

II-332 - REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL E ACÚMULO DE NITRITO EM REATOR EM BATELADA SEQUENCIAL (RBS) COM BIOMASSA IMOBILIZADA

Paulo Henrique Mazieiro Pohlmann⁽¹⁾

Acadêmico do curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Londrina.

Alisson Luiz Boeing

Acadêmico do curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Londrina.

Kátia Valéria Marques Cardoso Prates

Bióloga pela Universidade Federal de São Carlos. Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos. Doutora em Ciências da Engenharia Ambiental pela Escola de Engenharia de São Carlos. Docente da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Londrina.

Ajadir Fazolo

Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestrado e Doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos. Docente da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Londrina.

Endereço⁽¹⁾: Avenida dos Pioneiros, 3131 - Londrina - Paraná - CEP: 86036-370 - Brasil - Tel: +55 (43) 3315-6100 - Fax: +55 (43) 3315-6121 - e-mail: paulo_pohlmann@hotmail.com

RESUMO

Os efeitos do pH inicial e da vazão de ar sobre a oxidação do N-amoniaco e o acúmulo de N-nitrito foram avaliados em um reator em batelada sequencial (RBS) alimentado com água residuária do abate de suínos e com água residuária sintética. A temperatura foi mantida constante em 25 °C e o tempo de ciclo adotado foi de 24 horas. Os parâmetros experimentais dos 11 ensaios realizados foram estabelecidos pelo planejamento estatístico Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Foram obtidos modelos matemáticos e curvas de contorno, submetidas ao teste de análise de variância (ANOVA) para avaliar a significância ao nível de 10%. As eficiências do acúmulo de N-nitrito pela variável resposta N-nitrito/N-amoniaco (%) foram de 81% e 87% empregando água residuária do abate de suínos e água residuária sintética, respectivamente. Observou-se que, de forma geral, as condições operacionais que maximizam a remoção de N-amoniaco não são as mesmas que produzem maior acúmulo de N-nitrito.

PALAVRAS-CHAVE: Acúmulo de Nitrito, Nitrificação Parcial, Remoção de Nitrogênio, DCCR.

INTRODUÇÃO

O abate e a industrialização da carne têm alto potencial poluidor. As águas residuárias provenientes de abatedouros suínos são caracterizadas, em geral, por apresentar alta carga orgânica, elevadas concentrações de nitrogênio, fósforo e sal, com valores, por suíno abatido, na faixa de 0,5 a 2,0 kg O₂ para DBO_{5d}^{20°C} e de 0,075 a 0,25 Kg de nitrogênio total (PACHECO; YAMANAKA, 2010).

A remoção biológica do nitrogênio é tradicionalmente alcançada em duas etapas sequenciais. Na primeira (nitrificação), bactérias autotróficas oxidam o nitrogênio amoniacal a nitrito e nitrato, em meio ambiente com disponibilidade de O₂. Na segunda (desnitrificação), bactérias heterotróficas reduzem as formas oxidadas do nitrogênio a nitrogênio gasoso, utilizando o CO₂ com fonte de carbono, em ambientes caracterizados pela ausência de oxigênio dissolvido (HENZE et al., 1997).

A ocorrência do nitrito como produto intermediário entre as reações de nitrificação e desnitrificação desperta o interesse na remoção biológica de nitrogênio pela via curta ou nitrificação parcial (CIUDAD et al., 2005). Para tornar possível esta rota, é necessário inibir a nitratação, sem comprometer a oxidação do nitrogênio amoniacal, promovendo o acúmulo de nitrito e possibilitando a redução para as formas gasosas de nitrogênio (JIANLONG; NING, 2004; CIUDAD et al., 2007).

O controle do oxigênio dissolvido (OD), do pH, das concentrações de amônia (NH_3) e ácido nitroso livres (HNO_2) são fatores-chave para o acúmulo de nitrito e, conseqüentemente, para a remoção biológica de nitrogênio pela via curta (WANG et al., 2008; ZHONG et al., 2010; ASLAN et al., 2009; TORÁ et al., 2010).

