



## II-032 - ANÁLISE DA VIABILIDADE DE SUSTENTAÇÃO DA DESNITRIFICAÇÃO EM SISTEMA HÍBRIDO ANAERÓBIO/AERÓBIO A PARTIR DA UTILIZAÇÃO DO BIOGÁS COMO FONTE EXTERNA DE CARBONO

**Gabriel Hector Fontana** <sup>(1)</sup>

Tecnólogo em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal do Espírito Santo (IFES). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

**Ademir Abdala Prata Junior**

Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

**Thiago Nelo Moraes**

Tecnólogo em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal do Espírito Santo (IFES)

**Ricardo Franci Gonçalves**

Professor Associado IV do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

**Endereço** <sup>(1)</sup>: Rua José Celso Cláudio - Vitória - ES - CEP: 29090-410 - Brasil - Tel: (27) 997618666 - e-mail: gabriel-ambiental@hotmail.com

### RESUMO

O presente trabalho traz um estudo de simulação para investigar a viabilidade da desnitrificação metano dependente (ME-D) em um reator idealizado que estaria operando a nível terciário, a partir do metano produzido em um reator anaeróbio tipo UASB. Procedeu-se, para tanto, um balanço de massa no sistema modelado, levando em consideração a quantidade de N-NO<sub>3</sub> a ser removida, a DQO passível de ser capturada na forma de metano e as taxas volumétricas de produção de metano a partir do reator UASB. Feito isso, partiu-se para a etapa de estudo da satisfação da demanda carbonácea da desnitrificação acoplada ao uso de metano – ME-D's, onde consideraram-se as relações molares C/N estequiométricas do processo e as relações C/N reportadas experimentalmente em literatura especializada. A avaliação se deu sob a seguinte perspectiva: “o sistema permite a captura de carbono na forma de CH<sub>4</sub> em quantidade suficiente para o suprimento da demanda carbonácea requerida nos processos ME-D's? Em resposta a tal questionamento, constatou-se que a quantidade de carbono capturada na forma de metano só seria suficiente para suprir a demanda carbonácea pautada nas relações C/N próximas às estequiométricas. Diante das limitações levantadas, problemas associados à aplicação dos processos ME-D's são elencados e possíveis soluções são discutidas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Desnitrificação, relação molar C/N, ME-D, AME-D, ANME-D.

### INTRODUÇÃO

Em decorrência de normas cada vez mais restritivas com relação ao aporte de nutrientes nos corpos receptores, os sistemas de tratamento de águas residuárias tendem a incorporar etapas específicas para a remoção de certos constituintes, objetivando, assim, a produção de efluentes com padrões de qualidade que satisfaçam as exigências legais vigentes. Nesta ótica, diante dos riscos que o nitrogênio em excesso pode trazer aos corpos hídricos, sua remoção a níveis satisfatórios torna-se, muitas vezes, um objetivo de tratamento providencial.

Na prática, sistemas de depuração de água que almejam a remoção de nitrogênio o fazem utilizando duas etapas de tratamento: nitrificação seguida de desnitrificação biológica. Entretanto, quando aplicado o pré-tratamento anaeróbio do esgoto sanitário (o que é muito sugestivo em regiões tropicais), a dificuldade de remoção de nitrogênio por processos convencionais aumenta muito. Isto porque no tratamento anaeróbio há remoção de material orgânico, mas não de nitrogênio, o que implica na redução da proporção C/N a níveis prejudiciais à nitrificação, e a níveis limitantes em relação à desnitrificação.

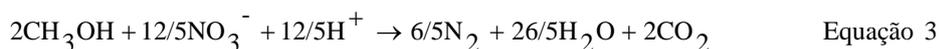
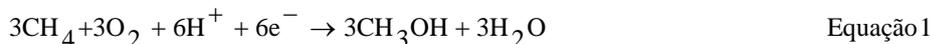
Tomando como ponto de partida que a eficiência da desnitrificação depende acentuadamente da disponibilidade de elétrons para a redução de nitrato (ou nitrito) a nitrogênio gasoso; e considerando que os compostos orgânicos constituem a fonte de elétron mais usual do processo (ABREU, 1994), sistemas que

almejam a remoção do nitrogênio pela via biológica; mas que possuem uma etapa de pré-tratamento anaeróbio de águas residuárias, muitas vezes, utilizam de fontes externas de carbono para o alcance deste objetivo. Na prática, metanol e etanol são suplementos bastante cotados para tal finalidade tendo em vista a rápida biodegradabilidade e os custos competitivos dos mesmos em comparação a outras fontes orgânicas (van Haandel et al., 2009). Todavia, aplicações em grande escala acabam por inviabilizar economicamente o processo, justificando, portanto, a utilização de fontes mais simples e facilmente biodegradáveis, que podem tornar o processo mais econômico, além de mais eficiente (COSTA et al., 2000).

