: Roles of ambient temperature, salinity and calcium concentration. **Separation and Purification Technology**, v. 147, p. 311–318, jun. 2015.
- YAMAMOTO, T. et al. Novel partial nitrification treatment for anaerobic digestion liquor of swine wastewater using swim-bed technology. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 102, n. 6, p. 497–503, 2006.
- YAN, Z. et al. Manure and nitrogen application enhances soil phosphorus mobility in calcareous soil in greenhouses. **Journal of environmental management**, v. 181, p. 26–35, 10 jun. 2016.
- YANG, S.; YANG, F. Nitrogen removal via short-cut simultaneous nitrification and denitrification in an intermittently aerated moving bed membrane bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 318–323, 2011.
- YE, R. W.; THOMAS, S. M. Microbial nitrogen cycles: Physiology, genomics and applications. **Current Opinion in Microbiology**, v. 4, n. 3, p. 307–312, 2001.
- YOO, H. et al. Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. **Water Research**, v. 33, n. 1, p. 145–154, 1999.
- YUAN, X.; GAO, D. Effect of dissolved oxygen on nitrogen removal and process control in aerobic granular sludge reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 1041–1045, 2010.
- ZHANG, L. et al. High-rate partial nitrification treatment of reject water as a pretreatment for anaerobic ammonium oxidation (anammox). **Bioresource Technology**, v. 102, n. 4, p. 3761–3767, 2011.
- ZHANG, L. et al. High rate nitrogen removal by the CANON process at ambient temperature. **Water Science & Technology**, v. 65, n. 10, p. 1826, 2012.
- ZHENG, B. et al. Suspended sludge and biofilm shaped different anammox communities in two pilot-scale one-stage anammox reactors. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 273–279, mar. 2016.

- ZUMBRAGEL, M. et al. Full Scale Granular Sludge Anammox Process. **Stickstoffruckbelastung -Stand der Technik 2006-**, v. 31, n. September, p. Fachbeitrag nr 11, 2006.
- ZHU, G. *et al.* **Biological Removal of Nitrogen from Wastewater.** Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, v. 192, p. 159-195, 2008.

CAPÍTULO 2

CONCEPÇÃO E APRESENTAÇÃO DE UM PROTÓTIPO DE REATOR DESENVOLVIDO PARA APLICAÇÃO DO PROCESSO DE DESAMONIFICAÇÃO

2 CONCEPÇÃO E APRESENTAÇÃO DE UM PROTÓTIPO DE REATOR DESENVOLVIDO PARA APLICAÇÃO DO PROCESSO DE DESAMONIFICAÇÃO

2.1 INTRODUÇÃO

A escolha de biorreatores adequados para aplicação do processo de desamonificação é uma difícil tarefa a ser alcançada. A prática associada à operação de dois processos distintos (nitrificação parcial + ANAMMOX) aumenta a complexidade do sistema sob diversos aspectos, pois cada um deles possui características intrínsecas que na maioria das vezes, se não respeitadas, podem estressar as comunidades microbianas e resultar no desequilíbrio do processo global de remoção de nitrogênio.

De forma conhecida, as bactérias responsáveis pelo processo de nitrificação parcial são aeróbias e, portanto, necessitam de oxigênio durante sua atividade metabólica. Já as bactérias responsáveis pelo processo ANAMMOX são anaeróbias, tendo sua atividade estagnada quando submetidas a determinadas concentrações de oxigênio dissolvido. Devido a essa condição, para que esse processo possa ocorrer em um único reator, o oxigênio deve ser fornecido estequiometricamente para o sistema, onde a oxidação aeróbia do amônio possa remover todo o oxigênio do líquido antes da atividade das bactérias anammox. Uma estratégia para esse fim é promover o fluxo de entrada de amônio no reator acima do fluxo de entrada de oxigênio (GONZALEZ-MARTINEZ et al., 2016; SEYFRIED et al., 2001).

O processo de desamonificação foi originalmente proposto em reatores do tipo SBR, mas a proposta também é válida para sistemas com biofilme (EGLI et al., 2003) e reatores *airlift* (JETTEN et al., 2003). Durante muito tempo os reatores foram configurados para operar em temperaturas elevadas (35°C), visando o favorecimento de ambas as bactérias. No entanto, nos últimos anos, novas configurações têm sido propostas para realizar a remoção de nitrogênio sob temperaturas menores de operação (CHANG et al., 2013; GONZALEZ-MARTINEZ et al., 2016; VEYS et al., 2010; ZHANG et al., 2012), todas objetivando a redução dos custos produtivos e simplicidade de operação para o aumento de escala do processo.

Apesar de não existirem diretrizes específicas a respeito da melhor configuração a ser utilizada, estudos já realizados e conceitos bem consolidados sobre a desamonificação podem ser utilizados como subsí-

dio e auxiliar a tomada de decisão. Por isso, a maior parte das decisões tomadas nesse capítulo estão associadas aos conceitos descritos no Capítulo 1 como a estequiometria do processo de nitrificação parcial e do processo ANAMMOX, bem como as características intrínsecas do grupo das bactérias oxidadoras de amônia (BOA) e das bactérias com atividade anammox.

2.2 REATOR DESAMMOX

2.2.1 Concepção do sistema operacional

O reator DESAMMOX foi concebido para operação em uma única etapa de desamonificação, pois essa tecnologia tem se mostrado muito mais compacta e econômica do que a realizada em dois reatores (GILBERT et al., 2015; JARDIN; HENNERKES, 2012; LACKNER et al., 2014; WETT et al., 2015).

Segundo Jaroszynski e Oleszkiewicz (2011), o sistema operado em duas etapas é muito complexo em termos de configuração, pois exige a construção e manutenção de duas unidades reacionais em série, enquanto a desamonificação em uma etapa única requer menor controle operacional e todo o processo ocorre em um único reator.

O sistema em etapa única é muito simples em termos de configuração de reator, mas é limitado pela complexa interação entre as bactérias BOA, BON e ANAMMOX (CHANG et al., 2013; GONZALEZ-MARTINEZ et al., 2016; LIU et al., 2012; SZATKOWSKA; PLAZA; TRELA, 2007; THIRD et al., 2001). Esse sistema exige um controle rígido do oxigênio dissolvido e pH, mas se torna mais atrativo uma vez que se baseia nos princípios da natureza para favorecer o crescimento das bactérias. Isso quer dizer que em um determinado momento, sob condições controladas de operação, as BOA e ANAMMOX conseguem perfazer um consórcio único e trabalhar em simbiose no mesmo meio reacional para completa remoção de nitrogênio dos efluentes.

Além disso, a desamonificação em etapa única têm se mostrado a melhor opção para tratar efluentes com elevadas concentrações de nitrogênio, além de suportar variações inerentes às encontradas na operação de sistemas em escala real, como é o caso dos efluentes da suinocultura, que variam em função da sazonalidade do ambiente (DE PRÁ et al., 2012; KUNZ; MIELE; STEINMETZ, 2009; MAGRÍ et al., 2012). Sabendo disso, e objetivando a redução nos custos embutidos e maior simplicidade operacional, é que essa configuração de reator DESAMMOX foi concebida.

2.2.2 Atuação quanto ao escoamento e agitação

Independente do equipamento utilizado, no reator DESAMMOX é importante que os microrganismos estejam constantemente em contato com o substrato em um ambiente adequado, na tentativa de prover condições ótimas de crescimento. Um biorreator mantém esse processo natural provendo condições adequadas como temperatura, pH, substrato, sais nutricionais, vitaminas e oxigênio, possibilitando que as células cresçam e realizem o metabolismo de interesse.

No mesmo contexto, a homogeneização e mistura no DESAMMOX é fundamental para o sucesso da desamonificação, pois a falta de um nutriente pode ser crucial para o crescimento das bactérias. Além deste fator, a homogeneização também é importante para a dispersão de sólidos insolúveis, a homogeneização de temperatura, pH e nutrientes em todo o reator, e a transferência de oxigênio para o meio líquido.

Embora existam diversos modelos de biorreatores, o DESAMMOX foi desenvolvido para operar com alimentação contínua, do tipo *airlift* de tubos concêntricos, agitado e misturado pneumaticamente, aliado à geometria própria de dimensionamento, com fundo cônico para favorecer os dois grupos de bactérias do processo de desamonificação: as BOA e as bactérias com atividade anammox. A Figura 2.1 apresenta um esquema representativo simplificado do reator DESAMMOX desenvolvido para aplicação do processo de desamonificação visando a ampliação de escala, e no detalhe uma foto do reator confeccionado.

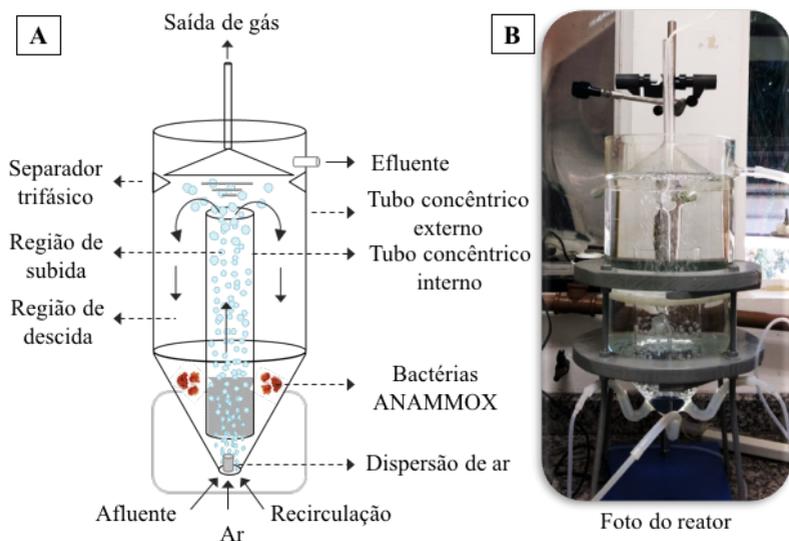
Ao contrário dos reatores tipo tanque agitados e aerados, onde a mistura eficiente do meio reacional é alcançada com auxílio de agitadores mecânicos constituídos por motor, eixo e pás, no reator DESAMMOX o escoamento, a circulação e a mistura do meio reacional são promovidos exclusivamente pela injeção de ar. Segundo Chisti et al., (1998) biorreatores pneumáticos têm se tornado interessantes na biotecnologia frente ao modelo convencional, por conta de suas altas transferências de oxigênio aliadas a um consumo de energia menor e facilidade no projeto, construção e facilidade de aumento de escala destes equipamentos.

A idealização do reator DESAMMOX baseou-se nos conceitos de reatores *airlift* acoplado a um separador trifásico utilizado em reatores UASB. O meio de cultura nesse tipo de reator é movido de baixo para cima, impulsionado pelo deslocamento de bolhas de ar que são alimentadas no fundo do reator, retornando de cima para baixo por uma região distinta da região de subida. Como todo tipo de biorreator *airlift*, possui

uma região aspergida por gás, nesse caso ar, denominada de região de subida (“riser”) e uma região de descida (“downcomer”) por onde retorna o meio reacional (Figura 2.1). A região de subida e de descida são interligadas no topo e na base do biorreator. A diferença entre as retenções gasosas das regiões de subida e descida causa uma diferença entre densidades da dispersão nestas regiões, resultando na circulação do fluido com escoamentos ascendente na região de subida e descendente na região de descida.

Conceitualmente, na região de subida tem-se o favorecimento das BOAs, pela presença de oxigênio dissolvido, e na região de descida tem-se o favorecimento das bactérias anammox em um ambiente anaeróbio.

Figura 2.1. (A) Esquema representativo e (B) foto do reator DESAMMOX para aplicação do processo de desamonificação.



No reator DESAMMOX, a mistura e a circulação de líquido são induzidos pela injeção de ar pelo interior do tubo concêntrico (tubo interno). O movimento ascendente do ar aspergido na base do reator carrega a fase líquida (afluente + recirculação, Figura 2.1) e as células que compõem o meio reacional pelo interior do tubo interno. No topo do reator, a maior parte do gás se desprende do líquido e o líquido parcialmente desgaseificado desce pela região de descida distinta daquela por

onde ascendeu (subida) (Figura 2.1). Na base do biorreator (região de baixa pressão), o fluido descendente encontra a corrente ascendente de ar, sendo novamente carregado ascendentemente por esta, o que confere ao meio reacional uma circulação interna contínua.

Com o movimento ascendente das bolhas de ar, ocorre o carreamento dos microrganismos, sendo necessária a instalação de um separador trifásico na parte superior do reator. O separador trifásico tem o intuito de separar a fase gasosa do meio reacional, permitindo que os microrganismos (biomassa) retornem ao sistema. Este artifício é muito importante, uma vez que as bactérias envolvidas (BOA e anammox) têm tempos de duplicação muito maiores quando comparados com os tempos de residência hidráulica aplicáveis ao processo, permitindo tornar o tempo de residência hidráulica independente do tempo de retenção celular e, conseqüentemente, não ocorrer a lavagem das células para fora do meio reacional.

2.2.3 Atuação quanto à disposição das células

Um dos aspectos mais interessantes desse reator é que o tubo concêntrico interno do reator DESAMMOX possui a parte inferior perfurada com orifícios de aproximadamente 2 mm, construído para que os grânulos com atividade ANAMMOX permaneçam inseridos entre os tubos concêntricos (bactérias anammox, Figura 2.1), enquanto as BOA circulem livremente por todo o reator. A concepção desse detalhe foi resultado de estudos prévios desenvolvidos pelo grupo, onde percebeu-se que o intenso revolvimento do meio pode causar a “quebra” dos grânulos ANAMMOX, possivelmente causado pelo alto cisalhamento e tensão das bolhas de ar, resultando na queda da atividade de todo o processo (CHINI et al., 2016).

Na maioria dos processos químicos, a velocidade de cisalhamento não é um fator a ser considerado, mas em processos bioquímicos, no entanto, a velocidade de cisalhamento é particularmente importante. Excesso de cisalhamento pode levar à perda de viabilidade celular, até mesmo a sua lise ou influenciar na morfologia do grânulo e crescimento celular devido às forças hidrodinâmicas (WANG et al., 2012). Essa é também outra desvantagem dos reatores tipo tanque agitado para a desamonificação, pois para as bactérias anammox, este tipo de biorreator pode gerar um ambiente hostil à biomassa devido ao alto cisalhamento causado pela agitação mecânica, o que interfere na biossíntese do metabolismo de interesse, além de apresentar custo de operação relativamente alto (ARROJO et al., 2006; LI et al., 2011). Com a concepção do tubo

concêntrico interno perfurado, a maior parte das bactérias com atividade anammox permanece na região externa do mesmo, enquanto o líquido contendo BOAs percola pelos grânulos de bactérias anammox e pelos orifícios do tubo, encontrando a corrente ascendente de ar e sendo novamente carregado para o topo do reator (Figura 2.1).

Um sistema de desamonificação operando em um único reator pode requerer mais células ativas para a partida do processo e exige um tempo maior para se recuperar diante de perturbações (como choques de carga) do que o sistema operado com dois reatores (PÉREZ; ISANTA; CARRERA, 2015). Aliado a baixa velocidade de crescimento das bactérias anammox, é muito importante manter a biomassa dentro do reator e evitar o arraste das mesmas para fora do sistema. Em função disso é que no topo do reator DESAMMOX foi desenvolvido e acoplado um separador trifásico que não permite a passagem de grânulos maiores que 0,1 cm de diâmetro do reator (Figura 2.1).

Além disso, manter zonas aeróbias e anóxicas em um mesmo reator é um dos grandes desafios do processo de desamonificação, por isso diferentes estratégias já foram propostas visando transferir o oxigênio estequiometricamente para o processo de nitrificação parcial, como a aeração intermitente (GUADIE et al., 2014) e a utilização de meio suporte ou biofilmes celulares (ZEKKER et al., 2012). No entanto, trabalhar em uma escala real com a intermitência de bombas (liga/desliga) significa aumento de custo e risco de falha operacional, bem como a inserção de meio suporte também significa soma de investimento. Sabendo das limitações e dentre as estratégias estudadas, o reator DESAMMOX foi desenvolvido para operar com aeração contínua, em níveis controlados de vazão de ar e sem meio suporte, ao contrário do que vinha sendo trabalhado até então pelo grupo de pesquisa – com aeração intermitente e concepção de meio suporte para reter as bactérias (CHINI et al., 2016; DE PRÁ et al., 2016). No entanto, a operação em baixas concentrações de oxigênio dissolvido sem a utilização de meio suporte podem interferir na morfologia dos grânulos das bactérias (LACKNER et al., 2014) e resultar na baixa sedimentação e aumento na incorporação de gás nos flocos microbianos, levando-os à superfície. Novamente, por esse motivo é que o separador trifásico (Figura 2.1) exerce papel fundamental na aplicabilidade do reator DESAMMOX, pois ele age mantendo as bactérias retidas no sistema e no caso de ausência pode comprometer a eficiência de todo o sistema.

Embora apresentem geometria e princípio de funcionamento relativamente simples em relação aos biorreatores convencionais, o uso de biorreatores *airlift* na desamonificação tem sido ainda restrito. Alguns

reatores *airlift* já foram utilizados no processo de nitrificação parcial e alcançaram resultados satisfatórios de oxidação da amônia (DE PRÁ et al., 2012; TOKUTOMI et al., 2010; YAMAMOTO et al., 2008). Entretanto, até esse momento ainda não foram encontrados dados na literatura a respeito de sua utilização no processo de desamonificação, o que aumenta a expectativa com relação a aplicabilidade do reator DESAMMOX.

2.2.4 Projeto do reator DESAMMOX

As Figuras 2.2 a 2.8 apresentam os desenhos principais do projeto do reator com sua respectiva dimensão e detalhes técnicos de montagem. O projeto do reator DESAMMOX é bastante simples, não demandando a implantação de qualquer equipamento sofisticado ou de meio suporte para a retenção da biomassa.

O reator DESAMMOX visa suportar altas cargas e a grande diferença, quando comparado com outros reatores de mesma geração, é a simplicidade construtiva e os baixos custos operacionais pensados durante seu desenvolvimento. São os seguintes os princípios mais importantes que governam a operação do reator DESAMMOX:

- as características do fluxo ascendente devem assegurar o máximo contato entre a biomassa e o substrato;
- os curtos-circuitos devem ser evitados, de forma a garantir tempo de retenção suficiente para a conversão do nitrogênio;
- o sistema deve ter um separador trifásico bem projetado, capaz de separar de forma adequada o gás, o líquido e os sólidos, liberando os dois primeiros e permitindo a retenção do último;
- as bactérias anammox na região de descida devem ser granulares e com boa sedimentabilidade, uma vez que não são favorecidas se inseridas na região de subida do reator.