Dentre os aspectos positivos do uso desta rota no tratamento de águas residuárias, destacam-se (TURK; MAVINIC, 1989):

- A menor demanda de oxigênio, que resulta em uma economia de 25% nos custos operacionais de aeração;
- Redução de cerca de 40% dos substratos orgânicos para a desnitrificação heterotrófica;
- Redução na produção de lodo em aproximadamente 40%;
- Possível aumento da velocidade de desnitrificação;

Este estudo teve como objetivo avaliar os efeitos do pH e da aeração, duas variáveis passíveis de controle em sistemas em escala real, na conversão do N-amoniaco e no acúmulo de N-nitrito em um reator em batelada sequencial (RBS) com biomassa imobilizada, alimentado com água residuária sintética e água residuária do abate de suínos.

METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados em um reator em batelada sequencial, contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano, conforme apresentado na Figura 01. O reator foi construído em aço inox, diâmetro de 20 cm e altura útil de 16 cm, resultando num volume útil de 5 L. As paredes internas foram revestidas com uma manta de espuma de poliuretano, com 1 cm de espessura.

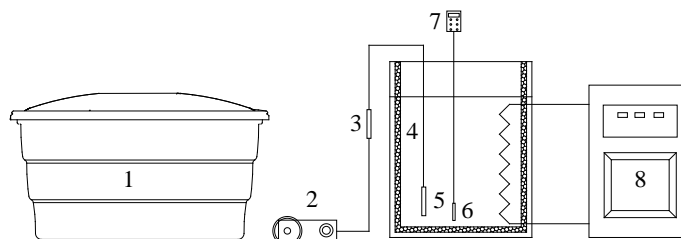


Figura 01. (1) Reservatório de água residuária; (2) compressor de ar; (3) rotâmetro (4) espuma de poliuretano; (5) pedra difusora de ar; (6) e (7) medidor de pH; (8) banho ultratermostatizado.

O reator foi alimentado com água residuária do abate de suínos, coletada na saída da lagoa anaeróbia do sistema de tratamento de um abatedouro de suínos com abate de cerca de 1500 suínos/dia, e água residuária sintética, preparada diariamente, com concentração inicial de N-amoniaco de 200 mgN.L^{-1} .

Durante a fase experimental foram ajustados: 1) o pH inicial, por meio da adição de produtos químicos no reator (H_2SO_4 ou NaOH); 2) a temperatura, mantida em $25 \pm 1^\circ\text{C}$ por um banho ultratermostatizado; 3) a vazão de ar, através da regulagem na válvula de controle do rotâmetro.

Foi utilizado o planejamento estatístico Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para avaliar a influência das variáveis independentes em uma curva de contorno, conforme apresentado por RODRIGUES e IEMMA (2005). As metodologias de análise pH, N-amoniaco, N-nitrato, N-nitrito, alcalinidade foram realizadas de acordo com o preconizado pela APHA, AWWA, IWA (2005).

As variáveis independentes deste delineamento foram os fatores vazão de ar e pH inicial. A vazão de ar (Q_{ar}) é apresentada na forma de volume de ar por minuto dividido pelo volume de líquido (vvm), para melhor comparação com outros sistemas de aeração. A faixa de valores de vvm foi estabelecida tomando por base ANDRADE et al. (2010), variando na faixa de 0,10 e 0,50. Para o pH inicial, os valores testados cobriram uma ampla faixa de 6,0 a 10,0.

A Tabela 01 apresenta o planejamento fatorial com os valores codificados e reais dos fatores avaliados nos experimentos.

Tabela 01. Planejamento fatorial com os valores codificados e reais.

Fatores	Valores Codificados	-1,414	-1	0	+1	+1,414
pH _{inicial}	Valores Reais	6,0	6,6	8,0	9,4	10,0
Qar (vvm)		0,10	0,16	0,30	0,44	0,50

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O valor médio da concentração inicial de N-amoniaco na água residuária do abate de suínos foi de 221 ± 13 mgN.L⁻¹, enquanto que a água residuária sintética produzida em laboratório teve concentração de N-amoniaco de 196 ± 10 mgN.L⁻¹.

Na Tabela 02 encontram-se a matriz do planejamento DCCR com os fatores codificados, os resultados para a conversão de N-amoniaco e os resultados para o acúmulo de N-nitrito, avaliados pelas variáveis resposta N-amoniaco (%) e N-nitrito/N-Amoico (%), respectivamente.