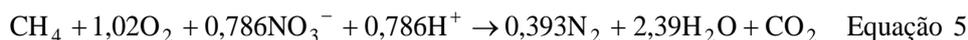
Victória (2006) cita que uma alternativa para minimizar custos decorrentes do uso de fontes externas de carbono para a desnitrificação é a utilização de recursos provenientes de etapas anteriores ao pós-tratamento das águas residuárias. Neste contexto, o gás metano, produzido e prontamente disponível em processos que fazem uso da digestão anaeróbia, torna-se uma fonte de carbono bastante atraente. Adicionalmente, a desnitrificação acoplada ao uso de metano – ME-D (methane coupled to denitrification) é particularmente interessante para o Brasil, onde um grande número de sistemas de tratamento anaeróbio foi instalado.

Mesmo que alguns questionamentos ainda persistam quanto às rotas metabólicas utilizadas pelos microorganismos envolvidos, inúmeros trabalhos de bancada demonstram que é possível reduzir o nitrato a nitrogênio gasoso tendo o metano como a única fonte de elétron (THALASSO et al., 1997; HOUBRON et al., 1999; Costa et al., 2000). A literatura tem demonstrado que a desnitrificação acoplada ao uso de metano (ME-D) é possível de ocorrer a partir de rotas aeróbias denominadas de AME-D (Aerobic methane oxidation coupled to denitrification) (THALASSO et al., 1997; HOUBRON et al., 1999; Costa et al., 2000) ou por vias anaeróbias designadas de ANME-D (Anaerobic methane oxidation coupled to denitrification) (Islas-Lima et al., 2004). Ambos os processos são temas recentes no campo da engenharia química e ambiental, sendo possível esperar muito progresso na compreensão dos mesmos nos próximos anos.

Teoricamente, um cenário ideal de AME-D, assumindo metanol como o metabólito biológico intermediário, pode ser descrito pelas equações estequiométricas sequenciais (Equações 1– 4).



A partir da Equação 1, constata-se que a oxidação do metano a metanol requer dois moles de elétrons por mol de metano. A oxidação completa de metanol a dióxido de carbono produz seis elétrons por mol de metanol, o suficiente para oxidar três moles de metano. Levando isto em consideração, a Equação 4 mostra que a razão molar entre o metano consumido e o nitrato reduzido (C/N) é igual a 1,25. Tendo em vista que esta relação não leva em conta a manutenção celular dos organismos consumidores de metano, Modin et al. (2007) apresentam uma correção baseada nas exigências energéticas para as bactérias aeróbias, obtendo, por fim, uma relação C/N ligeiramente aumentada para 1,27, (Equação 5).



No entanto, as relações tidas como ótimas apresentadas em vários estudos são, geralmente, muito mais elevadas do que a relação molar C/N obtida a partir das considerações estequiométricas (Tabela 1).

**Tabela 1: Relação C/N obtidas em diferentes investigações acerca da AME-D**

REFERÊNCIA	RELAÇÃO	VALOR
Werner e Kayser (1991)	C/N	12
Thalasso et al. (1997)	C/N	4.0 – 5.9
Houbron et al. (1999)	C/N	12,7 <sup>a</sup>
Houbron et al. (1999)	C/N	11,3 <sup>b</sup>
Houbron et al. (1999)	C/N	4,2 <sup>c</sup>
Houbron et al. (1999)	C/N	7,7 <sup>d</sup>

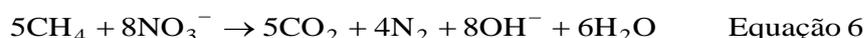
a: Reator em batelada de 5 litros contendo meio sintético na presença de Cu

b: Reator em batelada de 5 litros contendo meio sintético na presença de No e Cu

c: Quimiostrato contendo 5 litros contendo meio sintético na presença de Cu

d: Quimiostrato contendo 5 litros contendo efluente nitrificado

Em um cenário de oxidação anaeróbia do metano (ANME-D), que é termodinamicamente favorável em condições padrões ( $\Delta G^{\circ}f = -767 \text{ kJmol}^{-1}\text{CH}_4$ ), essa relação é sensivelmente reduzida a 0,625 como sugere a Equação 6 (MODIN et al., 2007).