Conforme já mencionado, o reator DESAMMOX foi projetado para operar em uma fase única de tratamento, em regime contínuo de escoamento e sob agitação e mistura pneumática (via aeração submersa). Além dessas variáveis, contou com uma configuração e geometria específicos para favorecer a atividade das bactérias responsáveis pela desamonificação, totalizando um volume operacional de 8 litros para as dimensões descritas nas Figuras 2.3 e 2.4, tendo como base de cálculo de volume as Equações 1 e 2, para tronco de cone (V_t) e cilindro (V_c), respectivamente. A proporcionalidade entre o volume de tronco de cone e

cilindro foi resultado de cálculos prévios visando a facilidade de operação e viabilidade para o aumento de escala do reator.

$$V_t = \frac{\pi h_t}{3} \cdot (R^2 + Rr + r^2) \quad (1)$$

$$V_c = \pi \cdot R^2 \cdot 2h_t \quad (2)$$

Onde:

V_t = volume do tronco de cone (L)

V_c = volume do cilindro (L)

R = raio da base maior do tronco (cm)

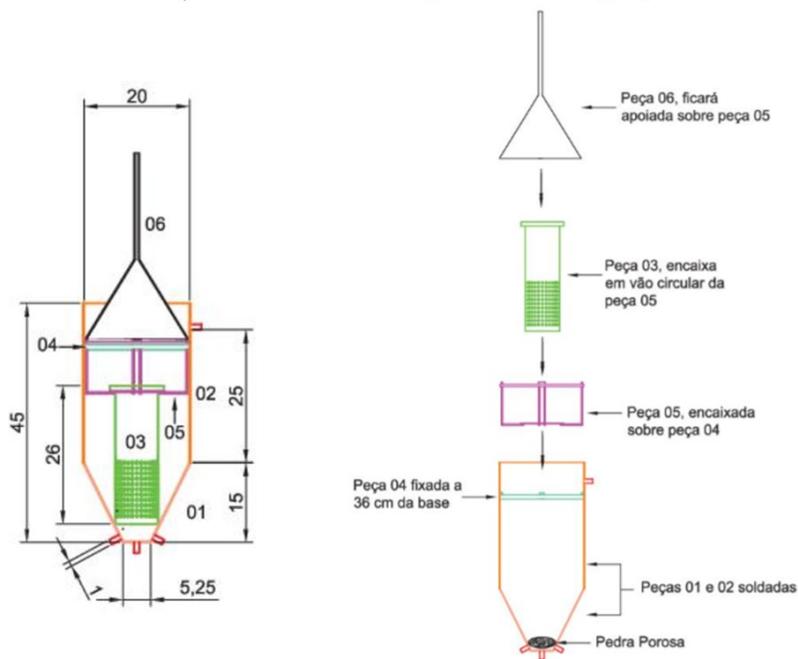
r = raio da base menor do tronco (cm)

h_t = altura do tronco (cm)

Figura 2.2. Vista frontal detalhada do projeto e esquema de montagem do reator DESAMMOX. Unidade de medida em centímetros.

Vista intermediária | DESAMMOX

Esquema de montagem | DESAMMOX



Visto que o reator DESAMMOX foi projetado para tratar efluentes concentrados em nitrogênio, a distribuição do afluente foi feita a partir da base do reator. As dimensões foram escolhidas visando adotar uma seção transversal favorável no compartimento de decantação (Figura 2.3), a fim de diminuir as velocidades ascendentes e favorecer a sedimentação das bactérias anammox nesse compartimento.

Em relação a forma do reator, foi escolhida a seção circular por ser mais econômica do ponto de vista estrutural e visando a redução de zonas mortas na parte externa do cilindro superior (Figura 2.4).

É reconhecida a importância de que os diversos critérios e dados de projeto do reator DESAMMOX sejam expressos de forma compreensível e sequencial, permitindo o dimensionamento das câmaras de reação, decantação e, se desejável, da captura de gases.

Como já mencionado, o ar injetado no tubo interno do reator DESAMMOX serve para provocar a circulação que arrasta o líquido e parte dos microrganismos responsáveis pelo tratamento do efluente, atuando também como fonte de oxigênio para esses microrganismos. Do ponto de vista hidráulico, a injeção eficiente de ar implica em buscar a eficiência do movimento de circulação com o menor consumo possível de ar. Do ponto de vista biológico, entretanto, a circulação eficiente não pode gerar turbulência excessiva ou pistonamento do leito do reator. As perturbações de nível associadas ao pistonamento prejudicam o funcionamento do processo de desamonificação e a diminuição da área de contato entre o ar e o líquido irá conduzir, provavelmente, a uma situação de menor eficiência na transferência de oxigênio para o meio.

Sabendo disso, o diâmetro do tubo interno do reator DESAMMOX foi projetado para 8 cm (Figura 2.5), totalizando uma razão de diâmetro externo/diâmetro interno de 2,5 (20:8). A altura do tubo interno foi de 26 cm, visando diminuir a necessidade de ar para a recirculação, diminuindo também a quantidade de oxigênio excedente no reator. Do ponto de vista do escoamento no reator, o aumento da zona anular de descida irá melhorar as condições de ressuspensão e diminuir as instabilidades da parte inferior do reator quando em baixas velocidades de circulação. No tubo interno, o menor diâmetro tende a ser mais eficiente para provocar as velocidades de circulação, conforme resultados já apresentados na literatura para outros reatores de tubos concêntricos com diferentes razões de diâmetro/altura (ALJABBAR, 2010; CERRI; BADINO, 2010; GAJBHIYE; KHADSE; DAWANDE, 2012; MERCHUK; GARCIA CAMACHO, 2010).

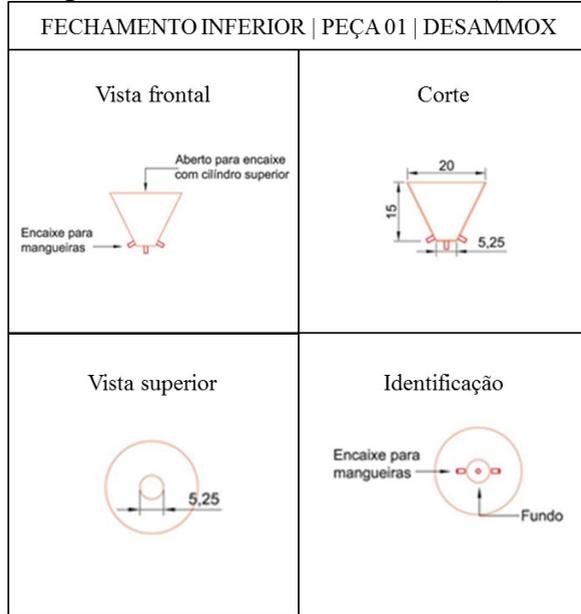
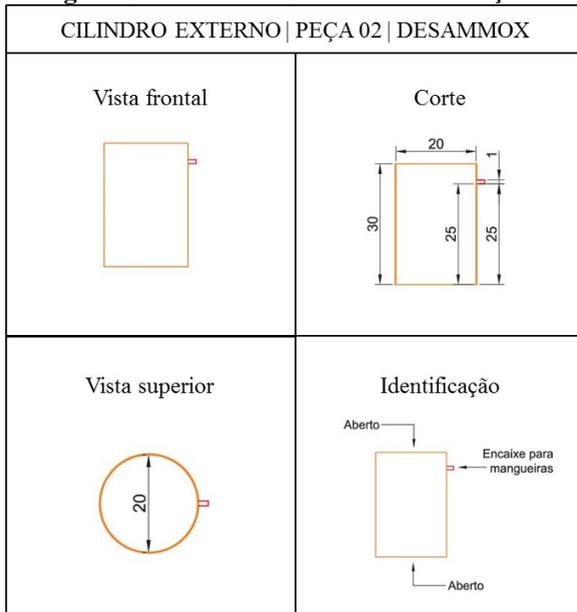
Figura 2.3. Reator DESAMMOX – Peça 01**Figura 2.4. Reator DESAMMOX – Peça 02**

Figura 2.5. Reator DESAMMOX – Peça 03

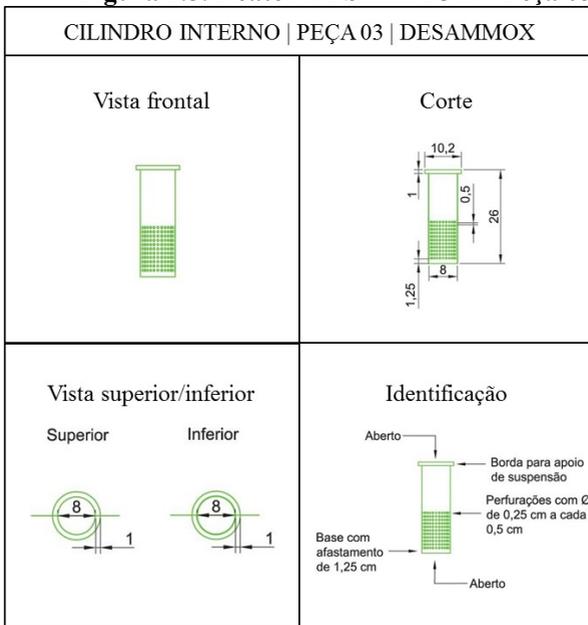
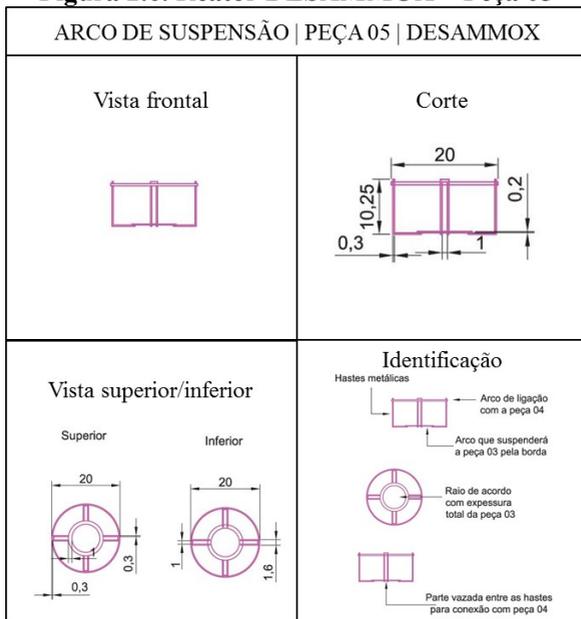


Figura 2.6. Reator DESAMMOX – Peça 05

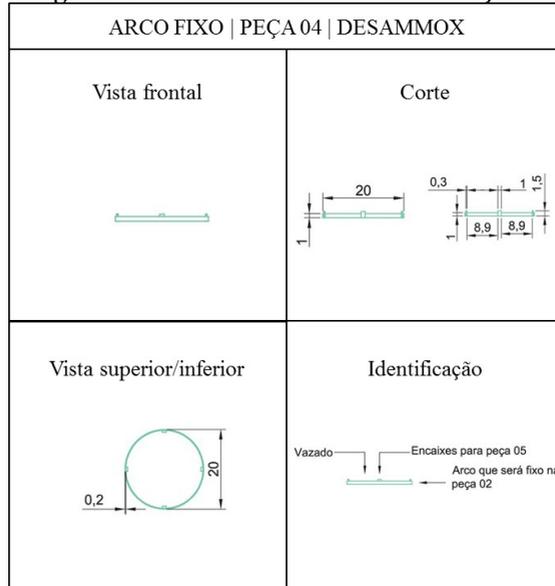


O arco de suspensão apresentado na Figura 2.6 foi projetado para suportar o tubo interno na altura ideal de colocação, não apresentando função biológica e dimensionado para interferir o mínimo possível na hidrodinâmica e escoamento do reator DESAMMOX.

O separador trifásico é um dispositivo essencial que necessita ser instalado na parte superior do reator DESAMMOX. A instalação do separador trifásico é que garante o retorno dos microrganismos e a grande capacidade de retenção de grandes quantidades de biomassa sem a necessidade de qualquer tipo de meio suporte.

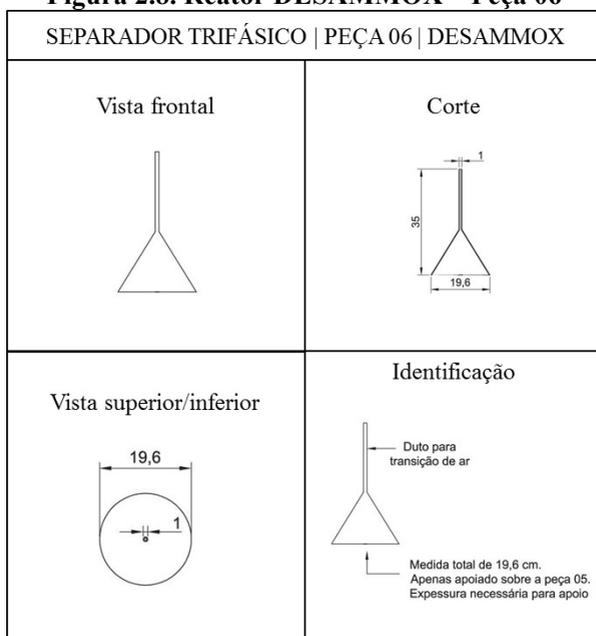
O projeto do dispositivo de separação de gases, sólidos e líquidos do reator DESAMMOX está apresentado nas Figuras 2.7 e 2.8 e foi elaborado para retenção da biomassa com diâmetro de grânulo maior que 0,1 cm. A largura da parte superior (duto para transição do ar) foi reduzido visando facilitar a coleta de gás quando necessário. Em escala real de operação essa largura deve ser suficiente para uma adequada velocidade de liberação do nitrogênio gasoso e do ar injetado no reator sem comprometer a funcionalidade do sistema, devido a diferença de pressão interna/externa. Idem ao arco de suspensão apresentado na Figura 2.6, o arco fixo apresentado na Figura 2.7 serve como uma espécie de afunilamento e suporte para apoio do separador trifásico apresentado na Figura 2.8.

Figura 2.7. Reator DESAMMOX – Peça 04



Um dos aspectos mais importantes do reator DESAMMOX é a sua habilidade em desenvolver e manter uma biomassa de elevada atividade e boa sedimentação. No entanto a produção de nitrogênio gasoso, fruto da atividade das bactérias anammox, pode ser incorporado no grânulo e alterar a densidade do mesmo, fazendo-o flotar, ao invés de sedimentar no reator. Por isso é importante observar diversas medidas em relação ao projeto e à operação do sistema, do qual destacam-se: o pré-tratamento dos efluentes, a carga hidráulica volumétrica, o tempo de retenção hidráulica, a carga aplicada no sistema e a velocidade superficial do fluxo. Esses critérios e parâmetros de projeto foram calculados através das Equações 3 a 6, descritas nos tópicos posteriores.

Figura 2.8. Reator DESAMMOX – Peça 06



2.2.4.1 Pré-tratamento dos efluentes

O reator DESAMMOX foi projetado com volume bem mais reduzido do que reatores convencionais para remoção de nitrogênio, razão pela qual a entrada de sólidos não biodegradáveis e matéria orgânica no sistema é altamente prejudicial ao processo de tratamento. A acumula-

ção desses materiais no reator leva à formação de zonas mortas, caminhos preferenciais e dificultam a transferência de massa do oxigênio, diminuindo o volume de biomassa (nitrificante e anammox) no sistema e a eficiência da remoção de nitrogênio.

Dessa forma, o tratamento de efluentes através do reator DE-SAMMOX só é possível caso o fluxograma da estação de tratamento incorpore, minimamente, unidades de tratamento preliminar (grades, caixa de areia e digestores anaeróbios), destinadas à remoção dos sólidos grosseiros, dos sólidos inorgânicos sedimentáveis e, se for o caso, da matéria orgânica presentes nos efluentes.

2.2.4.2 Carga hidráulica volumétrica e tempo de retenção hidráulica

A carga hidráulica volumétrica (CHV) é a quantidade de efluente aplicado diariamente ao reator por unidade de volume do mesmo. Já o tempo de retenção hidráulica (TRH) é o inverso da CHV.

$$CHV = \frac{Q}{V} \quad (3)$$

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad (4)$$

Onde:

CHV: carga hidráulica volumétrica ($m^3/(m^3 \cdot d)$);

TRH: tempo de retenção hidráulica (d);

Q: vazão (m^3/d);

V: volume total do reator (m^3).

2.2.4.3 Carga de nitrogênio aplicado

A carga de nitrogênio é a quantidade de nitrogênio aplicado diariamente ao reator, por unidade de volume do mesmo.

$$c = \frac{Q \cdot S_0}{V} \quad (5)$$

Onde:

c: carga de nitrogênio aplicado ($kgN/(m^3 \cdot d)$);

S_0 : concentração de substrato afluente (kgN/m^3);

Q: vazão (m^3/d);

V: volume total do reator (m^3).

2.2.4.4 Velocidade superficial do fluxo

A velocidade superficial do fluxo foi calculada a partir da relação entre a vazão afluyente e a seção transversal do reator

$$v = \frac{Q}{A} \quad (6)$$

Onde:

v : velocidade superficial do fluxo (m/h)

Q : vazão (m³/h);

A : área transversal da região de subida do reator (m²).

REFERÊNCIAS

- ALJABBAR, A. A. Hydrodynamics of a concentric tubes airlift reactor. **Diyala Journal of Engineering Sciences**, p. 427–444, 2010.
- ARROJO, B. et al. Effects of mechanical stress on Anammox granules in a sequencing batch reactor (SBR). **Journal of Biotechnology**, v. 123, n. 4, p. 453–463, 2006.
- CERRI, M. O.; BADINO, A. C. Oxygen transfer in three scales of concentric tube airlift bioreactors. **Biochemical Engineering Journal**, v. 51, n. 1-2, p. 40–47, ago. 2010.
- CHANG, X. et al. Performance of a completely autotrophic nitrogen removal over nitrite process for treating wastewater with different substrates at ambient temperature. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 25, n. 4, p. 688–697, 2013.
- CHINI, A. et al. Recirculation and Aeration Effects on Deammonification Activity. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 2, 2016.
- DE PRÁ, M. C. et al. Simultaneous removal of TOC and TSS in swine wastewater using the partial nitrification process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 87, n. 12, p. 1641–1647, 2012.
- DE PRÁ, M. C. et al. Kinetic models for nitrogen inhibition in ANAMMOX and nitrification process on deammonification system at room temperature. **Bioresource Technology**, v. 202, p. 33–41, fev. 2016.
- EGLI, K. et al. Community analysis of ammonia and nitrite oxidizers during start-up of nitrification reactors. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 69, n. 6, p. 3213–3222, 2003.
- GAJBHIYE, N. K.; KHADSE, J. B.; DAWANDE, S. D. Hydrodynamics of Multi-Stage Air Lift Reactor (MSALR). **International Journal of Engineering Research and Technology**, v. 1, n. 5, p. 1–9, 2012.
- GILBERT, E. M. et al. Comparing different reactor configurations for Partial Nitrification/Anammox at low temperatures. **Water Research**, v. 81, p. 92–100, set. 2015.
- GONZALEZ-MARTINEZ, A. et al. Performance and bacterial community dynamics of a CANON bioreactor acclimated from high to low operational temperatures. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 557–567, mar. 2016.
- GUADIE, A. et al. Bioresource Technology Effect of intermittent aeration cycle on nutrient removal and microbial community in a fluidized bed reactor-membrane bioreactor combo system. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, v. 156, p. 195–205, 2014.
- JARDIN, N.; HENNERKES, J. Full-scale experience with the deammonification process to treat high strength sludge water - A

- case study. **Water Science and Technology**, v. 65, n. 3, p. 447–455, 2012.
- JAROSZYNSKI, L. W.; OLESZKIEWICZ, J. A. Autotrophic ammonium removal from reject water: partial nitrification and anammox in one-reactor versus two-reactor systems. **Environmental technology**, v. 32, n. 3-4, p. 289–294, 2011.
- KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R. L. R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 22, p. 5485–5489, 2009.
- LACKNER, S. et al. Full-scale partial nitritation/anammox experiences - An application survey. **Water Research**, v. 55, p. 292–303, 15 maio 2014.
- LI, Z. et al. Factors affecting the treatment of reject water by the anammox process. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 5702–5708, 2011.
- LIU, T. et al. Biodiversity and quantification of functional bacteria in completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite (CANON) process. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 399–406, 2012.
- MAGRÍ, A. et al. Partial Nitritation of Swine Wastewater in View of Its Coupling with the Anammox Process. **Journal of Environment Quality**, v. 0, n. 0, p. 0, 2012.
- MERCHUK, J. C.; GARCIA CAMACHO, F. **Bioreactors: Airlift Reactors**. [s.l: s.n.].
- PÉREZ, J.; ISANTA, E.; CARRERA, J. Would a two-stage N-removal be a suitable technology to implement at full scale the use of anammox for sewage treatment? **Water Science & Technology**, v. 72, n. 6, p. 858, 2015.
- SEYFRIED, C. F. et al. One-stage deammonification: Nitrogen elimination at low costs. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 1, n. 1, p. 71–80, 2001.
- SZATKOWSKA, B.; PLAZA, E.; TRELA, J. Partial nitritation/anammox and CANON – nitrogen removal systems followed by conductivity measurements. **In: Integration and optimisation of urban sanitation systems. Plaza, Levlin, (Editors), TRITA-LWR.REPORT 3018, Report No 13**, p. 109–117, 2007.
- THIRD, K. A et al. The CANON system (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria. **Systematic and applied microbiology**, v. 24, n. 4, p. 588–596, 2001.
- TOKUTOMI, T. et al. A novel control method for nitritation: The domination of ammonia-oxidizing bacteria by high concentrations of inorganic carbon in an airlift-fluidized bed reactor. **Water Research**,

- v. 44, n. 14, p. 4195–4203, 2010.
- VEYS, P. et al. Performance analysis and optimization of autotrophic nitrogen removal in different reactor configurations: a modelling study. **Environmental technology**, v. 31, n. 12, p. 1311–1324, 2010.
- WANG, C. et al. Influence of hydrodynamic shear force on kinetics characteristic of anammox granular sludge. **Journal of Food, Agriculture and Environment**, v. 10, n. 2, p. 1012–1016, 2012.
- WETT, B. et al. Expanding DEMON Sidestream Deammonification Technology Towards Mainstream Application. **Water Environment Research**, v. 87, n. 12, p. 2084–2089, 2015.
- YAMAMOTO, T. et al. Long-term stability of partial nitrification of swine wastewater digester liquor and its subsequent treatment by Anammox. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6419–6425, 2008.
- ZEKKER, I. et al. Achieving nitrification and anammox enrichment in a single moving-bed biofilm reactor treating reject water. **Environmental Technology**, v. 33, n. 6, p. 703–710, 2012.
- ZHANG, L. et al. High rate nitrogen removal by the CANON process at ambient temperature. **Water Science & Technology**, v. 65, n. 10, p. 1826, 2012.