Tabela 02. Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores codificados e resultados experimentais

Ensaio	Qar (vvm)	pH	Abate de suínos		Sintético	
			N-amoniaco (%)	N-nitrito/N-amoniaco (%)	N-amoniaco (%)	N-nitrito/N-amoniaco (%)
1	-1	-1	46,97	71,10	33,07	97,46
2	+1	-1	39,57	68,31	94,67	3,58
3	-1	1	41,94	76,82	82,75	67,84
4	+1	1	67,62	63,53	97,86	80,09
5	-1,414	0	65,76	48,75	99,11	73,51
6	+1,414	0	66,65	63,42	100	45,03
7	0	-1,414	35,24	66,77	72,15	44,54
8	0	+1,414	32,86	69,74	34,71	54,69
9	0	0	62,20	81,40	100,00	90,83
10	0	0	66,41	81,67	99,03	87,81
11	0	0	67,67	81,58	99,30	79,27

A partir dos resultados experimentais é possível verificar que as condições otimizadas foram aquelas estabelecidas para os ensaios 9, 10 e 11, que correspondem ao ponto central, nos quais houve elevada conversão do N-amoniaco inicial e elevado acúmulo de N-nitrito.

ANÁLISE ESTATÍSTICA DA REMOÇÃO DO NITROGÊNIO AMOICO

Em consequência da grande variabilidade dos processos biológicos foram considerados significativos para o estudo os fatores com nível de significância 10%, ou seja, p-valor < 0,1.

As Tabelas 03 e 04 apresentam as análises de variância para os modelos gerados a partir dos dados experimentais para a variável resposta N-amoniaco (%) para água residuária do abate de suínos e água residuária sintética, respectivamente.

Tabela 03. Análise de variância da oxidação do N-amoniaco para água residuária do abate de suínos

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Grau de Liberdade	Quadrado médio	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	1951,611	5	390,3222	13,73687	3,45
Resíduo	142,071	5	28,4142		
Total	2093,682	10			

Tabela 04. Análise de variância da oxidação do N-amoniaco para água residuária sintética

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Grau de Liberdade	Quadrado médio	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	4549,095	5	909,8189		
Resíduo	2110,788	5	422,1576	2,155164	3,45
Total	6659,883	10			

Constata-se que a curva de contorno e o modelo matemático são significativos ao nível de significância de 10% apenas para os resultados experimentais empregando água residuária do abate de suínos, já que o valor do F_{calculado} é maior que o valor do F_{tabelado}.

O modelo de regressão quadrática para os dados de eficiência na conversão de N-amoniaco pela variável resposta N-amoniaco (%), apresentado na equação (01), teve $R^2 = 0,93214$, ao nível de significância de 10%. A Figura 02 é a curva de contorno para a oxidação de N-amoniaco nas faixas de valores em experiência.

$$\text{N-Amoniaco (\%)} = 65,4311 + 2,4422 \cdot \text{Qar} + 0,1168 \cdot \text{Qar}^2 + 2,4586 \cdot \text{pH} - 15,9661 \cdot \text{pH}^2 + 8,2708 \cdot \text{Qar} \cdot \text{pH} \quad (01)$$

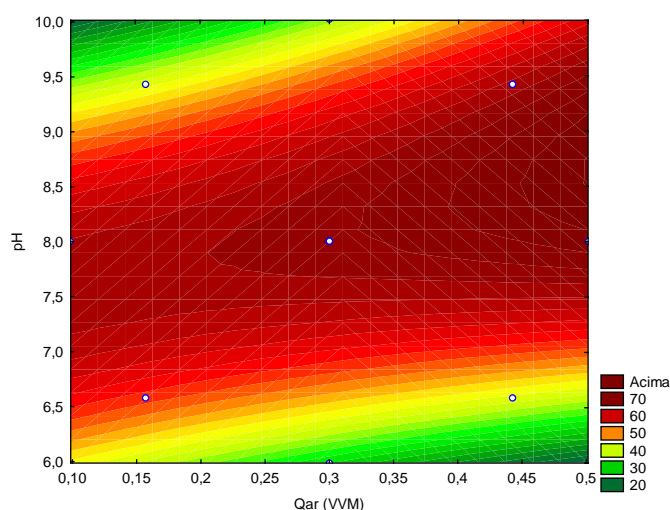


Figura 02. Curva de contorno da oxidação do N-amoniaco pela variável resposta N-Amoniaco (%) para Água Residuária do Abate de Suínos.