Obviamente, para aplicações de engenharia sanitária, a ANME-D teria diversas vantagens em relação AME-D, tanto porque possui uma eficiência muito maior em termos de relação C/N, quanto por não requerer a presença do oxigênio como agente oxidante. No entanto, a taxa de desnitrificação possível não é necessariamente maior em condições anaeróbias. Culturas anaeróbias oxidadoras do metano estudadas por Raghoebarsing et al. (2006) apresentaram crescimento excessivamente lento, o que implica, necessariamente, na demora em se desenvolver biomassa suficiente para atingir taxas de desnitrificação tidas como satisfatórias.

Em que se pesem os avanços e conhecimentos recentes acerca dos processos de desnitrificação acoplado ao uso de metano, vale ressaltar que a maioria dos estudos no âmbito da ME-D se dedicou a elucidar as vias bioquímicas do processo, sendo que poucos esforços foram empregados no sentido de avaliar a viabilidade/sustentabilidade de sistemas operando em escala real. Neste contexto, o presente trabalho traz um estudo de simulação para investigar a possibilidade do suprimento carbonáceo teórico da desnitrificação metano dependente (ME-D) a partir do metano produzido em um reator anaeróbio.

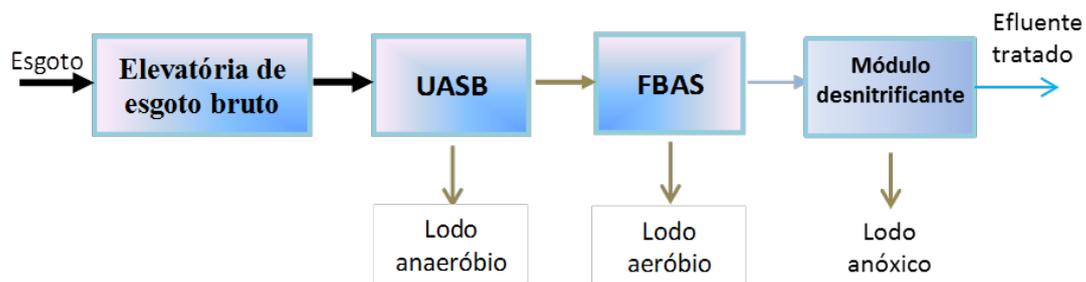
## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preliminares

O presente estudo se baseou em um balanço de massa em termos de carbono (C) e nitrogênio (N), o qual foi realizado em um sistema híbrido desnitrificante anaeróbio/aeróbio idealizado. Dados de captura de carbono em um reator UASB (na forma de metano -  $\text{CH}_4$ ) foram relacionados ao nitrogênio nítrico ( $\text{N-NO}_3^-$ ) a ser removido no sistema em simulação de forma a se alcançar um efluente com qualidade tida como satisfatória, conforme pressupõem van Haandel et al. (2009). Relacionando o  $\text{CH}_4$  capturado com o  $\text{N-NO}_3^-$  a ser removido, obtêm-se uma relação molar que, confrontando-a com as relações C/N relatadas em literatura especializada, permite inferir sobre a possibilidade de atendimento da demanda carbonácea intrínseca a desnitrificação metano-dependente.

### O sistema considerado na modelagem

Modelou-se um sistema composto pelas unidades já existentes na Estação de Tratamento de Esgoto Experimental ETE-UFES (UASB + FBAS), acrescido de um módulo que, por conjectura, estaria atuando como filtro biológico desnitrificante - FBdesn (Figura 1).



**Figura 1: Esquematização do sistema híbrido idealizado**

### Área de estudo

Toda a unidade experimental foi instalada na Estação de Tratamento de Esgotos da Universidade Federal do Espírito Santo, localizado no Campos Goiabeiras, Vitória-ES. A ETE-UFES é composta de pré-tratamento (peneira estática, caixas de gordura e gradeamento), um reservatório de esgoto bruto e um sistema de tratamento a nível secundário, constituído de UASB, Filtro Biológico Aerado Submerso (FBAS) e decantador secundário laminar vertical. A estação foi projetada para tratar o esgoto gerado por aproximadamente oitocentos habitantes, e operar a uma vazão nominal de 1,0 L/s. As análises laboratoriais necessárias à pesquisa foram realizadas nos Laboratórios de Saneamento da UFES (Labsan e Labete).