CAPÍTULO 3

ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA E TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO NO REATOR DESAMMOX

3 ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO HIDRODINÂMICA E TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO NO REATOR DESAMMOX

3.1 INTRODUÇÃO

Um projeto adequado de reatores requer uma compreensão das correlações entre a configuração do reator e eficiência do processo para, dessa forma, definir os limites das variáveis do processo bioquímico. A maioria das fontes bibliográficas concorda que o controle do processo é pré-requisito para garantir uma eficiente operação do reator, principalmente sob a variabilidade das características de alimentação do mesmo (JI et al., 2014).

É bem difundido que a maioria dos reatores até então utilizados para realizar o processo de desamonificação apresentam algumas deficiências. Por exemplo, reatores tipo UASB (do inglês, *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) podem ter uma eficiência limitada dependendo da condição operacional, além do risco com o arraste de lodo/sólidos quando operado em baixos TRHs, e grandes áreas de zonas mortas (CHONG et al., 2012; KATO; FLORENCIO; ARANTES, 2003; SEUNG, 1996); reatores EGSB (do inglês, *Expanded Granular Sludge Bed*) podem ser caros para operar, ter limitações para aplicabilidade em grande escala sob determinadas configurações e sua elevada recirculação pode desfavorecer a atividade das bactérias anammox (CHEN et al., 2011; CHINI et al., 2016); e reatores de biofilme têm uma longa idade de lodo, flotação de lodo esporádica por desprendimento e formação de grânulos irregulares de bactérias anammox, pois seu conceito base está na retenção de biomassa em biofilme e não em grânulos (KANDERS et al., 2014). Esses reatores apresentam em sua hidrodinâmica sistemas híbridos de fluxo em pistão e mistura completa, dificultando a operação do sistema em fases aeróbia e anaeróbia no mesmo reator.

Por isso, e para evitar os problemas associados com estes reatores, se justifica o desenvolvimento de um reator idealizado exclusivamente para o processo de desamonificação, onde tanto as BOAs como as bactérias anammox sejam favorecidas em sua configuração. O reator DESAMMOX é um reator com aeração submersa de tubos concêntricos, que propõe realizar essa tarefa usando o conceito (e não a tecnologia) de reatores UASB para a separação de gases, líquidos e sólidos e o conceito de reatores *airlift* para transferência de oxigênio e sistema de mistura. Seu objetivo é reter a biomassa no sistema, evitando problemas de *wash-out*, ser eficiente em termos energéticos e econômicos e ser fácil de

ajustar e controlar, tudo graças às modificações realizadas em sua configuração para favorecer a remoção de nitrogênio via desamonificação.

O uso de reatores com aeração submersa tem mostrado um grande potencial para aplicação em processos biotecnológicos, pois, tanto o escoamento quanto a circulação e a mistura do meio reacional são promovidos exclusivamente pela injeção de ar e não por agitadores mecânicos, o que evita o alto cisalhamento e preserva a biossíntese dos microrganismos de interesse. A velocidade de cisalhamento é particularmente importante para a desamonificação pois o excesso de cisalhamento pode levar à perda de viabilidade celular, até mesmo a sua lise, ou influenciar na morfologia e crescimento das bactérias devido às forças hidrodinâmicas (CONTRERAS et al., 1999).

Um dos fatores mais críticos na operação de um biorreator desamonificante é a transferência de oxigênio exigida pelo processo de nitrificação parcial. Quando o oxigênio é requerido pelos microrganismos, este é frequentemente o fator limitante em uma cultura, pois sua solubilidade é muito baixa, apenas 0,3 mmol/L em água e ar, equivalente a 9 mg/L a 20 °C. Esta quantidade de oxigênio pode ser totalmente consumida em apenas alguns segundos num cultivo com alta concentração celular. Logo, a transferência de massa num biorreator deve ser contínua e eficaz, de modo a suprir a demanda de oxigênio requerida pelas células.

No caso de biorreatores *airlift*, a injeção de ar provoca um escoamento cíclico do fluido através das duas principais seções do equipamento: as regiões de subida e descida. O princípio de funcionamento destes dispositivos baseia-se na diferença de densidades entre os fluidos contidos em ambas regiões: ao se iniciar a aeração do sistema, a dispersão presente na região de subida apresenta uma queda em sua densidade aparente, escoando de forma ascendente até a parte superior do biorreator. Então, parte das bolhas de ar se desprende da fase líquida, aumentando a densidade da dispersão, que escoo de maneira descendente pela região de descida, promovendo a recirculação no equipamento.

O desempenho de biorreatores *airlift* é determinado pela caracterização da sua hidrodinâmica e transferência de oxigênio, expressos através de grandezas como o coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio, a retenção gasosa global, o tempo de mistura, o diâmetro das bolhas de ar, entre outros. Estas variáveis são dependentes da vazão de ar e de alimentação e do fluido presente no equipamento. Além disso, o comportamento hidrodinâmico de biorreatores *airlift* é fortemente influenciado por sua geometria, exibindo relações complexas entre as variáveis de projeto e de operação e o seu desempenho.

Os mecanismos hidrodinâmicos são fundamentais na avaliação do desempenho dos reatores biológicos. O conhecimento desses mecanismos permite, além da otimização da sua geometria, detectar problemas operacionais e de projeto, sendo que os mais comuns são as deficiências na distribuição do afluente, podendo formar caminhos preferenciais, regiões de volumes mortos e curtos-circuitos hidráulicos. Além disso, a hidrodinâmica tem papel importante por influenciar na velocidade das reações biológicas através de alterações na transferência de massa e a distribuição das reações ao longo do reator (DRANDEV; PENEV; KARAMANEV, 2016; JI et al., 2014; WANG et al., 2012).

No desenvolvimento de processos químicos em geral, quando são encontradas condições econômicas adequadas de operação em escala de bancada, as quais com frequência correspondem à obtenção de valores elevados para a produtividade, há a necessidade de se ampliar a escala de produção até a escala industrial (BADINO E SCHMIDELL, 2001). No entanto, a aplicação de biorreatores *airlift*, como o DESAMMOX, ainda é limitada por algumas razões, sendo a mais importante relacionada com a falta de modelos apropriados para o estudo do aumento de escala. Parâmetros como velocidade e tempo de circulação, tempo de mistura, retenção gasosa e coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (k_{La}) devem ser analisados como critérios de desempenho de reatores com aeração submersa, para o melhor entendimento da hidrodinâmica do reator e estudo do aumento de escala dos mesmos (CHISTI, 2002).

Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar as características hidrodinâmicas e o desempenho na transferência de oxigênio de um reator desenvolvido para aplicação do processo de desamonificação, denominado reator DESAMMOX. Este trabalho visou obter informações suficientes para estudos posteriores de variação de escala deste modelo de reator implantando-o como etapa para o tratamento de efluentes com baixa relação carbono/nitrogênio.

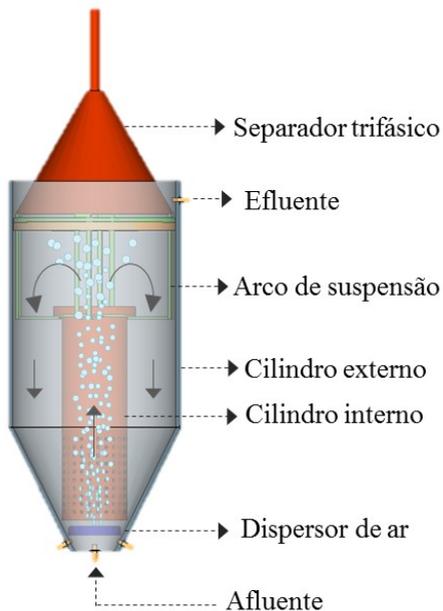
3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Reator DESAMMOX

Os experimentos foram realizados no reator DESAMMOX, cujas relações geométricas e tipo de dispersor foram projetados de modo a se obter um sistema com dispositivos eficientes de transferências de movimento e massa de ampla aplicação, como já discutido no Capítulo 2. Os componentes apresentados na Figura 3.1 representam um cilindro

externo, um cilindro interno, um separador trifásico e conexões confeccionados em material transparente (vidro) e arco de suspensão confeccionado em teflon. O cilindro interno possui a base perfurada por orifícios de aproximadamente 2 mm de diâmetro e as conexões de entrada e saída possuem 8mm de diâmetro. O esquema para montagem do reator está exemplificado e pode ser visto na Figura 2.2.

Figura 3.1. Desenho esquemático do biorreator DESAMMOX.



3.2.2 Coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ($k_L a$)

A determinação de transferência de massa da fase líquida foi realizada no próprio reator e baseou-se no balanço de massa para o oxigênio na fase líquida, considerando um sistema aberto homogêneo, ensaio em batelada e a volume constante, dado pela Equação 1.

$$\frac{dc}{dt} = k_L a (C^* - C) \quad (1)$$

Onde:

C: Concentração de oxigênio dissolvido no meio no tempo t (mg/L);

C*: Concentração de oxigênio dissolvido na saturação (mg/L);

$k_L a$: coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio;

t: tempo (s)

Integrando-se a equação 2, tomando-se como limite inferior de integração $C = C_0$ e $t = t_0$, e mediante a separação de variáveis obtém-se a Equação 2.

$$\ln\left(1 - \frac{C}{C^*}\right) = -k_L a \times t \quad (2)$$

Os dados foram obtidos utilizando um oxímetro marca YSI modelo DO200A, cujo eletrodo foi posicionado na região de mistura na parte superior do reator conforme destaca a Figura 3.2. Testes preliminares não mostraram diferença significativa no $k_L a$ quando alterada a posição do eletrodo no reator DESAMMOX.

Figura 3.2. Detalhe da posição do eletrodo no reator DESAMMOX durante as medições de $k_L a$. No detalhe: modelo do oxímetro utilizado durante os experimentos.



Além disso, deve-se levar em conta o atraso da resposta do eletrodo devido ao fato do oxigênio dissolvido no seio do líquido difundir através da membrana do eletrodo, que o isola do meio líquido, até a superfície do cátodo, onde o oxigênio é reduzido gerando o fluxo de elétrons.

O tempo de resposta do eletrodo foi determinado através de um ensaio degrau. O eletrodo foi equilibrado com nitrogênio até que este indicasse o valor zero. Em seguida, retirava-se o eletrodo da atmosfera de nitrogênio e o introduzia no ar atmosférico. O tempo de resposta é o tempo onde o sinal do eletrodo atinge 63,2% do seu valor máximo. A constante de atraso do eletrodo é calculada como sendo o inverso do tempo de resposta. No entanto, o tempo de resposta obtido pelo eletrodo foi menor do que 5 s e, em função disso, foi considerado desprezível nos resultados de k_{La} .

O k_{La} foi determinado através do método dinâmico, onde o oxigênio foi primeiramente desorvido da fase líquida no biorreator através do borbulhamento de nitrogênio no meio líquido. Após atingir concentração de oxigênio igual a zero, o fluxo de nitrogênio foi interrompido e imediatamente iniciada a aeração do meio líquido com uma vazão conhecida. O sinal do eletrodo foi armazenado ao longo do tempo, o qual aumentava até atingir o valor de saturação (C_s). Foram determinados k_{La} para as vazões de ar de 20, 30, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1300 e 1600 mL/min, todas realizadas em triplicata, totalizando 54 experimentos realizados dentro do reator.

O valor de k_{La} foi calculado por regressão linear, ajustando-se a equação 2 aos valores experimentais da concentração de oxigênio dissolvido, obtida pelo eletrodo ao longo do tempo, onde o coeficiente angular é o valor do coeficiente de transferência de massa.

3.2.3 Retenção gasosa (ε_G)

A retenção gasosa tem impacto no projeto do reator, uma vez que o volume total do mesmo para qualquer faixa de condições operacionais depende da retenção gasosa máxima. A retenção gasosa foi determinada pela técnica de expansão de volume, através de medidas visuais da altura de líquido não aerado (h_L) e da altura da dispersão gás-líquido (h_D) com o sistema aerado. A determinação da retenção gasosa global (ε_G) foi realizada para as vazões de ar de 20, 30, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1300 e 1600 mL/min, totalizando 18 medidas que posteriormente foram calculadas pela Equação 3.

$$\varepsilon_G = \frac{h_D - h_L}{h_D} \quad (3)$$

Onde:

ϵ_G : Retenção gasosa global

h_L : altura de líquido não aerado (cm)

h_D : altura da dispersão gás-líquido (cm)

3.2.4 Tempo de mistura (t_M) reacional

O tempo de mistura, t_M , é o tempo necessário para que uma substância se misture igualmente no biorreator. A sua detecção foi obtida através de um ensaio tipo pulso. Quando o valor da variável eleita se estabiliza, o t_M é determinado. Para a determinação desta grandeza foi utilizada a técnica do pulso de pH.

O método adotado foi o proposto por Chisti (1989), que a partir de uma injeção de um ácido-traço e o acompanhamento da medida da variação do pH num ponto específico do reator, determinam-se os tempos de mistura. A variação foi acompanhada através de um eletrodo de pH marca Hanna modelo HI 8424, imerso na parte superior da região de descida. Os experimentos foram feitos em triplicata para as mesmas 18 vazões de ar utilizadas para a caracterização do $k_{L,a}$ (20, 30, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1300 e 1600 mL/min) totalizando 54 experimentos. O reator foi preenchido com água destilada ao volume de trabalho (8L) e como ácido-traço utilizou-se aproximadamente 1 mL de solução de ácido clorídrico a 35%. O pulso de pH foi injetado na região de mistura do reator (topo) e a medida foi realizada no centro do tubo concêntrico do reator *airlift*.

De acordo com o método, primeiramente, adicionou-se ácido clorídrico 35% até que o pH atingisse 2. Logo após, foi posta aeração por 20 minutos a fim de que todos os carbonatos e o gás carbônico fossem expulsos para o não comprometimento das leituras do eletrodo. Depois foi adicionado NaOH 12 mol/L até que o pH aumentasse para 4,5. A partir desse momento foi injetado o ácido traço e efetivamente monitorado o pH ao longo do tempo. Para cada experimento, a estabilização do pH em 4,5 com hidróxido de sódio antes do traço-ácido foi repetida.

3.2.5. Velocidade superficial do gás (U_{GS})

A velocidade superficial do gás foi calculada pela razão entre a vazão volumétrica de alimentação do gás (Q_G) e a área da seção transversal da região de subida (A_S), conforme Equação 5.

$$U_{GS} = \frac{Q_G}{A_S} \quad (5)$$

Onde:

Q_G : vazão volumétrica de alimentação do gás (cm^3/min)

A_S : área da seção transversal da região de subida (cm^2)

3.2.6 Diâmetro da bolha (d_B)

O diâmetro médio das bolhas foi estimado através de metodologia proposta por Cerri et al. (2010), com base nos valores da retenção gasosa global (ϵ) e do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (k_{LA}). Inicialmente, calculou-se o fator ψ através da Equação 6.

$$\psi = \frac{k_L}{d_B} = \frac{k_L a \cdot (1 - \epsilon_G)}{6 \cdot \epsilon_G} \quad (6)$$

Posteriormente, o diâmetro médio das bolhas foi calculado através da Equação 7.

$$d_B = \left(\frac{4 \cdot D_L \cdot 0,694}{\pi \cdot (1 - \epsilon_G) \cdot \psi^2} \right)^{2/5} \cdot \left(\frac{g \cdot (\rho_L - \rho_G)}{\rho_L} \right)^{1/5} \quad (7)$$

Onde:

D_L : difusividade mássica do oxigênio no líquido (m^2/s);

g : aceleração da gravidade ($9,81 \text{ m/s}^2$)

ρ_L : densidade do líquido (kg/m^3)

ρ_G : densidade do gás (kg/m^3)

3.2.7 Escoamento e caracterização hidrodinâmica

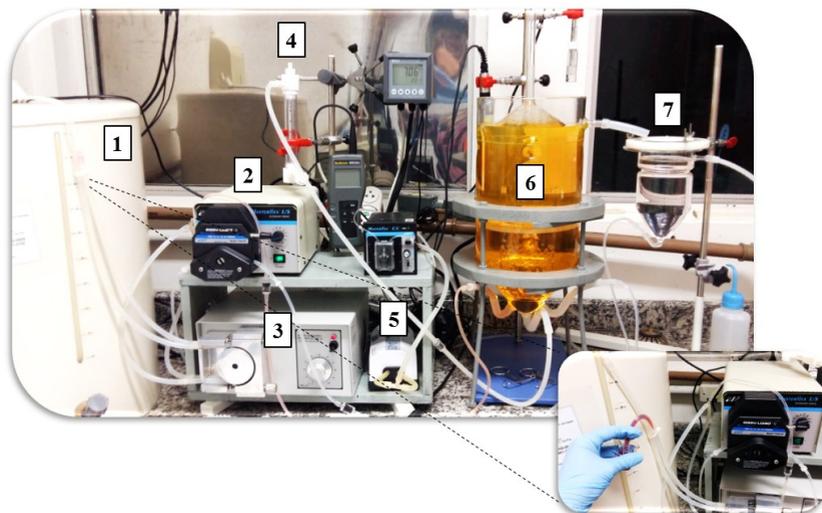
A fim de avaliar o comportamento hidrodinâmico do reator foram estimados tempos de retenção hidráulica (TRH) prováveis de operação do reator DESAMMOX e testados cinco ensaios de estímulo-resposta tipo pulso. Os TRHs utilizados foram de 10 h, 8 h, 6 h, 4 h e 2 h. Eosina Y foi utilizada como traçador devido as suas características que permitem fácil detecção, alta recuperação da massa injetada, estabilidade e segurança no manuseio (CARVALHO et al. 2008).