Após uma análise criteriosa da Figura 02, percebe-se que os valores otimizados para o processo encontram-se na região que abrange a faixa de 7,8 a 9,4 para o pH e acima de 0,33 vvm para a aeração.

ANÁLISE ESTÍSTICA DO ACÚMULO DE NITRITO

Em consequência da grande variabilidade dos processos biológicos foram considerados significativos para o estudo os fatores com nível de significância 10%, ou seja, p-valor < 0,1.

As Tabelas 05 e 06 apresentam as análises de variância para os modelos gerados a partir dos dados experimentais para a variável resposta N-nitrito/N-amoniaco (%) para água residuária do abate de suínos e água residuária sintética, respectivamente.

Tabela 05. Análise de variância do acúmulo de N-nitrito para água residuária do abate de suínos

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Grau de Liberdade	Quadrado médio	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	2113,577	5	422,7154		
Resíduo	196,054	5	39,2108	10,78059	3,45
Total	2309,631	10			

Tabela 06. Análise de variância do acúmulo de N-nitrito para água residuária sintética

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Grau de Liberdade	Quadrado médio	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	5688,487	5	1137,697		
Resíduo	1465,003	5	293,001	3,882	3,45
Total	7153,490	10			

Constata-se que as curvas de contorno e os modelos matemáticos são significativos ao nível de significância de 10%, já que os valores do F_{calculado} são maiores que os valores do F_{tabelado}.

Os modelos de regressão quadrática para os dados de eficiência no acúmulo de N-nitrito pela variável resposta N-nitrito/N-amoniacal (%) para água residuária do abate de suíno e para água residuária sintética, tiveram, respectivamente, $R^2 = 0,93214$ e $R^2 = 0,7952$, ao nível de significância de 10%. Pode-se, portanto, concluir que os modelos se ajustam adequadamente aos dados experimentais. As Figuras 03 e 04 são as curvas de contorno do acúmulo de N-nitrito nas faixas de valores em experiência.

$$\text{N-nitrito/N-Amoniactal (\%)}_{\text{SUÍNO}} = 74,6601 + 2,3521 \cdot \text{Qar} - 9,4418 \cdot \text{Qar}^2 - 11,7906 \cdot \text{pH} - 10,8843 \cdot \text{pH}^2 - 3,4595 \cdot \text{Qar} \cdot \text{pH} \quad (02)$$

$$\text{N-nitrito/N-Amoniactal (\%)}_{\text{SINTÉTICO}} = 83,1739 - 14,1502 \cdot \text{Qar} - 13,3337 \cdot \text{Qar}^2 + 3,4856 \cdot \text{pH} - 18,4648 \cdot \text{pH}^2 + 20,5996 \cdot \text{Qar} \cdot \text{pH} \quad (03)$$

Conforme a Figura 03, eficiências superiores a 70% são obtidas na região de 0,25 a 0,40 vvm para a aeração e 6,5 a 7,7 para o pH, alimentando o reator RBS com água residuária do abate de suínos. Para água residuária sintética, no entanto, na região de aeração abaixo de 0,3 vvm e de pH abaixo de 8,0 são atingidas eficiências de acúmulo de N-nitrito superiores a 80%, conforme a Figura 04.

As Figuras 03 e 04, geradas a partir dos modelos matemáticos propostos, indicam que a eficiência do acúmulo de N-nitrito aumenta com a redução do pH. Em condições de pH reduzido a concentração de ácido nitroso livre torna-se predominante, sendo responsável pela inibição dos microrganismos nitrificantes (KIM; SEO, 2006; de GRAFF et al., 2010; ANTHONISEN, 1976). Contudo, os diferentes níveis de tolerância dos microrganismos nitritantes e nitratantes podem resultar na eliminação das bactérias oxidadoras de N-nitro (NOB) dos sistemas de tratamento (VADIVELU et al., 2006). Jimenez et al. (2011) verificou que valores de pH abaixo de 6,5 causam a completa inibição das NOB.