### Dados de entrada no modelo

#### Qualidade do esgoto sanitário afluente ao sistema modelado

Na tentativa de estender a aplicabilidade do presente estudo, optou-se por assumir como padrão qualitativo do afluente ao sistema modelado as características químicas típicas reportadas por von Sperling (2005) para esgotos sanitários predominantemente domésticos, as quais são, usualmente, utilizadas em estudos e projetos no âmbito da engenharia sanitária (Tabela 2).

**Tabela 2: características de interesse do esgoto bruto afluente ao sistema idealizado**

Parâmetro	Concentração (mg/L)
DQO Total	600
Nitrogênio Total	45
Nitrogênio Orgânico	20
Nitrogênio Amoniacal	25
Nitrito	0
Nitrato	0

### Taxas de remoção de matéria orgânica ( $\eta_{DQO}^*$ )

Assumiu-se para o reator UASB uma eficiência de remoção de DQO afluente ( $\eta^{UASB}$ ) de 62%. Este valor foi obtido a partir dos resultados reportados por Veronez (2001), que apreciou o mesmo reator anaeróbio considerado no presente estudo.

Considerou-se ocorrer no FBAS uma eficiência adicional de 60% de remoção de DQO ( $\eta^{FBAS}$ ) de modo que o conjunto UASB + FBAS alcançasse uma capacidade final de remoção de 85% de matéria orgânica. O rendimento global do conjunto foi norteado pela eficiência média observada (75 a 88%) em sistemas de tratamento compostos por reatores UASB + FBAS (von Sperling, 2005).

Além disso, foi considerado neste estudo que toda a matéria orgânica efluente ao FBAS e, portanto, afluente ao FBdesn é recalitrante.

### DQO capturado na forma de metano ( $\eta_{cap. CH_4}$ )

Com base em um fator de relação obtido por Veronez (2001), o qual foi ajustado para o mesmo reator anaeróbio utilizado na presente pesquisa, depreende-se que 55% da DQO removida no UASB é recuperada e capturada em forma de metano.

### Vazão de biogás/metano capturada

Com base na expressão descrita por Chernicharo (1997) (Equação 7), que relaciona a produção teórica de metano por DQO removida ( $DQO_{rem}$ ), é possível obter a vazão de biogás efetivamente capturado em função da carga orgânica removida no reator UASB em estudo (Equação 8).

$$Q_{CH_4 cap} = \frac{Q_{esg af} \times DQO_{rem} \times \eta_{cap. CH_4}}{K(t)} \quad \text{Equação 7}$$

$$Q_{biogás cap} = \frac{Q_{CH_4 cap}}{C_{CH_4 biogás}} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

$DQO_{rem}$  se dá em g/L;

$Q_{esg af}$  representa a vazão de esgoto aflente ao sistema (L/h);

$Q_{CH_4 cap}$  representa a vazão de metano capturada no reator UASB (L/h);

$C_{CH_4 biogás}$  representa a concentração de metano no biogás (%);

$Q_{biogás cap}$  representa a vazão de biogás produzida no reator UASB (L/h).

Considerando um percentual de 70% de metano em relação ao volume total do biogás - reportado por Chernicharo (1997) é possível obter a vazão de metano efetivamente disponível.

### Taxas de amonificação ( $\eta_{am}^*$ )

Assumiu-se que 75% do nitrogênio orgânico presente no esgoto bruto é amonificado no reator UASB ( $\eta_{am}^{UASB}$ ) e que 50% do nitrogênio orgânico presente no efluente do UASB é amonificado no FBAS ( $\eta_{am}^{FBAS}$ ) (DELAZARE, 2004).

### Taxas de assimilação ( $\eta_{ass}^*$ )

Considera-se que a assimilação de nitrogênio se dá a partir da amônia. Para efeito de balanço de massa, assimila-se como nitrogênio amoniacal o equivalente a 2% da DQO removida por via anaeróbia e 5% da DQO removida por via aeróbia (GONÇALVES, 1994).

A taxa de assimilação que porventura ocorreria no FBdesn foi negligenciada no balanço de massa efetuado devido à ausência de dados disponíveis.