A solução de traçador foi preparada com água destilada a uma concentração de 2 g/L e foi inserida ao reator pelo canal de alimentação do reator. A Figura 3.2 apresenta uma foto de todo o sistema utilizado nos ensaios e no detalhe a injeção do traçador na linha de alimentação do reator.

Antes de cada injeção foram aferidas as vazões de todas as bombas do sistema (alimentação e recirculação). O volume de injeção do traçador foi de 2 mL e o tempo de injeção variou em função da vazão exigida para os valores de TRH propostos para cada ensaio, sendo que nenhum deles foi superior a 10 segundos.

O tempo total de duração dos ensaios foi de três vezes o TRH teórico ao qual o reator foi submetido, com coletas de amostras do efluente em intervalos variando de 1 até 60 min entre as amostras.

Figura 3.2. Foto do sistema operacional do reator DESAMMOX e no detalhe injeção do traçador eosina Y na linha de alimentação do reator. 1, afluyente; 2, bomba peristáltica de recirculação; 3, bomba peristáltica de alimentação; 4, rotâmetro; 5, bomba de ar; 6, reator DESAMMOX; 7, decantador.



Para a determinação da concentração do traçador nas amostras do efluente, foi utilizado o método colorimétrico de leitura de absorvância, realizado em espectrofotômetro com comprimento de onda de 516 nm para a eosina Y. Após a leitura, os dados foram trabalhados para melhor compreender os resultados e as curvas experimentais da variação de concentração do traçador ao longo do tempo foram normalizadas de acordo com Levenspiel (2000), resultando em curvas de distribuição do

tempo de residência hidráulica em função do tempo adimensional. O ajuste das curvas experimentais foi realizado com base nos modelos teóricos uniparamétricos de dispersão de pequena intensidade (PD), de grande intensidade (GD) e de tanque de mistura completa em série (N-CSTR) de acordo com Levenspiel (2000), como pode ser visualizado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Modelos uniparamétricos de dispersão utilizados para ajustar os dados experimentais do reator DESAMMOX.

Modelo	Parâmetro	Equação
Dispersão de pequena intensidade (PD)	$\sigma^2_{\theta} = 2 \left(\frac{D}{u.L} \right)$	$E_{\theta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D/u.L)}} \exp \left[-\frac{(1-\theta)^2}{4(D/u.L)} \right]$
Dispersão de grande intensidade (GD)	$\sigma^2_{\theta,ta} = 2 \left(\frac{D}{u.L} \right) + 8 \left(\frac{D}{u.L} \right)^2$	$E_{\theta,ta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D/u.L)}} \exp \left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D/u.L)} \right]$
Tanques de mistura completa em série (N-CSTR)	$N = \frac{1}{\sigma^2_{\theta}} = \frac{\bar{\theta}^2_h}{\sigma^2}$	$E_{\theta} = \frac{N(N.\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N.\theta}$

Fonte: Levenspiel (2000).

3.2.7.1 Verificação de Anomalias

O volume de zonas mortas foi calculado de acordo com metodologia reportada por Peña (2006), com base nos valores de TDH teórico e real, este último obtido a partir dos ensaios hidrodinâmicos, e do volume total do reator. A presença de curtos-circuitos foi verificada pela relação entre o tempo do primeiro aparecimento do traçador no efluente do reator e o TRH teórico de acordo com metodologia adaptada de Sarathai et al. (2010). A eficiência hidráulica reflete o volume efetivo e o número de tanques de mistura completa em série e foi calculada de acordo com Persson et al. (1999) e Sarathai et al. (2010). As equações necessárias para o cálculo de zonas mortas, curto-circuito e eficiência hidráulica estão descritas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Equações para determinação da presença de zonas mortas, curtos-circuitos e eficiência hidráulica.

	Equações	Significado
Zonas mortas	$\beta = \frac{TRH_r}{TRH_t}$	β = relação entre o TRH_{real} (h) e o $TRH_{teórico}$ (h);
	$V_a = V_t \times \beta$	V_a = volume ativo do reator (L); V_t = volume total do reator (L);
	$V_d = V_t - V_a$	V_d = volume de zonas mortas (L).
Curtos-circuitos	$\psi = \frac{\tau_k}{\tau_r}$	ψ = presença de curtos-circuitos; τ_k = tempo em que ocorre pico da concentração (h); $\tau_r = TRH_r$ (h).
Eficiência hidráulica	$\lambda = V_e \left(1 - \frac{1}{N}\right)$	λ = eficiência hidráulica; V_e = volume efetivo (L); N = número de reatores CSTR em série.

Fonte: Peña (2006); Sarathai *et al.* (2010); Persson *et al.* (1999).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Caracterização do reator quanto à transferência de movimento

As grandezas relacionadas à transferência de massa e movimento foram determinados para vazões de ar entre 20 e 1600 cm³/min no reator DESAMMOX. A Tabela 3.3 apresenta todos os resultados referentes à transferência de oxigênio em termos de $k_L a$, retenção gasosa (ϵ_G) e diâmetro de bolha (d_B) e referentes à transferência de movimento em termos de tempo de mistura (t_M) e velocidade superficial do gás (U_{GS}).

Sabe-se que a circulação de líquido no reator DESAMMOX origina-se da diferença entre densidades do fluido nas regiões de subida e de descida. Justificado por isso, a velocidade superficial do gás (U_{GS}) foi calculada para cada vazão de ar (Tabela 3.3) e utilizada para representar

o comportamento do reator quanto à transferência de massa e movimento.

Primeiramente, quanto à transferência de movimento, sabe-se que a qualidade da mistura é um fator crítico no desempenho do reator estudado, pois esta proporciona aos microrganismos um ambiente adequado para crescimento e produção de metabólitos. O tempo de mistura é um índice global de mistura e é afetado pela mistura axial e radial e efeitos de escoamento. No reator DESAMMOX o tempo de mistura foi detectado através de um ensaio tipo pulso, dessa forma quando o valor da variável estudada se estabilizou, o tempo de mistura foi alcançado.

A Figura 3.3 apresenta o tempo de mistura do reator DESAMMOX em função da U_{GS} para as diferentes vazões estudadas neste trabalho. De acordo com Cerri et al. (2010), quando existir um ponto de inflexão na tendência exponencial da curva da Figura 3.3, sugere-se que é inconveniente trabalhar acima da vazão de gás a partir desse ponto correspondente, pois a tendência é de haver maior perda de energia para tempos de mistura menores. Para o reator DESAMMOX não há um ponto de inflexão nítido, no entanto, pode-se perceber que acima da U_{GS} de 15,92 cm/min (Tabela 3.3) a mistura do reator é a mesma, não justificando o aumento da vazão de ar a fim de aumentar a mistura do sistema.

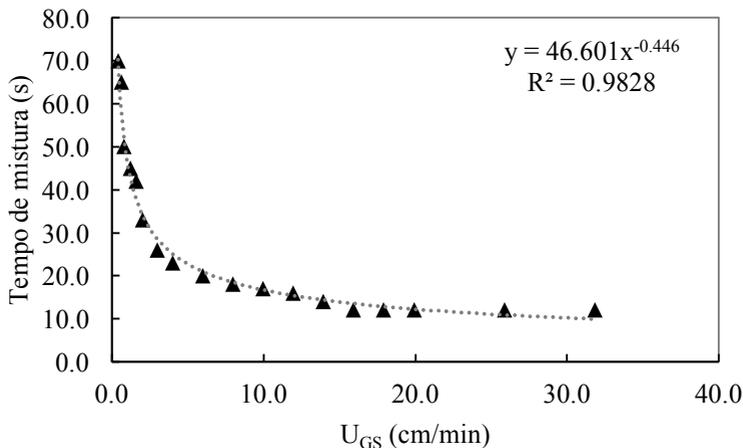
A dependência do tempo de mistura com velocidade superficial do gás está explicitada na Equação 8:

$$t_M = 46,601 \cdot U_{GS}^{-0,446} \quad (8)$$

A correlação representada pela equação está descrita na Figura 3.3 e mostra que o tempo de mistura se relaciona com U_{GS} elevada à potência de aproximadamente $-1/2$ para o reator DESAMMOX. Cerri et al. (2010) também relacionaram o tempo de mistura com a velocidade superficial do gás para biorreator *airlift* de circulação interna e encontraram a correlação à potência de aproximadamente $-1/3$. É claro que, além da velocidade superficial do gás, fatores como a geometria do reator, a viscosidade do fluido e a altura/diâmetro podem interferir nos resultados do tempo de mistura. Apesar disso, o reator DESAMMOX apresentou uma rápida mistura (12 s) (Tabela 3.3) para as características de geometria e cotas que possui já discutidas no Capítulo 2. Esta rapidez refletiu inclusive na impossibilidade de realizar medidas de tempo de circulação no reator através do método tipo pulso de pH, uma vez que com o aumento das vazões de ar a mistura ocorreu na primeira circulação da fase líquida, não havendo diferenças entre os picos de aumento/decréscimo

de pH para contabilizar uma volta completa no reator, conforme exigência do método (ALJABBAR, 2010; CERRI; BADINO, 2010).

Figura 3.3. Tempo de mistura em função de U_{GS} para todas as vazões estudadas no reator DESAMMOX.



3.3.2 Desempenho do reator quanto à transferência de massa

Existem diversos fatores que afetam a transferência de oxigênio em biorreatores. Dentre eles, podem-se citar a aeração empregada, traduzida em termos de velocidade superficial de gás; frequência de agitação, propriedades reológicas do meio de cultivo, presença de antiespumantes, etc (GAJBHIYE; KHADSE; DAWANDE, 2012; GARCIA-OCHOA; GOMEZ, 2009). Para caracterizar o reator DESAMMOX nesses termos foram utilizadas as ferramentas k_{La} , ε_G , U_{GS} e d_B (Tabela 3.3).

É importante salientar que reatores como o DESAMMOX que trabalham com aeração submersa, onde a homogeneização e agitação são realizadas apenas pela injeção de ar, podem ser limitados pela resistência à transferência de massa. Como o nitrito produzido na camada externa do grânulo é consumido pelas bactérias que se encontram na parte interna, o oxigênio acaba sendo o principal fator para controle da taxa global, o que pode ser atribuído à difusão no grânulo ou a transferência de gás-líquido no meio.

Tabela 3.3. Resultados das grandezas referentes à transferência de oxigênio e movimento no reator DESAMMOX ($V=8L$).

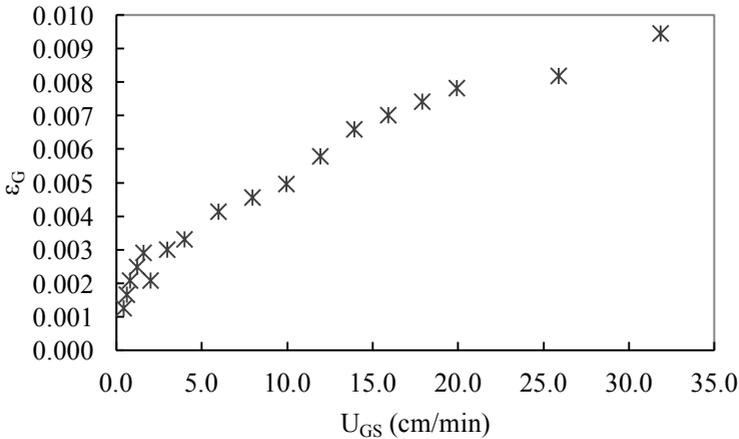
Q_{ar} (mL/min/ L_{reator})	U_{GS} (cm/min)	k_{La} (min^{-1})	ϵ_G	t_M (s)	d_B (μm)
2.5	0.3979	0.0310	0.0012	70	162.7
3.8	0.5968	0.0517	0.0017	65	136.0
5.0	0.7958	0.0594	0.0021	50	145.5
7.5	1.194	0.0770	0.0025	45	136.9
10.0	1.592	0.1194	0.0029	42	109.0
12.5	1.989	0.0909	0.0021	33	103.6
18.8	2.984	0.1521	0.0030	26	92.39
25.0	3.979	0.1157	0.0033	23	124.4
37.5	5.968	0.1268	0.0041	20	138.2
50.0	7.958	0.1837	0.0045	18	110.9
62.5	9.947	0.2278	0.0050	17	100.2
75.0	11.94	0.2202	0.0058	16	116.5
87.5	13.93	0.2376	0.0066	14	122.0
100.0	15.92	0.2409	0.0070	12	126.7
112.5	17.90	0.2884	0.0074	12	114.8
125.0	19.89	0.3301	0.0078	12	107.6
162.5	25.86	0.3281	0.0082	12	112.2
200.0	31.83	0.4401	0.0095	12	99.70

A Figura 3.4 mostra o cruzamento dos dados de retenção gasosa em função da velocidade superficial de gás. Define-se como retenção gasosa a fração de volume da fase gasosa na dispersão gás-líquido presente no biorreator. A retenção gasosa global apresentada na Tabela 3.3 e Figura 3.4, é a fração de gás presente na dispersão de todo o biorreator DESAMMOX. Em biorreatores *airlift*, a retenção gasosa é uma grandeza muito importante a ser considerado no projeto do reator. A retenção gasosa determina o tempo de residência do gás no líquido, e em combinação com o diâmetro de bolha (d_B) controla a área interfacial específica gás-líquido pela qual ocorre o transporte de massa. A retenção gasosa predetermina o projeto do reator, pois o volume total do reator para qualquer faixa operacional depende da retenção gasosa máxima (Chisti, 1988).

Conforme o previsto, a retenção gasosa do reator DESAMMOX aumentou com o aumento da velocidade de ar no sistema (Figura 3.4), sendo a retenção gasosa média global de $0,0047 \pm 0,002$, e indicando a incorporação constante do gás no líquido durante todo o experimento. Esse fenômeno é bem evidenciado pelo comportamento do diâmetro das

bolhas de ar ao longo do aumento da U_{GS} . Em muitos casos, quando a velocidade do gás aumenta é comum aumentar o diâmetro das bolhas de ar, logo, dificultando a transferência de oxigênio para o líquido e podendo afetar a retenção gasosa global do sistema. O comportamento de d_B no reator DESAMMOX foi constante e o diâmetro médio das bolhas de ar foi de $117,4 \pm 14,9 \mu\text{m}$. Bolhas pequenas tendem a aumentar a transferência de massa no sistema e favorecer a ocorrência de processos que precisam de oxigênio, como a desamonificação.

Figura 3.4. Retenção gasosa em função de U_{GS} para todas as vazões estudadas no reator DESAMMOX

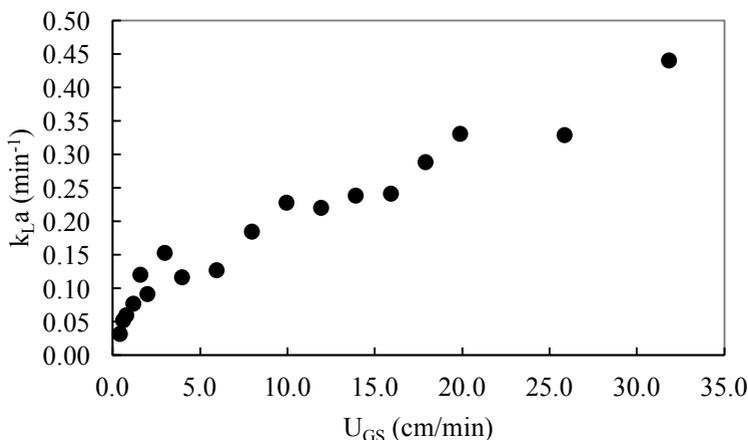


Utilizando o método dinâmico foram obtidos e comparados valores de k_{LA} para as 18 vazões de ar estudadas no reator DESAMMOX utilizando água a 25°C como fase líquida. A Figura 3.5 ilustra os dados de k_{LA} em função da U_{GS} no reator. O maior valor de k_{LA} encontrado foi de $0,44 \text{ min}^{-1}$ para a velocidade de gás de $31,83 \text{ cm/min}$.

O ar é o principal insumo em termos de custo operacional, sendo desejável a otimização de seu emprego para ampliar a atratividade econômica da tecnologia. Um aumento da velocidade superficial do gás U_{GS} pode tanto aumentar a transferência de massa como também pode diminuí-la. A redução de k_{LA} com o aumento de U_{GS} não é desejável, pois implica no maior gasto de energia e baixa eficiência de transferência de massa no sistema. Um exemplo simples de redução do k_{LA} com o aumento de U_{GS} pode ser consequência de diâmetros grandes de bolha no reator. Satisfatoriamente o comportamento dos pontos da Figura 3.5

obedecem uma curva, na qual maiores velocidades de gás indicam maior transferência de oxigênio para o líquido, onde há tendência de linearidade para maiores valores de U_{GS} .

Figura 3.5. Coeficiente de transferência de oxigênio $k_L a$ em função de U_{GS} para todas as vazões estudadas no reator DESAMMOX.

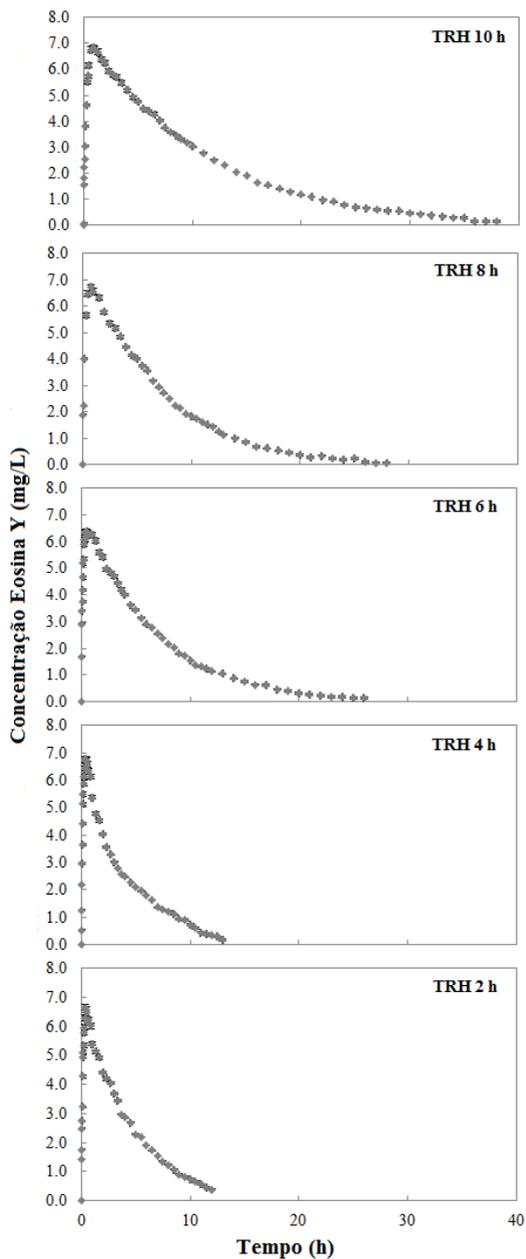


A caracterização do reator nesses termos é importante pois o objetivo central de um sistema de aeração para a desamonificação é o fornecimento de oxigênio para a manutenção da atividade respiratória das bactérias oxidadoras de amônia. Assim, o que se visa é transferir o oxigênio da fase gasosa para o líquido e fazer com que esse oxigênio chegue às células suspensas, penetre e finalmente seja consumido na reação. Em função disso é que o comportamento da curva da Figura 3.5 é tão importante e positivo, pois através dos dados obtidos acredita-se que o reator será capaz de transferir o oxigênio eficientemente para o meio do reator, sem a necessidade de operá-lo com elevadas vazões de ar.