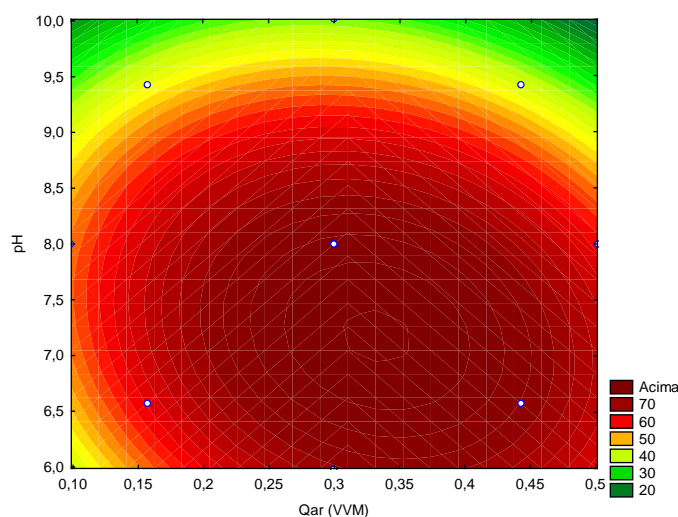


Figura 03. Curva de contorno do acúmulo de N-nitrito pela variável resposta N-nitrito/N-amoniacal (%) para água residuária do abate de suínos.

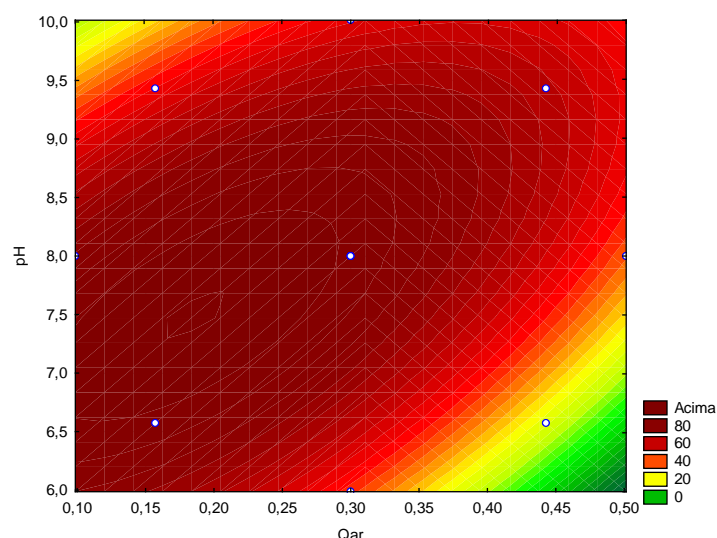


Figura 04. Curva de contorno do acúmulo de N-nitrito pela variável resposta N-nitrito/N-amoniaco (%) para água residuária sintética.

No que se refere à aeração (vazão de ar), a nitrificação parcial pode ser alcançada pela redução do suprimento de oxigênio dissolvido, já que nestas condições a atividade das NOB é seletivamente reduzida (CIUDAD et al., 2005). Blackburne et al. (2008) obtiveram nitrificação parcial estável mantendo concentrações de OD em torno de $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$. Bae et al. (2002) alcançaram 77% de acúmulo de N-nitrito com $1,5 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$. Ruiz et al. (2003) obteve eficiência máxima de 65% com $0,7 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$, tendo o acúmulo de N-nitrito iniciado com $1,7 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$. Antileo et al. (2006) obtiveram um biofilme enriquecido com 95% de bactérias oxidadoras de amônia (AOB) e apenas 5% de NOB operando com concentrações de OD abaixo de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