### Taxas de nitrificação ( $\eta_{nit}^*$ )

Quando existem condições favoráveis ao processo de nitrificação, a oxidação de nitrito a nitrato desenvolve-se tão rapidamente que, para efeitos práticos, pode ser considerada como instantânea (VAN HAANDEL et al., 2009). Nesta ótica, o balanço de massa apresentado nesse estudo considerou que todo nitrogênio nitrificado foi convertido, quantitativamente, em nitrato.

Sendo a nitrificação um processo aeróbio, definiu-se que a eficiência de nitrificação no reator UASB é nula.

Para o FBAS, assumiu-se que 80% do nitrogênio em forma de amônia é nitrificado nesta unidade. Esta taxa foi retirada dos estudos de Bauer (2003), que apreciou a mesma unidade utilizada nesta pesquisa.

Por fim, considerou-se não ocorrer nitrificação no FBdesnit.

### Taxa de desnitrificação ( $\eta_{desn}$ )

A conversão do nitrato pode ocorrer através de dois processos distintos: pela desnitrificação (conversão de nitrato a nitrogênio gasoso) e pela redução dissimilativa (conversão de nitrato a amônia). No balanço de massa do presente estudo estabeleceu-se que toda remoção de nitrato ocorre via desnitrificação e, por convenção, a uma eficiência  $\eta_{desn}$  dentro do FBdesn. Van Haandel et al. (2009) reportam que sistemas desnitrificantes bem dimensionados e operados produzem efluentes com cerca de 5 mg/L de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Esta concentração de referência foi o parâmetro norteador para a definição da eficiência da desnitrificação a ser alcançada pelo sistema modelado neste estudo.

### Balanço de massa em termos de C

Neste estudo, o balanço de massa para o carbono foi expresso em termos de DQO removida, sendo dada atenção especial ao metano produzido no processo de conversão biológica.

Para o sistema modelado, a matéria orgânica (MO) foi considerada em termos de:

$$\begin{aligned} \text{DQO afluente} & ( DQO_{af}^{UASB}, DQO_{af}^{FBAS} \text{ e } DQO_{af}^{BFdesn} ) \\ \text{DQO efluente} & ( DQO_{ef}^{UASB}, DQO_{ef}^{FBAS} \text{ e } DQO_{ef}^{BFdesn} ) \\ \text{DQO removida} & ( DQO_{rem}^{UASB}, DQO_{rem}^{FBAS} \text{ e } DQO_{rem}^{BFdesn} ) \text{ e} \\ \text{Eficiência de remoção de DQO nas unidades} & ( \eta_{DQO}^{UASB} \text{ e } \eta_{DQO}^{FBAS} ) \end{aligned}$$

Assim, calcularam-se as remoções de DQO (Equação 9) e, conseqüentemente, as concentrações de DQO's efluentes às unidades de tratamento (Equação 10), como segue abaixo:

$$DQO_{rem}^* = DQO_{af}^* \times \eta_{DQO}^* \quad \text{Equação 9}$$

$$DQO_{ef}^* = DQO_{af}^* - DQO_{rem}^* \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

$DQO_{rem}^*$ ,  $DQO_{af}^*$  e  $DQO_{ef}^*$  encontram-se em mg/L;

$\eta_{DQO}^*$  encontra-se em %;

\* representa a unidade de tratamento na qual ocorre a conversão da MO, ou seja, UASB, FBAS e FBdesn.

## Balanco de massa em termos de nitrogênio

### Nitrogênio Orgânico

O balanço de massa para o nitrogênio orgânico (Norg) considera:

o Norg que entra nas unidades ( $N_{org. af}^{UASB}$ ,  $N_{org. af}^{FBAS}$  e  $N_{org. af}^{BFdesn}$ ),

a Taxa de amonificação ( $\eta_{am}^{UASB}$  e  $\eta_{am}^{FBAS}$ ),

o Norg que é amonificado ( $N_{amonif}^{UASB}$  e  $N_{amonif}^{FBAS}$ ) e

o Norg que sai da unidade pelo efluente ( $N_{org. ef}^{UASB}$ ,  $N_{org. ef}^{FBAS}$  e  $N_{org. ef}^{BFdesn}$ ).

Para fins de cálculos as seguintes expressões foram utilizadas:

$$N_{amonif}^* = N_{org. af}^* \times \eta_{am}^* \quad \text{Equação 11}$$

$$N_{org. ef}^* = N_{org. af}^* - N_{amonif}^* \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

$N_{amonif}^*$ ,  $N_{org. af}^*$  e  $N_{org. ef}^*$  encontram-se em mg/L;

$\eta_{am}^*$  encontra-se em %;

\* representa a unidade de tratamento correspondente à informação, ou seja, UASB, FBAS e BFdesn.