3.3.3 Caracterização quanto a hidrodinâmica

A partir dos resultados experimentais dos ensaios de estímulo-resposta, foi possível traçar as curvas de variação da concentração de eosina Y ao longo do tempo, nas amostras do efluente coletadas para os TRHs de 2, 4, 6, 8 e 10 h (Figura 3.6).

Figura 3.6. Curvas de variação da concentração de eosina Y para TRHs de 10, 8, 6, 4 e 2 h no reator DESAMMOX.



Com base nos resultados dos ensaios hidrodinâmicos, foi possível identificar o pico de concentração máxima do traçador eosina Y ($tC_{\text{máx}}$), conforme os dados apresentados na Tabela 3.4. Nos ensaios realizados para TRH de 10 h, o pico de concentração máxima foi de 1 h; para TRH de 8 h, de 0,75 h; para TRH de 6 h, de 0,5 h; para TRH de 4 h, de 0,42 h e para TRH de 2 h, de 0,33 h. A antecipação dos picos das curvas para todos os valores de TRH pode indicar a existência de curtos circuitos ou caminhos preferenciais no interior do reator.

Para calcular o tempo médio de residência da curva de distribuição foram relacionadas as concentrações do traçador eosina Y na saída do sistema com a variação do tempo em diferentes instantes experimentais, através da Equação 9.

$$TRH_{real} = \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} \quad (9)$$

Onde:

TRH_{real} : Tempo de retenção hidráulica real do reator (h^{-1})

t_i : tempo no instante t qualquer (h);

Δt_i : variação no tempo t (h);

C_i : concentração de traçador no instante i (mg/L);

Tabela 3.4. Distribuição do tempo de residência real e teórico no reator DESAMMOX nos ensaios realizados.

TRH _{teórico} (h)	TRH _{real} (h)	A* (mg.h/L)	Q (L/h)	V _{reator} (L)	tC _{máx} (h)
10	5.63	26.60	0.80	8	1.00
8	6.47	49.53	0.99	8	0.75
6	6.24	44.30	1.33	8	0.50
4	3.88	25.96	2.00	8	0.42
2	3.90	28.09	4.00	8	0.33

*A: área da curva de distribuição do tempo de residência

A Tabela 3.4 também apresenta a distribuição do tempo de residência teórico (TRH_{teórico}) e real (TRH_{real}) no reator DESAMMOX durante os ensaios realizados. Os valores de TRH_{real} quando inferiores ao TRH_{teórico} indicam adiantamento na resposta dos traçadores, como pode ser observado nos resultados dos ensaios realizados nos TRHs de 10 e 8 horas (Tabela 3.3). Este fenômeno pode ocorrer, provavelmente, devido à presença de curtos-circuitos ou à existência de zonas mortas. A menor vazão (Q) de entrada (Tabela 3.3) e menor revolvimento do vaso podem não ser suficientes para manter todo o volume do reator ativo, criando

algumas regiões mortas que possibilitam uma rápida saída do traçador no efluente. Este fato também pode ser justificado pela sua liberação gradativa no efluente do reator, com lento decaimento nas curvas de concentração ao longo do tempo, refletindo no fenômeno de “cauda longa”, conforme ilustra a Figura 3.6 para os TRHs de 10 e 8 horas.

Já os ensaios que apresentam TRH_{real} superior ao $TRH_{teórico}$ são caracterizados como atraso, podendo ser observado no ensaio realizado com o TRH de 2 horas (Tabela 3.4). Este fenômeno pode ser atribuído a caminhos preferenciais ou adsorção do traçador no meio suporte do sistema. Como o reator DESAMMOX não possui meio suporte, provavelmente quando operado em vazões muito elevadas, com TRHs menores do que 4 horas, possibilita a passagem “direta” nas regiões principalmente de descida do reator, tornando as zonas próximas à extremidade prejudicadas no escoamento.

Quando o TRH_{real} for igual ou muito próximo ao $TRH_{teórico}$ então provavelmente o reator não apresente grandes anomalias, como podemos observar nos resultados dos ensaios com TRHs de 4 e 6 horas (Tabela 3.4). Este fenômeno indica um melhor comportamento do reator com relação ao escoamento, pois evita a formação de espaços mortos ou caminhos preferenciais.

Sabe-se que os modelos e escoamento podem ser de diferentes níveis de sofisticação, podendo nos modelos compartimentados um mesmo volume total abranger regiões de escoamento pistonado, regiões de mistura completa e ainda regiões de estagnação, ou morte, no interior do reator. No reator DESAMMOX foi possível observar (visualmente) a presença de dois extremos de escoamento. No topo, na região de subida e na base observam-se as regiões de maior turbulência do reator devido a, primeiramente, inserção das bolhas de ar na base e posteriormente, ao desprendimento das mesmas no topo. Por isso, essas são consideradas regiões de mistura completa do reator. Já as regiões de descida e transição do separador trifásico – do topo para a saída do reator – são as regiões menos agitadas e por isso, consideradas zonas de escoamento pistonado.

Comparando a curva E (de distribuição do tempo de residência) para o vaso real com as curvas teóricas dos modelos obtidos para várias combinações de compartimentos e vazão, pode-se encontrar que modelo melhor se ajusta ao comportamento real do reator DESAMMOX. Os modelos são úteis para representar escoamentos em reatores reais, para fazer o aumento de escala (*scale-up*) e para diagnosticar um escoamento ruim. Naturalmente, o ajuste não será perfeito, no entanto, modelos desse tipo são frequentemente uma aproximação razoável para com o

reator real. Para o reator DESAMMOX foram ajustadas curvas de modelos uniparamétricos de dispersão de pequena intensidade (PD), de dispersão de grande intensidade (GD) e de tanques de mistura completa em série (N-CSTR).

Para calcular a função de distribuição do tempo de residência (E e $E\theta$), a variância (σ e σ_θ^2) e o grupo adimensional que caracteriza o espalhamento (D/uL) foram utilizadas as Equações 10, 11, 12, 13 e 14 respectivamente.

$$E = \frac{C_i}{\sum C_i \Delta t_i} \quad (10)$$

$$E_\theta = TRH_{real} \cdot E \quad (11)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} TRH_{real}^2 \quad (12)$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{TRH_{real}^2} \quad (13)$$

$$\theta = \frac{t}{TRH_{real}} \quad (14)$$

Onde:

E : Curva de distribuição de idade de saída do traçador (h^{-1});

C_i : Concentração do traçador no tempo i (mg/L);

Δt_i : Variação no tempo t (h);

E_θ : Função de distribuição do tempo de residência hidráulica;

σ^2 : Variância (h^2);

t_i : Tempo no instante t qualquer (h);

σ_θ^2 : Variância (adimensional);

θ : Tempo de residência médio (adimensional);

Os resultados da distribuição do tempo de residência hidráulica para os três modelos uniparamétricos para os TRHs de 2, 4, 6, 8 e 10 h são apresentados na Tabela 3.5.

Os valores médios do número de dispersão (D/uL) obtidos nos ensaios realizados com o reator DESAMMOX foram elevados tanto para o modelo de pequena dispersão como para o modelo de grande dispersão. Valores elevados de D/uL indicam dispersão rápida da curva de traçador e alto grau de mistura no interior do reator (SARATHAI et

al., 2010; LEVENSPIEL, 2000), logo com tendência maior ao escoamento de mistura completa do que o pistonado.

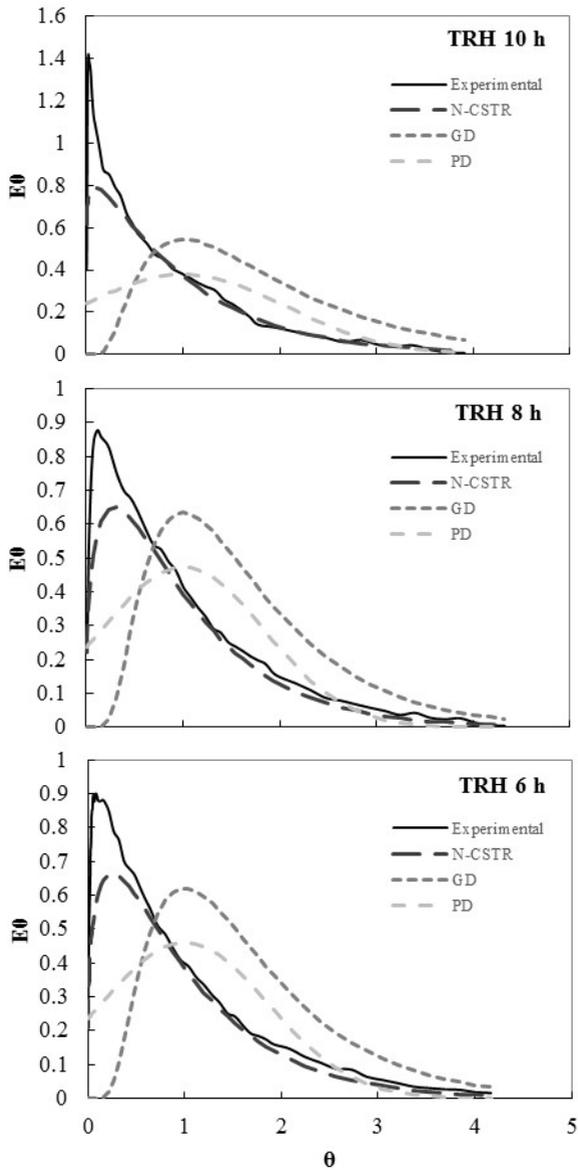
Tabela 3.5. Resultado da distribuição do tempo de residência hidráulica para os três modelos uniparamétricos estudados nos diferentes TRHs.

TRH _{teórico} (h)	N-CSTR (N)	PD (D/ul)	GD (D/ul)
10	1 (0.9)	0.554	0.267
8	2 (1.4)	0.355	0.198
6	2 (1.3)	0.377	0.206
4	2 (1.5)	0.330	0.195
2	2 (1.6)	0.316	0.183

Percebe-se que a maior dispersão do traçador ocorreu nos TRHs de 6 e 10 horas, onde tem-se o maior D/uL (Tabela 3.5). Percebe-se também que o aumento do grau de dispersão do modelo de grande intensidade faz reduzir o número de reatores em série, indicando tendência ao fluxo de mistura completa. Este comportamento pode ser observado pelos resultados dos ensaios do presente estudo para TRHs de 10 e 6 horas (Tabela 3.5), uma vez que quando operado nessas condições o reator DESAMMOX apresentou maiores valores do modelo de grande dispersão (0,267 e 0,206, respectivamente) e menor número de tanques de mistura completa em série (0,9 e 1,3, respectivamente). O fenômeno contrário ocorre quando o reator foi operado em TRHs de 2, 4 e 8 horas.

A Figura 3.7 ilustra o comportamento das curvas dos modelos uniparamétricos estudados e dos dados experimentais no reator DESAMMOX. Nota-se que para todos os TRHs estudados o modelo de maior aproximação aos dados experimentais é o N-CSTR, indicando novamente a tendência ao fluxo de mistura completa. Visualmente, os TRHs de 8 e 6 horas apresentaram a melhor correlação dos dados experimentais com o modelo N-CSTR. Com a análise desses dados pode-se notar que o regime de fluxo predominante no DESAMMOX é o de mistura completa, pois foi encontrada uma elevada dispersão longitudinal no parâmetro D/uL nos modelos de dispersão e o melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo de tanques de mistura completa em série.

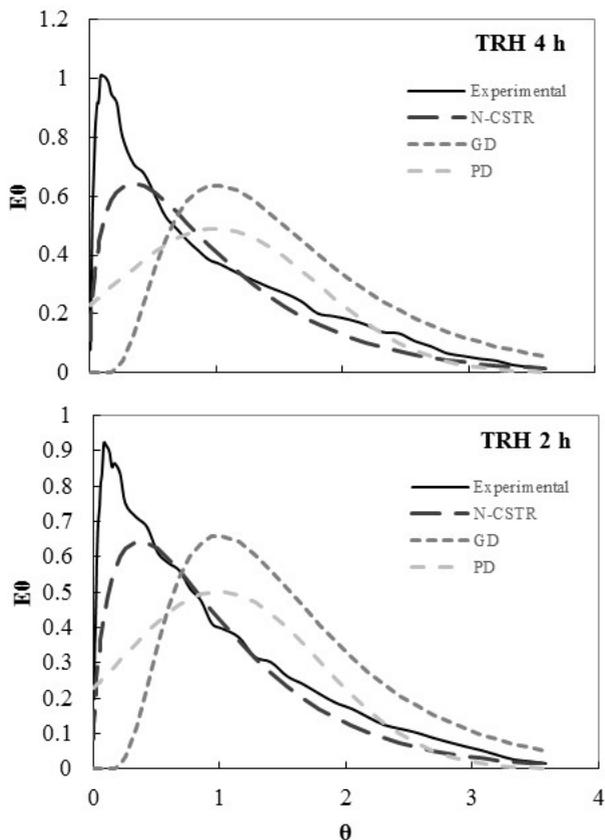
Figura 3.7. Ajuste dos dados experimentais aos modelos uniparamétricos de N-CSTR, GD e PD no reator DESAMMOX.



(continua)

(continuação)

Figura 3.7. Ajuste dos dados experimentais aos modelos uniparamétricos de N-CSTR, GD e PD no reator DESAMMOX.



3.3.4 Identificação de anomalias

Os resultados referentes aos cálculos de zonas mortas, presenças de curtos-circuitos hidráulicos e eficiência hidráulica a partir dos resultados dos ensaios hidrodinâmicos realizados no DESAMMOX, para os diferentes TRHs, estão apresentados na Tabela 3.6.

Quando o reator DESAMMOX operou com TRHs de 10 e 8 horas teve respectivamente 43,6% e 19% do volume útil comprometido com a

predominância de zonas mortas. Para o TRH de 4 horas essa porcentagem é reduzida para 2,8% e os TRHs de 6 e 2 horas possuem o TRH real maior do que o TRH teórico, descaracterizando a presença de zonas mortas mesmo com o atraso na resposta do traçador nos ensaios.

Romero et al. (2011) obtiveram volume de zonas mortas de 13% a 39% na operação de reator anaeróbio de leito fixo de bancada com TRH de 12 a 48 h, tratando efluente de abatedouro e utilizando rodamina β como traçador. Os autores também atribuíram estes resultados ao atraso na resposta do traçador, ressaltando que nas curvas experimentais, estes espaços mortos aparecem como uma longa cauda, ou seja, quanto maior a zona morta, maior a área da cauda. Isso é visivelmente representado na Figura 3.6, onde o efeito caudal aumenta nas curvas de variação da concentração de eosina Y à medida que o TRH também aumenta.

Tabela 3.6. Resultados obtidos no cálculo de anomalias para o reator DESAMMOX nos diferentes TRHs.

TRH _{teórico} (h)	Volume de zonas mortas (L) (V _d)	Curtos circuitos (Ψ)	Eficiência hidráulica (%) (λ)
10	3.49	26.43	0.72
8	1.52	0.09	2.31
6	*	1.28	1.97
4	0,23	0.11	2.72
2	*	0.08	2.94

*Não se aplica para TRH_{real}>TRH_{teórico}

Quanto à presença de curtos circuitos, segundo Thackston, Shields Jr. e Schroeder (1997), a presença em um reator é verificada quando $\Psi \leq 0,3$. Segundo estes autores, este fenômeno está relacionado com o fluxo de mistura do traçador no interior do reator e com o TRH obtido a partir dos dados experimentais. Assim, essa anomalia foi verificada no reator DESAMMOX para os ensaios realizados com TRH de 8, 4 e 2 h (Tabela 3.6). A presença de curto-circuito pode ser atribuída quando o TRH real é inferior ao teórico e coincide com o adiantamento dos picos de concentração do traçador apresentados. A ocorrência de curtos-circuitos no regime de fluxo pode resultar no atraso ou no adiantamento da resposta do traçador no efluente do reator, pelos movimentos desordenados do líquido em forma de redemoinho. Percebe-se que no reator DESAMMOX ocorreu com maior frequência em valores menores de TRH – mínimo de 0,08 no TRH de 2 h – devido à elevada vazão e favorecimento de caminhos preferenciais no fluxo do reator.

De forma positiva, a maior parte dos ensaios apresentou boa eficiência hidráulica no reator DESAMMOX ($\lambda \geq 0,75$), mesmo com a presença de curtos-circuitos ou zonas mortas em alguns deles. As maiores eficiências foram encontradas para os TRHs de 2 e 4 horas (Tabela 3.6) e nenhum dos ensaios apresentou eficiência hidráulica mínima ($\lambda \leq 0,5$), o que em um contexto geral resulta em boa eficiência global do reator DESAMMOX em termos de hidráulica.

Por fim, com base na caracterização hidrodinâmica, avaliação do escoamento e identificação de anomalias operacionais, o reator DESAMMOX apresentou melhor desempenho quando operado com TRH de 6 horas sob regime de escoamento em mistura completa, ausência de zonas mortas e curto circuitos e eficiência hidráulica calculada em 1,97. O reator apresenta-se apto para operação em outros regimes de TRH, mediante estudo prévio do efluente a ser utilizado e respeitadas as limitações de cada condição.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos nos ensaios, análises e determinações realizadas ao longo do período de testes do reator DESAMMOX foi possível concluir que:

A transferência de massa e movimento obtidas em diferentes vazões específicas de ar mostraram um bom desempenho do reator, provavelmente devido as adequadas relações geométricas do sistema e a eficiência do dispersor utilizado. Os parâmetros hidrodinâmicos tempo de mistura, k_{La} e retenção gasosa mostraram ser fortemente influenciados pela velocidade superficial do gás, visto que o aumento de U_{GS} resultou em aumentos na retenção gasosa, no coeficiente de transferência de oxigênio e em diminuição no tempo de mistura;

A hidrodinâmica possibilitou caracterizar o regime de escoamento do reator como predominantemente de mistura completa, sendo os melhores resultados encontrados sob o TRH de 6 horas. Nessa condição, as anomalias de curto circuito e zonas mortas são reduzidas, atingindo bons resultados de eficiência hidráulica na operação do sistema. Os desvios de idealidade não comprometem a capacidade de distribuição uniforme do traçador ao longo do reator DESAMMOX, indicando grande dispersão longitudinal do fluido e grau de mistura elevado no interior do mesmo.