CONCLUSÃO

- As melhores condições para remoção de nitrogênio pela via curta foram obtidos nos ensaios correspondentes ao ponto central (pH 8,0 e 0,3 vvm), nos quais foram verificadas elevadas eficiências na conversão do N-amoniaco e no acúmulo de N-nitrito;
- Foram obtidas eficiências do acúmulo de N-nitrito pela variável resposta N-nitrito/N-amoniaco (%) por volta de 81% e 87% empregando água residuária do abate de suínos e água residuária sintética, respectivamente;
- Foi possível obter modelos matemáticos, estatisticamente significativos ($p < 0,10$), para a remoção do N-amoniaco e para o acúmulo de N-nitrito;
- Observou-se que, de forma geral, as condições operacionais que maximizam a remoção de N-amoniaco não são as mesmas que produzem maior acúmulo de N-nitrito;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). Standard methods for the examination of water and wastewater. 22.ed., Washington, 2012.
2. ANDRADE, L.; KUMMER, A. C. B.; FAZOLO A.; GOMES, S.D.; HASAN, S. D. M. Influência de nitrogênio amoniaco e vazão de ar no processo de nitrificação, etapa de tratamento de efluente de abatedouro de peixe. Engenharia Agrícola, v. 30, n. 1, p. 160-167. 2010.
3. ANTHONISEN, A.C.; LOEHR, R. C.; PRAKASAM, T. B. S.; SRINATH, E.G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. Journal of Water Pollution Control Federation, v. 48, n. 5, p. 835-852. 1976.
4. ASLAN, S.; MILLER, L. DAHAD, M. Ammonium oxidation via nitrite accumulation under limited oxygen concentration in sequencing batch reactors, Bioresource Technology, v. 100, n. 2, p. 659-664. 2009.

5. BAE, W.; BAEK, S.; CHUNG, J.; LEE, Y. Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors. *Biodegradation*, v.12, p.359-366, 2002.
6. BLACKBURNE, R.; YUAN, Z.; KELLER, J. Partial nitrification to nitrite using low dissolved oxygen concentration as the main selection factor. *Biodegradation*, v. 19, v.2, p. 303-312. 2008.
7. CIUDAD, G.; GONZALEZ, R.; BORNHARDT, C.; ANTILEO, C. Modes of operation and pH control as enhancement factors for partial nitrification with oxygen transport limitation. *Water Research*, v.41, p.4621-4629. 2007.
8. CIUDAD, G.; RUBILAR, O.; MUNOZ, P.; RUIZ, G.; CHAMY, R.; VERGARA, C.; JEISON, D. Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process. *Process Biochemistry*, v.40, p.1715-1719. 2005.
9. HENZE, M.; HARREMOES, P.; JANSEN, J.C.; ARVIN, E. *Wastewater treatment: biological and chemical processes* 2. ed. Lyngby: Springer, 1997. 383 p.
10. JIANLONG, W.; NING, Y. Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions. *Process Biochemistry* v. 39. 2004. p. 1223-1229.
11. JIMÉNEZ, E.; GIMÉNEZ, J.B.; RUANO, M.V.; FERRER, J.; SERRALTA, J. Effect of pH and nitrite concentration on nitrite oxidation rate. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 19, p. 8741-8747, 2011.
12. KIM, D.-J.; SEO, D. Selective enrichment and granulation of ammonia oxidizers in a sequencing batch airlift reactor. *Process Biochemistry*, v. 41, n. 5, p. 1055-1062. 2006.
13. PACHECO, J. W.; YAMANAKA, H. T. *Guia técnico ambiental de abates (bovino e suíno)* São Paulo: CETESB, 2006. 98p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br> Em 24/08/2012.
14. RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. *Planejamento de experimentos e otimização de processos*. São Paulo: Ed. Casa do Pão, 2005. 326 p.
15. RUIZ, G.; JEISON, D.; CHAMY, R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Research*, v. 37, p. 1371-1377. 2003.
16. TURK, O.; MAVINIC, D. Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia. *Water Resource*, v. 23, n. 11, p. 1383-1388. 1989.
17. VADIVELU, V.M.; KELLER, J.; YUAN, Z. Effect of free ammonia and free nitrous acid concentration on the anabolic and catabolic processes of an enriched *Nitrosomonas* culture. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 95, n. 5, p. 830-839. 2006.
18. ZHONG, Q.; LI, D.; TAO, Y.; WANG, X.; HEA, X.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; GUO, W.; WANG, L. Nitrogen removal from landfill leachate via ex situ nitrification and sequential in situ denitrification. *Waste Management*, v. 29, n. 4, p. 1347-1353. 2009.