REFERÊNCIAS

- ALJABBAR, A. A. Hydrodynamics of a concentric tubes airlift reactor. **Diyala Journal of Engineering Sciences**, p. 427–444, 2010.
- BADINO, A. C., E SCHIMIDELL, W. *Biotecnologia Industrial*, Volume 2, Engenharia Bioquímica, Cap. 15: Variação de escala, **Editora Edgard Blücher Ltda**, São Paulo, 2001.
- CARVALHO, Karina Q. de; SALGADO, Monique T.; PASSIG, Fernando H.; PIRES, Eduardo C. Avaliação hidrodinâmica de reator UASB submetido à variação cíclica de vazão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 13, nº 2, p. 226-235. Abr./Jun. 2008.
- CERRI, M. O.; BADINO, A. C. Oxygen transfer in three scales of concentric tube airlift bioreactors. **Biochemical Engineering Journal**, v. 51, n. 1-2, p. 40–47, ago. 2010.
- CHEN, T. et al. Performance of ANAMMOX-EGSB reactor. **Desalination**, v. 278, n. 1-3, p. 281–287, 2011.
- CHINI, A. et al. Recirculation and Aeration Effects on Deammonification Activity. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 2, 2016.
- CHISTI, Y., AND HAZA, U. J. J., Biochem. Oxygen transfer and mixing in mechanically-agitated airlift bioreactors, **Eng. J.**, 10, 143-153, 2002.
- CHISTI, Y.; MOO-YOUNG, M., Communication to the Editor, On the Calculation of Shear Rate and Apparent Viscosity in Airlift and Bubble Column Bioreactors, **Biotechnol. Bioeng.** 34, 1391-1392, 1989.
- CHONG, S. et al. The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment - A State-of-the-art review. **Water Research**, v. 46, n. 11, p. 3434–3470, 2012.
- CONTRERAS, A.; GARCIA, F.; MOLINA, E.; MERCHUK, J. C., Influence of sparger on energy dissipation, shear rate, and mass transfer to sea water in a concentric-tube airlift bioreactor, **Enzyme Microb. Technol.** 25, 820-830, 1999.
- DRANDEV, S.; PENEV, K. I.; KARAMANEV, D. Study of the hydrodynamics and mass transfer in a rectangular air-lift bioreactor. **Chemical Engineering Science**, v. 146, p. 180–188, jun. 2016.
- GAJBHIYE, N. K.; KHADSE, J. B.; DAWANDE, S. D. Hydrodynamics of Multi-Stage Air Lift Reactor (MSALR). **International Journal of Engineering Research and Technology**, v. 1, n. 5, p. 1–9, 2012.
- GARCIA-OCHOA, F.; GOMEZ, E. Bioreactor scale-up and oxygen transfer rate in microbial processes: An overview. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 153–176, 2009.
- JI, Y.-X. et al. Performance and hydrodynamic features of a staged up-flow ANAMMOX sludge bed (SUASB) reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 298–304, out. 2014.

- KANDERS, L. et al. Impact of seeding on the start-up of one-stage deammonification MBBRs. **Environmental Technology**, v. 35, n. 22, p. 2767–2773, 2014.
- KATO, M. T.; FLORENCIO, L.; ARANTES, R. F. M. Post-treatment of UASB effluent in an expanded granular sludge bed reactor type using flocculent sludge. **Water Science and Technology**, v. 48, n. 6, p. 279–284, 2003.
- LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das Reações Químicas**. 3 ed. São Paul: Edgard Blücher Ltda, 2000.
- PEÑA, Miguel. R.; MARA, D.D.; AVELLA, G.P. (2006). Dispersion and treatment performance analysis of an UASB reactor under different hydraulic loading rates. **Water Research**, v.50, n.3, p. 445-452.
- PERSSON J., SOMES N. L. G., WONG T. H. F.(1999). Hydraulics e efficiency of constructed wetlands and ponds. **Water Science and Technology**, 40: 291–300 Chisti, Y.; Moo-Young, M., Gas hold up in pneumatic reactors, *Chem. Eng. J.*, 38, 149, 152, 1988.
- ROMERO, Dulce. C. M.; LÓPEZ, Alberto.; RODRÍGUEZ, Ramiro. V.; BECERRIL, Elizabeth. L. Hydrodynamic and kinetic assessment of an anaerobic fixed-bed reactor for slaughterhouse wastewater treatment. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n.3, p. 273-280, mar. 2011.
- SARATHAI, Yuttachai.; KOOTTATEP, T.; MOREL, A. Hydraulic characteristics of an anaerobic baffled reactor as onsite wastewater treatment system. **Journal of Environmental Sciences**, v 22, p. 1319-1326, 2010.
- SEUNG, J. L. Comparisons between the UASB and the EGSB reactor. n. 1969, p. 1–17, 1996.
- THACKSTON E. L., SHIELDS JR. F. D., SCHROEDER P. R. Residence time distributions of shallow basins. **Journal of Environmental Engineering**, 116(6): 1319–1332. 1987.
- WANG, C. et al. Influence of hydrodynamic shear force on kinetics characteristic of anammox granular sludge. **Journal of Food, Agriculture and Environment**, v. 10, n. 2, p. 1012–1016, 2012.

CAPÍTULO 4

AVANÇOS NA PARTIDA E ESTABELECIMENTO DO PROCESSO DE DESAMONIFICAÇÃO EM DIGESTATO DA SU-INOCULTURA NO REATOR DESAMMOX

4 AVANÇOS NA PARTIDA E ESTABELECIMENTO DO PROCESSO DE DESAMONIFICAÇÃO EM DIGESTATO DA SUINOCULTURA NO REATOR DESAMMOX

4.1 INTRODUÇÃO

O processo de desamonificação têm se mostrado uma das mais inovadoras alternativas para a remoção de nitrogênio de águas residuárias nos últimos anos. Com a descoberta do processo ANAMMOX na década de noventa uma forma completamente nova de remoção de nitrogênio se tornou disponível. Ao longo da última década, muitas tecnologias foram desenvolvidas e estudadas para a sua aplicabilidade em efluentes reais e várias já conseguiram transferir essa tecnologia para a escala real de operação.

Quando aplicado, o processo de desamonificação fornece uma via biológica mais eficiente em relação ao processo convencional de nitrificação/desnitrificação. As vantagens da aplicação da desamonificação ao tratamento convencional incluem a redução de 60% na demanda por oxigênio (aeração), a redução de 100% em fonte externa de carbono (quando não presente no próprio efluente) e a redução ou ausência de produção de N_2O (potencial gás de efeito estufa) (KARTAL et al., 2011; OKABE et al., 2011; VAN DE GRAAF et al., 1995). Além disso, em torno ou acima de 90% de produção de lodo é reduzida no processo de desamonificação, o que resulta na redução de custos com seu tratamento e disposição (IBRAHIM et al., 2015; STROUS; KUENEN; JETTEN, 1999).

Como já visto nos capítulos anteriores, a performance do processo de desamonificação depende da atividade microbológica do grupo das BOA e das bactérias com atividade ANAMMOX para, respectivamente, realizarem os processos de nitrificação parcial e oxidação anaeróbia do íon amônio. No entanto, esses microrganismos autotróficos têm diferentes preferências pela fonte de substrato, condições operacionais e alguns fatores externos que podem causar inibição ou desequilíbrio do sistema.

Amplos estudos foram realizados nos últimos anos a respeito da fisiologia e morfologia principalmente das bactérias ANAMMOX (ALI et al., 2015; KARTAL et al., 2011, 2012; LOTTI et al., 2014; XING et al., 2016). Embora esses estudos tenham avançado significativamente na compreensão desses microrganismos, ainda existem alguns desafios inerentes à aplicação prática do processo ANAMMOX. O maior ob-

stáculo atualmente é a lenta velocidade de crescimento das bactérias com atividade ANAMMOX (tempo de duplicação de 7 a 11 dias), fazendo com que a partida desse tipo de processo em grande escala transcorra por longos períodos, sendo necessário de meses a anos de operação para obter uma cultura enriquecida e estabilizada (ALI; OKABE, 2015; CHO et al., 2011; JETTEN et al., 2005; MALAMIS et al., 2013; TRIGO et al., 2006; VAN DER STAR et al., 2007; ZUMBRAGEL et al., 2006).

Nos últimos anos, as informações em escala de laboratório com processos de desamonificação resultaram na aplicação industrial bem sucedida em vários setores, principalmente para águas residuárias municipais (75% de todas as plantas existentes) (ALI; OKABE, 2015). Devido as reduções de custos que foram alcançadas, a estabilidade das instalações, bem como a facilidade de seu controle, o processo de desamonificação é susceptível de ser implementado em maior escala nos próximos anos, além da força potencial de aplicação em efluentes industriais.

Ainda não existem registros quanto à aplicabilidade em escala real do processo de desamonificação tratando efluentes digeridos da suinocultura. O controle operacional, os sólidos na entrada do sistema e as concentrações de carbono e nitrato são caminhos a serem explorados cientificamente, para em um futuro próximo transformar essa tecnologia em realidade e grande escala de operação. Pensando nisso é que foi desenvolvido o reator DESAMMOX.

O reator DESAMMOX é uma nova proposta de reator pneumático com características intrínsecas projetado para remover nitrogênio de efluentes com baixa relação C/N, onde se incluem os digestatos da suinocultura. Esse reator se mostrou apto para aplicabilidade do processo de desamonificação em termos de hidrodinâmica e transferência de massa, além de sua implementação ser compatível com a infraestrutura de reatores tipo UASB existentes, com pequenas modificações (vide Capítulo 3). Sabendo dos desafios acoplados a essa tarefa, o objetivo está direcionado em estabelecer o processo de desamonificação no reator DESAMMOX e verificar seu comportamento em escala de laboratório para posterior aumento de escala no campo.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

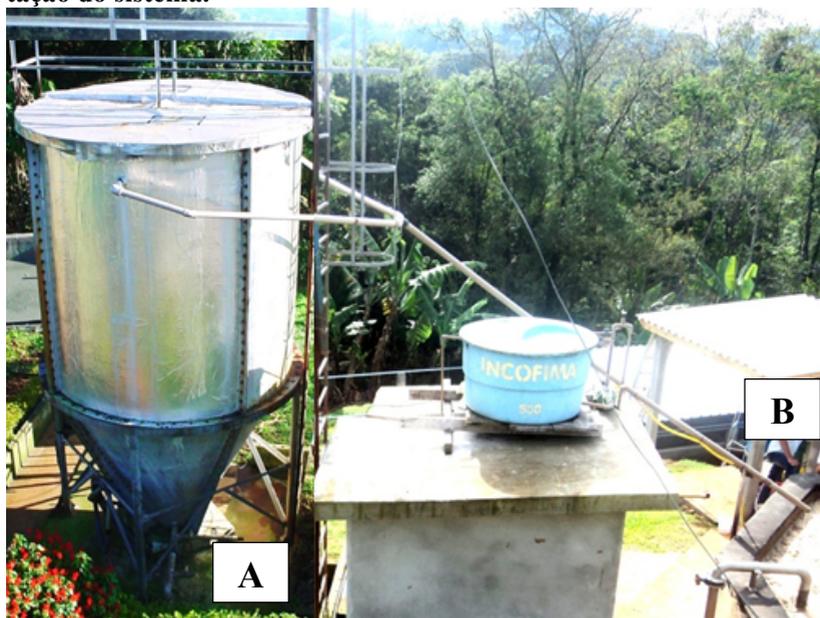
Este trabalho foi realizado no Laboratório de Experimentação e Análises Ambientais (LEAA) da Embrapa Suínos e Aves, unidade de-

scentralizada da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA, Concórdia, SC.

4.2.1 Coleta, Caracterização e Preservação do Digestato Utilizado na Alimentação do Sistema

Foi utilizado como meio de alimentação do reator DESAMMOX o efluente de um Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo (UASB) da Estação de Tratamento de Dejetos de Suínos (ETDS) da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC (Figura 4.1). O reator UASB recebe os dejetos de suínos oriundos de um flotodecantador após equalização e adição de polieletrólitos (coagulante e floculante) (KUNZ; MIELE; STEINMETZ, 2009).

Figura 4.1. Reator UASB da Embrapa Suínos e Aves. A: entrada do reator; B: saída do reator onde foi realizada a coleta para alimentação do sistema.



Foram coletados dois lotes de efluente do reator UASB e armazenados em recipientes com capacidade de 1000 L, com o objetivo de controlar a variabilidade nas características do efluente durante o

período de experimentação. As características dos lotes de efluente do reator UASB utilizados na alimentação do reator DESAMMOX estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Características dos lotes coletados de efluente do reator UASB para alimentação do reator DESAMMOX.

	Lote 01	Lote 02
Volume coletado (L)	500	1000
N-NH ₃ (mg/L)	748	2215
N-NO ₂ ⁻ (mg/L)	165,13	*
N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	*	*
COT (mg/L)	908	3180
Alcalinidade (mg/L)	1138	7595
SSV/SST	0,91	0,83
Relação C/N (g/g)	0,99	1,68

*Concentrações abaixo do limite de detecção

4.2.2 Sistema Experimental

O reator DESAMMOX foi desenvolvido para operar com volume útil de 8L, cujo sistema experimental está apresentado nas Figuras 4.2 e 4.3. O reator foi mantido a temperatura ambiente (25°C) e provido de sistema de aeração contínua: compressor de ar de 2,5 W (A230, Big Air) acoplado a um rotâmetro (Gilmont, GF-9260) com difusor de pedra porosa submerso, que teve sua vazão de ar alternada de 2,5 a 200 mL/min.L_{reator} em função do comportamento do reator. Um controlador de pH (S2123-6606, marca Sincrontec) foi utilizado para manter os valores de pH entre 7,0 – 7,5 e compensar alcalinidade através da injeção de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol/L. Como resultado da melhor condição encontrada na caracterização hidrodinâmica do reator, o TRH do sistema foi fixado em 6 horas, portanto, a alimentação e recirculação do efluente foram realizadas controladamente utilizando-se bombas peristálticas (Cole-Parmer Master Flex HV-07553-70) a uma vazão de 32 L/d e 64 L/d, respectivamente. Na saída do reator foi utilizado uma unidade com capacidade de 0,6 litros como decantador de lodo.

Figura 4.2. Representação esquemática do sistema experimental do reator DESAMMOX utilizado na realização desse trabalho.

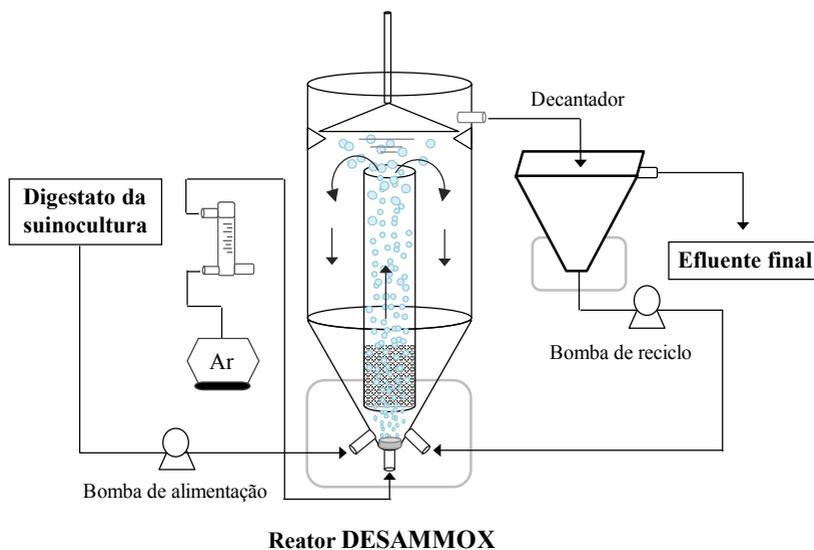
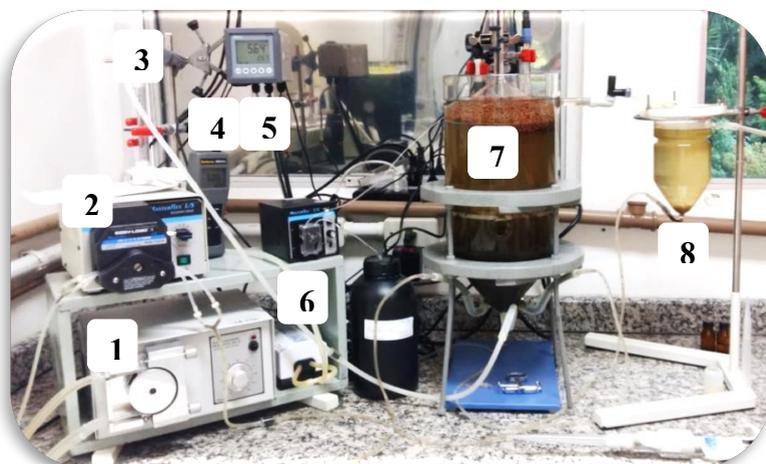


Figura 4.3. Foto do sistema experimental do reator DESAMMOX. Onde: 1, bomba de alimentação; 2, bomba de recirculação; 3, rotâmetro; 4, oxímetro; 5, controlador de pH; 6, bomba de aeração; 7, reator DESAMMOX; 8, decantador.



4.2.3 Fonte de inóculo ANAMMOX e Nitrificante

O inóculo com atividade ANAMMOX utilizado neste estudo está depositado sob as normas na Coleção de Microrganismos de Interesse para a Suinocultura e Avicultura (CMISEA) em Concórdia, Santa Catarina, Brasil (número de acesso: BRMSA 00323) (VIANCELLI et al., 2011). O inóculo estava aclimatado no laboratório da Embrapa Suínos e Aves em um reator contínuo de fluxo ascendente com 3,3 L de volume útil. No momento da coleta, o reator estava sendo alimentado com efluente sintético contendo 100 mgN-NH₃/L e 130 mgN-NO₂⁻/L, operado com uma vazão de 27 L/d, uma carga de nitrogênio aplicado de 1882 mgN/L/d e uma temperatura de 35 °C (DE PRÁ et al., 2016).

As bactérias nitrificantes estavam também mantidas no laboratório da Embrapa Suínos e Aves em um reator em batelada sequencial (SBR) de 3,5 L. No momento da coleta, o reator estava sendo alimentado com efluente sintético contendo 300 mg deNH₃/L e o controle de todo o sistema era automatizado através da utilização de um controlador lógico programável (CLP). O ciclo de reação do reator SBR era de 8 horas, sendo 30 minutos para decantação, 15 minutos para o descarte e 15 minutos para alimentação). O TRH era de 1,41 dias e a aeração intermitente de 15 min/h (DE PRÁ, 2013).

A concentração celular total de BOA + ANAMMOX utilizada para inocular o reator foi de 2.08 gSSV/L, obtida pela relação de biomassa úmida de 0,3:1 L BOA:ANAMMOX em 8 L de reator.

4.2.4 Operação e monitoramento analítico

O acompanhamento do sistema foi realizado por análises físico-químicas de nitrogênio amoniacal (a fim de padronização, lê-se N-NH₄⁺ como N-NH₃), nitrito (N-NO₂⁻), nitrato (N-NO₃⁻), alcalinidade, carbono orgânico total (COT), pH, oxigênio dissolvido, e sólidos suspensos totais, fixos e voláteis (SST, SSF, SSV), todas seguindo metodologia descrita por APHA (2012).

As amostragens foram diárias, realizadas na entrada e saída do reator.

4.2.5 Ensaios cinéticos de consumo de substrato

Para verificar a atividade das bactérias e do processo global de desamonificação no reator DESAMMOX, foram realizados ensaios

cinéticos de consumo de substrato. Para tanto, a linha de alimentação foi desligada e a saída do reator conectada diretamente na linha de reciclo, formando assim uma única linha de recirculação interna para manter o processo em batelada.

Inicialmente, após sedimentação das células, o conteúdo líquido do reator foi removido e o volume novamente completado com o afluente sintético previamente preparado de concentração conhecida. A operação do reator procedeu nas mesmas condições do reator DESAMMOX e as amostras foram coletadas com auxílio de um pipetador automático a cada 30 minutos, durante um período de 8 horas. Todas as amostras foram filtradas a 0,45µm após a realização de cada coleta, para evitar futuras transformações até a realização dos procedimentos analíticos.

O monitoramento dos ensaios foi realizado por análises de pH, temperatura, oxigênio dissolvido, alcalinidade total, amônia, nitrito e nitrato, sendo incluída na última alíquota a análise de sólidos suspensos totais, fixos e voláteis.

A velocidade de consumo de substrato (r_s) e a velocidade específica de consumo de substrato (μ_s) foram determinadas a partir da regressão linear das concentrações de substrato em função do tempo, resultantes dos ensaios cinéticos experimentais, conforme as Equações 1 e 2, respectivamente.

$$r_s = - \frac{dS}{dt} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

r_s = velocidade de consumo de substrato ($\text{mgN L}^{-1} \text{h}^{-1}$)

S = concentração do substrato (mgN L^{-1})

t = tempo (h)

$$\mu_s = \frac{1}{X} \left(- \frac{dS}{dt} \right) \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

μ_s = velocidade específica de consumo de substrato ($\text{mgN gSSV}^{-1} \text{h}^{-1}$)

X = concentração celular ($\text{mgSSV}^{-1} \text{L}^{-1}$)

4.2.6 Coeficientes estequiométricos

Os coeficientes estequiométricos do reator DESAMMOX foram monitorados e calculados pelas equações 3 a 8.

$$NO_2^-_{DESAMMOX} = \frac{NO_2^-_{Saída} - NO_2^-_{Entrada}}{NH_3_{Entrada} - NH_3_{Saída}} \quad \text{Equação 3}$$

$$NO_3^-_{DESAMMOX} = \frac{NO_3^-_{Saída} - NO_3^-_{Entrada}}{NH_3_{Entrada} - NH_3_{Saída}} \quad \text{Equação 4}$$

$$H^+_{DESAMMOX} = \left(\text{Alcalinidade} / NH_3_{Entrada} \right) \times (14/50) \quad \text{Equação 5}$$

$$N_2_{DESAMMOX} = \frac{1 - (NO_2^-_{DESAMMOX} + NO_3^-_{DESAMMOX})}{2} \quad \text{Equação 6}$$

$$H_2O_{DESAMMOX} = \frac{(4 - H^+_{DESAMMOX})}{2} \quad \text{Equação 7}$$

$$O_2_{DESAMMOX} = \frac{(NO_3^-_{DESAMMOX} \times 3) + (NO_2^-_{DESAMMOX} \times 2) + H_2O_{DESAMMOX}}{2} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

$NO_2^-_{DESAMMOX}$: Coeficiente estequiométrico do nitrito no reator (moles)

$NO_3^-_{DESAMMOX}$: Coeficiente estequiométrico do nitrato no reator (moles)

$H^+_{DESAMMOX}$: Coeficiente estequiométrico H^+ no reator (moles)

$N_2_{DESAMMOX}$: Coeficiente estequiométrico do nitrogênio gasoso no reator (moles)

$H_2O_{DESAMMOX}$: Coeficiente estequiométrico da água no reator (moles)

$O_2_{DESAMMOX}$: Coeficiente estequiométrico do oxigênio no reator (moles)

$NO_2^-_{Saída}$: Concentração de nitrito na saída do reator (mg/L)

$NO_2^-_{Entrada}$: Concentração de nitrito na entrada do reator (mg/L)

$NH_3_{Entrada}$: Concentração de amônia na entrada do reator (mg/L)

$NH_3_{Saída}$: Concentração de amônia na saída do reator (mg/L)

$NO_3^-_{Saída}$: Concentração de nitrato na saída do reator (mg/L)

$NO_3^-_{Entrada}$: Concentração de nitrato na entrada do reator (mg/L)

Alcalinidade: Concentração de alcalinidade na entrada do reator (mg/L)

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Partida e Influência das Características do Efluente Utilizado

O reator DESAMMOX foi operado por mais de 180 dias sem interrupção. O desempenho durante a partida e sua relação com a carga de nitrogênio aplicada e removida do sistema são mostrados na Figura 4.4.

O reator foi operado com um TRH fixo de 6 h, resultado da caracterização hidrodinâmica como melhor condição operacional para evitar presença de zonas mortas ou curto circuito no sistema, conforme dados apresentados no Capítulo 3.

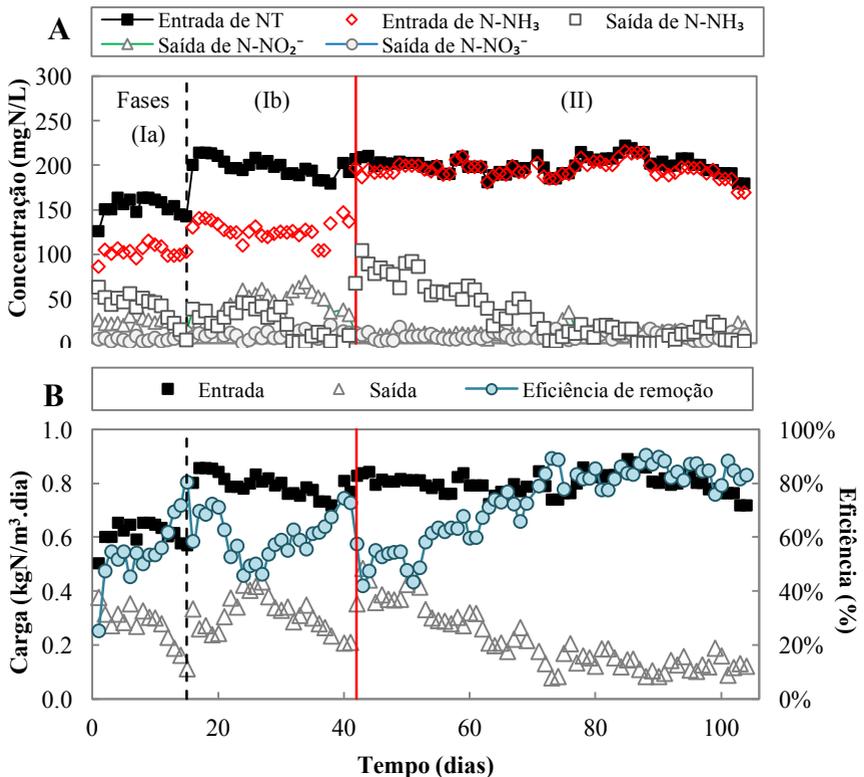
Inicialmente, o reator foi dividido em duas fases, de acordo com a característica do efluente utilizado para alimentação do sistema (Fase I e II). Analisando os dados da Tabela 4.1, onde são apresentadas as características dos lotes coletados do efluente do reator UASB da ETDS para alimentação do sistema, percebe-se nitidamente a diferença das concentrações referente à primeira e segunda coleta. É possível notar que a segunda coleta é majoritariamente composta por N-NH_3 , enquanto na primeira coleta possui uma parcela de N-NO_2^- em sua composição. Essa diferença foi efeito da sazonalidade nos períodos em que o efluente foi coletado, haja vista que no inverno a atividade das bactérias presentes no lodo do reator UASB tem sua eficiência reduzida em função do decréscimo da temperatura e acabam liberando concentrações maiores de carbono. Enquanto no verão aumentam sua atividade e quando estocadas por algum tempo podem oxidar o nitrogênio acumulado a nitrito, resultando nas concentrações de nitrogênio conforme mostra a Figura 4.4, onde a diferença entre o nitrogênio total e N-NH_3 é a concentração de N-NO_2^- já oxidado no afluente do sistema.

Durante a partida na Fase Ia (1-15 dias), o reator foi operado com uma concentração de $100 \text{ mgN-NH}_3/\text{L}$, pois, condições mais brandas são as mais indicadas para partida de reatores ANAMMOX (DE PRÁ et al., 2013). Após um período de adaptação da biomassa de aproximadamente 12 dias, as concentrações de N-NH_3 , N-NO_2^- e N-NO_3^- foram reduzidas significativamente na saída do reator (Figura 4.4A), demonstrando a gradual interação e aumento na atividade das bactérias responsáveis pelo processo de desamonificação. Assim, trabalhando com uma carga de nitrogênio aplicada de $0,61 \text{ kgN/m}^3/\text{d}$ ($\text{DP} \pm 0,4$) (Figura 4.4B) e sob $7,5 \text{ mL/min/L}_{\text{reator}}$ de aeração, foi atingida uma remoção de nitrogênio total de 81,54% no 15º dia de operação, dando margem para

o aumento na concentração de alimentação do sistema de 100 para 200 $\text{mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$.

Segundo estudos realizados previamente (DE PRÁ et al., 2016), 200 $\text{mgN-NH}_3/\text{L}$ é a condição onde ocorre aproximadamente a máxima atividade específica de consumo de substrato do processo de desamonificação, antes de iniciar a inibição por N-NH_3 . Justificado por isso, essa foi a condição escolhida para operação do reator DESAMMOX durante a experimentação.

Figura 4.4. Desempenho do reator DESAMMOX até o 104º dia de operação. A: Acompanhamento das concentrações das formas nitrogenadas. B: Acompanhamento da carga aplicada e removida de nitrogênio. Linha contínua vermelha: início da alimentação com o Lote 02.



O comportamento atípico do afluente coletado no Lote 1 – contendo concentrações indesejáveis de nitrito – dificultou a otimização das variáveis operacionais como a vazão de ar e alcalinidade necessária para realizar a desamonificação. Além disso, tal caracterização não representava o real comportamento de digestatos da suinocultura e dependendo dessas características e da operação do reator, conversões adicionais e indesejáveis do nitrogênio podem ocorrer. Em função disso no 42º dia de operação foi iniciada a operação com o segundo lote de efluente coletado, dando início a segunda fase de operação do reator (Fase II, Figura 4.4).

4.3.2 Estabelecimento e Eficiência do processo de Desamonificação

Conforme já mencionado, as bactérias responsáveis pelo processo de desamonificação (BOA e ANAMMOX) apresentam sensibilidade a determinadas mudanças operacionais quando inseridas em um único reator. Além disso, possuem baixa velocidade de crescimento, (1998) relatam $0,065 \text{ d}^{-1}$ para a velocidade de crescimento das bactérias ANAMMOX, enquanto Schmidell et al. (2007) relatam $0,77 \text{ d}^{-1}$ para a velocidade de crescimento das BOA. Devido a essa condição, quando ambas as bactérias são submetidas a uma situação de desequilíbrio em um mesmo reator, é natural que o tempo de readaptação entre as mesmas varie de acordo com o metabolismo específico de cada grupo funcional mencionado.

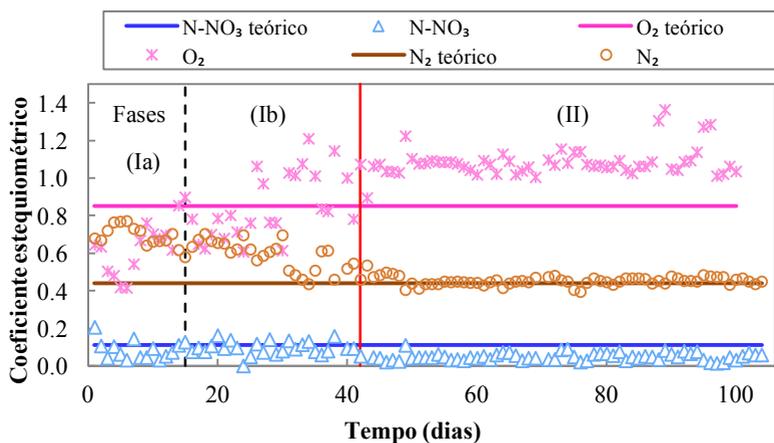
No reator DESAMMOX, quando realizada a troca entre os lotes de efluente do reator UASB no 42º dia, o processo precisou ser otimizado para que encontrasse novamente um equilíbrio. Nesse caso, a otimização diz respeito, principalmente, à transferência de oxigênio para o meio líquido suficiente para total oxidação das novas concentrações de amônia que passaram a entrar e se acumular no reator (Figura 4.4A, 43-70 dias).

Uma vez que o oxigênio dissolvido é o aceptor de elétrons na reação de nitrificação, a sua concentração pode ser determinante nas velocidades de conversão de amônia e produção de nitrito. Associado aos resultados hidrodinâmicos (Capítulo 3), o controle e a limitação do oxigênio foram as principais variáveis operacionais utilizadas para o controle da desamonificação no reator DESAMMOX. Assim, diante do aumento na concentração de N-NH_3 no efluente, a vazão de ar foi também progressivamente aumentada de $7,5 \text{ mL/min/L}_{\text{reator}}$ no dia 43 até

87,5 mL/min/L_{reator} no dia 73, quando as concentrações de amônia deixaram de se acumular na saída do reator.

Após o período de otimização, o reator voltou a apresentar baixas concentrações de N-NH₃ e N-NO₂⁻ na saída do sistema, indicando a readaptação da atividade das bactérias à nova condição e gradualmente tornando estável o processo de desamonificação. A Figura 4.5 apresenta o acompanhamento dos coeficientes estequiométricos no reator DESAMMOX até o 104º dia de operação. É perceptível a instabilidade e afastamento dos coeficientes estequiométricos do oxigênio e do nitrogênio durante a primeira fase de operação (Fase Ia e Ib, Figura 4.5), haja vista que a fonte de substrato não correspondia a demanda estequiométrica do processo de desamonificação.

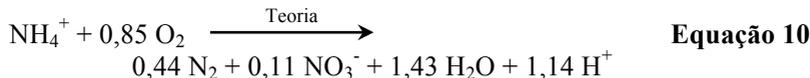
Figura 4.5 – Acompanhamento dos coeficientes estequiométricos até o 104º dia de operação do reator DESAMMOX.



Por outro lado, a Fase II (79-104 dias, Figura 4.4 e 4.5) caracterizou o período de maior estabilidade do reator. Durante esse intervalo, a temperatura manteve-se em 25,1 °C (DP ± 0,3) e o reator foi operado com uma concentração de 200 mgN-NH₃ L⁻¹, totalizando uma carga de nitrogênio aplicado de 0,80 kgN m⁻³ d⁻¹ e removido de 0,67 kgN m⁻³ d⁻¹ (DP ± 0,3). Sob essas condições, o reator atingiu uma eficiência média de remoção de amônia de 95,5 % (DP ± 3) e remoção de nitrogênio total de 90%, com valor médio de 84% (DP ± 12). Third et al. (2005), trabalhando com o processo de desamonificação em um reator de batelada

sequencial a 35°C atingiram uma carga de 0,08 kgN m⁻³ d⁻¹, enquanto Sliemers et al. (2002) alcançaram 0,16 kgN m⁻³ d⁻¹ para o mesmo sistema, o que faz o presente trabalho ter removido de 4 a 8 vezes mais nitrogênio em relação aos valores encontrados pela literatura mesmo operando com valores menores de temperatura. Quando comparado ao primeiro reator de desamonificação desenvolvido experimentalmente pelo grupo (DE PRÁ et al., 2013), o reator DESAMMOX se apresentou quase três vezes (2,6) mais eficiente, mesmo sem a utilização de meio suporte para retenção da biomassa.

Para melhor demonstrar o estabelecimento do processo de desamonificação foi calculada a estequiometria do reator DESAMMOX. Os resultados estão apresentados na Equação 9 e foram concebidos pelas médias dos valores encontrados durante o período de estabilidade utilizando as equações descritas no tópico 4.2.6. Os valores foram comparados com a estequiometria teórica apresentada pela Equação 10 (THIRD et al., 2001).



O aumento na demanda por oxigênio, associado à menor produção de nitrato pode ser justificado pelas características intrínsecas do digestato. Mesmo se tratando de um efluente digerido de baixa relação C/N, as concentrações de carbono ainda se encontram presentes nos efluentes da suinocultura (vide Tabela 4.1). Quando se têm carbono em conjunto com nitrogênio em um mesmo reator, simultaneamente ao processo de nitrificação parcial, pode ocorrer a decomposição da matéria orgânica pela ação de bactérias heterotróficas. Além disso, sob níveis de limitação de oxigênio, esse carbono residual pode reagir com o nitrato produzido e realizar a desnitrificação em paralelo ao processo de desamonificação. Obviamente que essa é uma hipótese da qual maiores procedimentos analíticos devem ser realizados utilizando ferramentas de biologia molecular a fim de comprovação. De qualquer forma, a presença de carbono pode ser um desafio ou uma oportunidade para os sistemas autotróficos de desamonificação (GIUSTINIANOVICH; CAMPOS; ROECKEL, 2016). Para o presente trabalho, provavelmente contribuiu para a redução da carga de nitrogênio global via desnitrifi-

cação. No entanto, elevadas concentrações tendem a proporcionar a competição entre as bactérias heterotróficas e autotróficas nitrificantes pelo consumo de oxigênio e nutrientes, podendo desequilibrar ou até mesmo inibir o processo global (DE PRÁ et al., 2012).

Em síntese, os resultados indicam que, apesar de diferentes, os valores obtidos no reator DESAMMOX foram consistentes com a teoria do processo de desamonificação, combinando os processos de nitrificação parcial e ANAMMOX em um único reator. Devido à complexa interação entre os micro-organismos e reações químicas no processo de desamonificação, é natural que variações ocorram nos valores estequiométricos em função das diferentes espécies operantes no reator. Essas variações estão diretamente relacionadas com a adaptação e atividade das bactérias presentes no meio reacional, que podem aumentar ou reduzir a eficiência de remoção de nitrogênio, bem como às condições operacionais impostas ao sistema que podem estimular ou desfavorecer a atividade dessas bactérias.

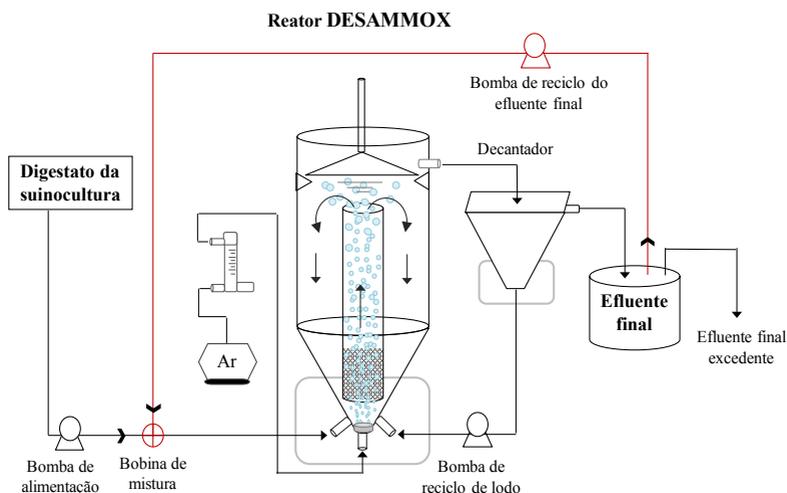
4.3.3 Reutilização de efluente final para redução do consumo de água no processo de Desamonificação

As baixas concentrações de nitrogênio encontradas na saída do reator DESAMMOX fizeram surgir uma última proposta: a possibilidade de utilizar o efluente final do reator DESAMMOX como fonte de água para efeito de diluição das concentrações na entrada do mesmo sistema, representado pela Fase III de operação do reator (Figura 4.7).

Para cumprir essa tarefa foi adicionada uma unidade para coleta do efluente final após o decantador no sistema operacional do reator DESAMMOX, conforme ilustra a Figura 4.6. A partir desta unidade, com auxílio de uma bomba peristáltica, foi realizada a diluição do digestato da suinocultura na linha de alimentação. Sendo assim, vazões da bomba de alimentação e da bomba de reutilização eram calculadas objetivando manter a concentração de nitrogênio na entrada do sistema em 200 mgN-NH₃/L. A mistura entre ambas foi realizada através de uma bobina de mistura inserida após as duas entradas.

Como resultado da modificação, as concentrações de nitrogênio na entrada do reator começaram a variar muito, aumentando e diminuindo constantemente a carga aplicada ao sistema. A Figura 4.7 apresenta o comportamento das formas nitrogenadas no reator após o início da reutilização do efluente final na linha de alimentação do reator DESAMMOX.

Figura 4.6. Fluxograma do reator DESAMMOX operando após a implementação da reutilização do efluente final para efeito de diluição na alimentação do sistema.

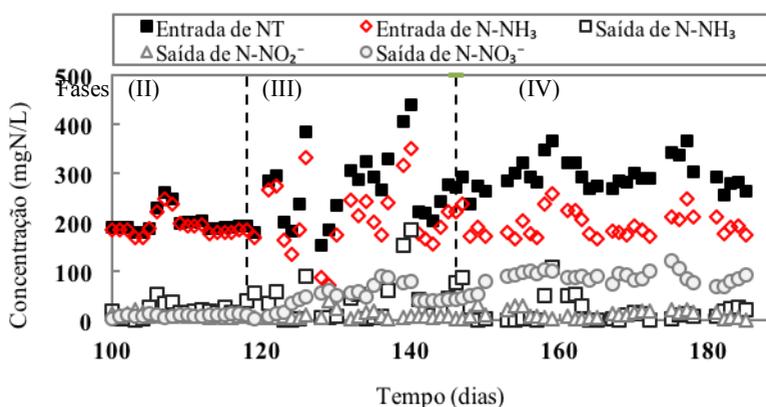


Durante a Fase III percebe-se o efeito de instabilidade nas concentrações de entrada de N-NH_3 e NT a partir do dia 119. A diferença entre os valores de entrada de NT e N-NH_3 apresentados na Figura 4.7 estão relacionadas com o retorno do efluente final contendo nitrato e nitrito (por menor que sejam as concentrações desse último) que quando somados na alimentação aumentam os valores de NT.

Como consequência aos choques de carga de N, as concentrações de amônia e nitrato também começaram a aumentar na saída do sistema. Sabendo que o efluente final estava sendo utilizado na alimentação do reator, instaurou-se uma reação em cadeia complexa e difícil de controlar, visto que as concentrações que saem voltam a entrar no reator e o mesmo não possuía sistema automatizado de aeração para aumentar ou reduzir a mesma em função da concentração de substrato aplicado ao sistema. O aumento ou decréscimo repentino de substrato – também chamados choques de carga – na alimentação de reatores desamonificantes é extremamente desfavorável ao processo por uma série de fatores. Primeiramente porque podem causar inibição do processo de desamonificação pela falta ou excesso de substrato aplicado ao sistema (DE PRÁ et al., 2016). Também porque causam um desequilíbrio es-

tequiométrico no processo, principalmente porque a quantidade de oxigênio dissolvido não varia na mesma proporção da concentração do substrato, podendo dessa forma faltar oxigênio para a oxidação da amônia ou ainda exceder a concentração de oxigênio dissolvido no meio e começar a acumular nitrito ou nitrato na saída do reator.

Figura 4.7. Comportamento das concentrações de nitrogênio no reator DESAMMOX após o início da reutilização do efluente final na alimentação do sistema. Fase II: período de estabilidade. Fase III: início da recirculação utilizando bobina de mistura. Fase IV: recirculação utilizando tanque de equalização.



Para contornar essa situação desfavorável, no dia 146 a bobina de mistura foi substituída por um tanque de equalização de 15L – representado pela Fase IV – que teve como objetivo homogeneizar o digestato e atenuar a variabilidade das concentrações de nitrogênio aplicadas ao reator. A Figura 4.8 ilustra uma foto do sistema experimental do reator DESAMMOX após a instalação do tanque de equalização.

Percebe-se que a partir da Fase IV (Figura 4.7), um novo cenário começa a ser instaurado no reator DESAMMOX, onde as concentrações de nitrogênio na entrada do reator passam a oscilar menos. As concentrações de N-NH₃ e N-NO₂⁻ na saída do reator permanecem abaixo de 10 mg/L na maior parte do tempo e em paralelo as concentrações de N-NO₃⁻ na saída do reator aumentam até encontrar um segundo estado estacionário, contabilizando uma média de 87,5 mgN-NO₃⁻/L (DP ± 10,4). Não é novidade que o nitrato é um produto formado pela atividade de bactérias durante a desamonificação, tão pouco que sua toxicidade

como substrato no processo de desamonificação é praticamente nula (BETTAZZI et al., 2010; DAPENA-MORA et al., 2007). Justificado por isso seus valores não foram contabilizados no cálculo de eficiência de remoção de NT do reator, visto que o mesmo opera em regime contínuo não caracterizando acumulação.

Figura 4.8. Foto do sistema experimental do reator DESAMMOX após a instalação do tanque de equalização. Onde: 1, tanque de equalização; 2, bomba de alimentação pré-tanque; 3, bomba de recirculação; 4, bomba de reutilização; 5, bomba de alimentação pós-tanque; 6, rotâmetro; 7, controlador de pH; 8, oxímetro; 9, reator DESAMMOX; 10, decantador; 11, efluente final



Durante esta fase (IV), o reator operou com uma concentração de entrada de $196,7 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ ($DP \pm 25,5$) e com uma carga de nitrogênio aplicado de $1,18 \text{ kgN m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Cruzando os dados com os resultados obtidos pelo primeiro estado estacionário (Fase II, Figura 4.4), com uma vazão de ar otimizada para 750 mL/min , o reator manteve expressiva eficiência de remoção de amônia de 90% ($DP \pm 11$) e remoção de nitrogênio total de 84% ($DP \pm 8,4$), demonstrando a permanência e estabilidade do processo de desamonificação no reator mesmo com a implementação do reciclo.

Além disso, durante a fase IV aproximadamente 88% do efluente final pôde ser reutilizado no próprio sistema, reduzindo dessa forma o consumo de água do processo, equivalente a poupança de aproximad-

amente 196 L de água por semana (7 dias). Esse volume pode se mostrar expressivo em escala maior de operação, por isso dependendo da condição, mesmo não atingindo a mesma eficiência de remoção de nitrogênio, a reutilização pode ser conveniente para aplicabilidade no campo.

Em termos de legislação, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), é o órgão federal responsável pela regulamentação dos padrões de qualidade e lançamento de efluentes nos corpos d'água, e por meio da Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, e seu complemento Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011 (CONAMA, 2011), estabelecem as condições e padrões de lançamento de efluentes. Essas resoluções limitam o lançamento de efluentes contendo compostos de nitrogênio somente quanto a concentração de nitrogênio amoniacal ($\text{N-NH}_3/\text{N-NH}_4^+$) em 20 mg/L, contudo não limitam a concentração de nitritos ou nitratos. Dessa forma, o efluente do reator DESAMMOX estaria apto para lançamento em corpos d'água nas fases II e IV, períodos de estabilidade referentes ao primeiro e segundo estados estacionários alcançados pelo reator DESAMMOX.

O volume excedente de efluente final contendo maiores concentrações de nitrato, apesar de não ser um parâmetro cobrado pela legislação ambiental vigente, deve ser gerenciado cuidadosamente visando minimizar o impacto ambiental que pode causar. Neste caso, alternativas como o reúso ou aplicação do efluente no solo podem ser estratégias eficientes de gestão. Bortoli (2014) estudando o comportamento de efluentes ricos em nitrato quando aplicados ao reúso na suinocultura, provaram que quando em contato com o dejetos bruto, o efluente tratado contendo nitrato favorece a desnitrificação e promove a imediata interrupção da metanogênese, diminuindo em até 98% as emissões de gases de efeito estufa durante a estocagem dos dejetos. Isso significa que, por exemplo, se aplicado o reúso do efluente final do reator DESAMMOX para a limpeza das instalações de suínos, a redução da emissão ocorrerá diretamente nas calhas de estocagem da mesma, reduzindo o impacto ambiental e promovendo a melhoria da ambiência na própria instalação.

CONCLUSÃO

O reator DESAMMOX mostrou ser uma tecnologia de implantação rápida – com partida de 12 dias – e robusta para aplicabilidade

do processo de desamonificação, suportando ampla variabilidade do digestato e adaptando-se bem às situações de estresse.

Sob condições controladas, à 25°C, TRH de 6 h, vazão de ar de 600 mL/min, concentração de amônia de 200 mgN-NH₃/L e diluição do digestato realizada com água da torneira o protótipo alcançou uma eficiência média de remoção de amônia de 95,5% e remoção de nitrogênio total de 84%. Quando implementado o reciclo do efluente final e utilizado do mesmo para diluição do digestato, com vazão de ar de 750 mL/min, a eficiência foi mantida atingindo 90% de remoção de amônia e 84% de nitrogênio total, demonstrando a permanência e estabilidade do processo de desamonificação no reator DESAMMOX.

Aproximadamente 88% do efluente final foi reutilizado no sistema, reduzindo o consumo de água do processo, sendo que o volume excedente se apresentou apto para lançamento em corpos d'água segundo legislação ambiental vigente

CONSIDERAÇÕES FINAIS

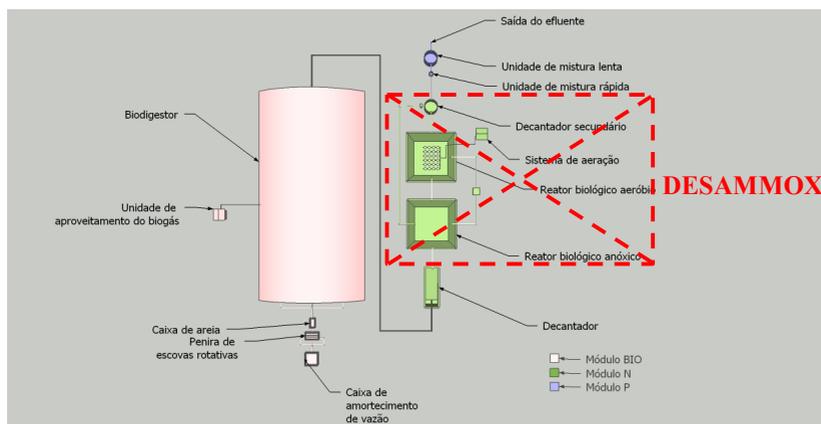
Este estudo de concepção, desenvolvimento e validação de um novo reator pensado exclusivamente para aplicação do processo de desamonificação ressaltou a importância do uso de novos métodos para remoção biológica de nitrogênio. Os resultados obtidos desde a caracterização hidrodinâmica até a aplicação da desamonificação no reator DESAMMOX mostraram que é possível remover nitrogênio eficientemente usando uma tecnologia compacta, capaz de reduzir consideravelmente o volume do reator quando comparado ao processo convencional de nitrificação/desnitrificação.

A implementação do reator DESAMMOX pode ser compatível com a infra-estrutura existente em estações de tratamento de efluentes, muitas vezes com modificações mínimas da planta. Vale salientar que o protótipo desenvolvido não é exclusivo para efluentes da suinocultura, podendo ser aplicado em diferentes tipos de efluentes, desde que respeitados os pré-requisitos quanto a baixa concentração de carbono e sólidos em suspensão. Isso porque como discutido nesse trabalho, eles podem causar inativação ou desequilíbrio entre as bactérias responsáveis pela eficácia do processo. Os valores limites dessas grandezas ainda não estão totalmente claros na literatura, mas certamente serão alvos de estudos futuros em curto prazo.

Dentro de um pacote tecnológico e visando cumprir com a legislação vigente, dentro de uma estação de tratamento, o reator DESAMMOX se enquadra majoritariamente após unidades de separação de sólidos e biodigestão. Sua aplicação e demanda de operações unitárias estará diretamente relacionada com o tipo de efluente.

A Figura abaixo ilustra um pacote tecnológico desenvolvido para o tratamento de efluentes na suinocultura e/ou agroindústria operando com o processo convencional de nitrificação/desnitrificação. O destaque em vermelho representa o enquadramento do reator DESAMMOX nesse pacote, substituindo praticamente todo o Módulo N projetado e certamente trabalharia com um volume menor de operação para a mesma eficiência de remoção de N. Configurações como essa (com o reator DESAMMOX) são importantes do ponto de vista sustentável, pois visam maximizar a recuperação de energia mantendo a maior quantidade de carbono orgânico na digestão anaeróbia – da qual biogás pode ser capturado – desviando a mesma do módulo de remoção de nitrogênio que é autotrófico e não necessita de carbono para realizar seu metabolismo.

Figura. Representação esquemática de um pacote tecnológico desenvolvido para o tratamento de efluentes da suinocultura.



Fonte: SISTRATES (2015)

Finalmente, acredita-se que através desse trabalho foi possível demonstrar que a aplicação do reator DESAMMOX têm grandes chances de se tornar uma tecnologia implantada bem sucedida. O desenvolvimento de tecnologias compactas que nos permitam economizar custos de operação e investimento devem ser foco de interesse científico nos anos futuros. Por isso, os próximos trabalhos acerca dessa tecnologia incidirão principalmente sobre:

- (i) a caracterização microbiológica do reator, de modo a qualificar e quantificar o consórcio de micro-organismos funcionais via biologia molecular;
- (ii) a capacidade do reator DESAMMOX em suportar aumentos de carga sob o aumento da concentração de substrato e sob a redução do TRH;
- (iii) o comportamento do reator quando submetido a diferentes relações carbono/nitrogênio (C/N) e a possibilidade de utilizar concentrações maiores de carbono como oportunidade para melhorar a remoção de nitrogênio;
- (iv) a ampliação de escala do protótipo de reator desenvolvido, sua viabilidade econômica e transferência da tecnologia para o campo.

REFERÊNCIAS

- ALI, M. et al. Physiological characterization of anaerobic ammonium oxidizing bacterium "Candidatus Jettenia caeni". **Environmental Microbiology**, v. 17, p. n/a-n/a, 2015.
- ALI, M.; OKABE, S. Anammox-based technologies for nitrogen removal: Advances in process start-up and remaining issues. **Chemosphere**, v. 141, p. 144–153, 2015.
- BETTAZZI, E. et al. Nitrite inhibition and intermediates effects on Anammox bacteria: A batch-scale experimental study. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 4, p. 573–580, 2010.
- CHO, S. et al. Development of a simultaneous partial nitrification and anaerobic ammonia oxidation process in a single reactor. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 652–659, 2011.
- CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. **Diário Oficial da União**, p. 8, 2011.
- DAPENA-MORA, A. et al. Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 4, p. 859–865, 2007.
- DE PRÁ, M. C. et al. Simultaneous removal of TOC and TSS in swine wastewater using the partial nitrification process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 87, n. 12, p. 1641–1647, 2012.
- DE PRÁ, M. C. et al. Influência da concentração de nitrogênio em reatores com atividade anammox durante o start-up do sistema. **III Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais**, n. 2, p. 12–15, 2013.
- DE PRA, M. C. Estabelecimento e estudo cinético do processo de desamonificação utilizando-se um reator único para remoção de nitrogênio à temperatura ambiente. 2013. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)**, UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- DE PRÁ, M. C. et al. Kinetic models for nitrogen inhibition in ANAMMOX and nitrification process on deammonification system at room temperature. **Bioresource Technology**, v. 202, p. 33–41, fev. 2016.
- GIUSTINIANOVICH, E. A.; CAMPOS, J.-L.; ROECKEL, M. D. The presence of organic matter during autotrophic nitrogen removal: problem or opportunity? **Separation and Purification Technology**, v. 166, p. 102–108, abr. 2016.
- IBRAHIM, M. et al. Enrichment of anaerobic ammonium oxidation

- (anammox) bacteria for short start-up of the anammox process: a review. **Desalination and Water Treatment**, v. 3994, n. July 2015, p. 1–21, 2015.
- JETTEN, M. S. M. et al. 1994-2004: 10 Years of Research on the Anaerobic Oxidation of Ammonium. **Biochemical Society transactions**, v. 33, n. Pt 1, p. 119–123, 2005.
- KARTAL, B. et al. Molecular mechanism of anaerobic ammonium oxidation. **Nature**, v. 479, n. 7371, p. 127–130, 2011.
- KARTAL, B. et al. Anammox-Growth Physiology, Cell Biology, and Metabolism. **Advances in Microbial Physiology**, v. 60, p. 211–262, jan. 2012.
- KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R. L. R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 22, p. 5485–5489, 2009.
- LOTTI, T. et al. Physiological and kinetic characterization of a suspended cell anammox culture. **Water Research**, v. 60, p. 1–14, 2014.
- MALAMIS, S. et al. Start-up of the completely autotrophic nitrogen removal process using low activity anammox inoculum to treat low strength UASB effluent. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 467–473, 2013.
- OKABE, S. et al. N₂O emission from a partial nitrification-anammox process and identification of a key biological process of N₂O emission from anammox granules. **Water Research**, v. 45, n. 19, p. 6461–6470, 2011.
- SCHMIDELL, W. et al. Tratamento biológico de águas residuárias. Florianópolis: **Gráfica PaperPrint**, 2007.
- SLIEKERS, A. O. et al. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor. **Water Research**, v. 36, n. 10, p. 2475–2482, 2002.
- STROUS, M. et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. **Appl Microbial. biotechnol**, v. 50, p. 589–596, 1998.
- STROUS, M.; KUENEN, J. G.; JETTEN, M. S. M. Key Physiology of Anaerobic Ammonium Oxidation Key Physiology of Anaerobic Ammonium Oxidation. **Applied and environmental microbiology**, v. 65, n. 7, p. 0–3, 1999.
- THIRD, K. A et al. The CANON system (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria. **Systematic and applied microbiology**, v. 24, n. 4, p. 588–596, 2001.
- TRIGO, C. et al. Start-up of the Anammox process in a membrane

- bioreactor. **Journal of Biotechnology**, v. 126, n. 4, p. 475–487, 2006.
- VAN DE GRAAF, A A et al. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process. **Appl. Environ. Microbiol.**, v. 61, n. 4, p. 1246–1251, 1995.
- VAN DER STAR, W. R. L. et al. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4149–4163, 2007.
- VIANCELLI, A. et al. Bacterial biodiversity from an anaerobic up flow bioreactor with ANAMMOX activity inoculated with swine sludge. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, n. 5, p. 1035–1041, 2011.
- XING, B.-S. et al. Long-term starvation and subsequent reactivation of anaerobic ammonium oxidation (anammox) granules. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 575–584, mar. 2016.
- ZUMBAGEL, M. et al. Full Scale Granular Sludge Anammox Process. **Stickstoffruckbelastung -Stand der Technik 2006-**, v. 31, n. September, p. Fachbeitrag nr 11, 2006.