### Nitrogênio Amoniacal

O balanço de nitrogênio amoniacal nas unidades componentes do sistema modelado se deu pelo (a):

nitrogênio amoniacal que entra nas unidades ( $N_{am. af}^{UASB}$ ,  $N_{am. af}^{FBAS}$  e  $N_{am. af}^{BFdesn}$ ),

taxa de assimilação ( $\eta_{ass}^{UASB}$ ,  $\eta_{ass}^{FBAS}$ ,  $\eta_{ass}^{BFdesn}$ ),

nitrogênio amoniacal assimilado ( $N_{ass}^{UASB}$ ,  $N_{ass}^{FBAS}$  e  $N_{ass}^{BFdesn}$ ),

nitrogênio orgânico amonificado ( $N_{amonif}^{UASB}$  e  $N_{amonif}^{FBAS}$ ),

taxa de nitrificação ( $\eta_{nit}^{FBAS}$ ),

nitrogênio amoniacal nitrificado ( $N_{nit}^{FBAS}$ ),

nitrogênio amoniacal que sai das unidades ( $N_{am. ef}^{UASB}$ ,  $N_{am. ef}^{FBAS}$  e  $N_{am. ef}^{BFdesn}$ ),

Logo, as seguintes expressões foram utilizadas:

$$N_{ass}^* = DQO_{rem}^* \times \eta_{ass}^* \quad \text{Equação 13}$$

$$N_{nit}^* = N_{am. af}^* \times \eta_{nit}^* \quad \text{Equação 14}$$

$$N_{am. ef}^* = N_{am. af}^* + N_{amonif}^* - N_{ass}^* - N_{nit}^* \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

$N_{ass}^*$ ,  $DQO_{rem}^*$ ,  $N_{nit}^*$ ,  $N_{am. af}^*$ ,  $N_{am. ef}^*$ ,  $N_{amonif}^*$  e  $N_{nit}^*$  encontram-se em mg/L;

$\eta_{ass}^*$  e  $\eta_{nit}^*$  encontram-se em %;

\* representa a unidade de tratamento correspondente à informação, ou seja, UASB, FBAS e BFdesn.

### Nitrito e Nitrato

Considerando concentração nula de nitrito no esgoto bruto afluente ao sistema modelado, e que todo nitrogênio nitrificado foi convertido a nitrato, a concentração de nitrito através do sistema é nula. Já para nitrato, o balanço de massa através das unidades componentes do sistema modelado se deu pelo:

$N\text{-NO}_3^-$  que entra nas unidades ( $N_{\text{atoaf}}^{\text{UASB}}, N_{\text{atoaf}}^{\text{FBAS}}$  e  $N_{\text{atoaf}}^{\text{FBdesn}}$ ),  
nitrogênio amoniacal nitrificado ( $N_{\text{nit}}^{\text{FBAS}}$ ),  
 $N\text{-NO}_3^-$  desnitrificado ( $N_{\text{desn}}^{\text{FBdesn}}$ ) e  
 $N\text{-NO}_3^-$  que sai do sistema pelo efluente ( $N_{\text{atoef}}^{\text{FBAS}}$  e  $N_{\text{atoef}}^{\text{BFdesn}}$ ),

Logo, as seguintes expressões foram utilizadas:

$$N_{\text{nit}}^* = N_{\text{am af}}^* \times \eta_{\text{nit}}^* \quad \text{Equação 16}$$

$$N_{\text{ato ef}}^* = N_{\text{ato af}}^* + N_{\text{nit}}^* - N_{\text{desn}}^* \quad \text{Equação 17}$$

Onde:

$N_{\text{ato ef}}^*$ ,  $N_{\text{ato af}}^*$ ,  $N_{\text{nit}}^*$  e  $N_{\text{desn}}^*$  encontram-se em mg/L;

\* representa a unidade de tratamento correspondente à informação, ou seja, UASB, FBAS e FBdesn.

### Nitrogênio desnitrificado

O cálculo do nitrogênio desnitrificado ( $N_{\text{total desn}}$ ) é função:

do nitrogênio que entra no FBdesn em forma de nitrato ( $N_{\text{atoaf}}^{\text{BFdesn}}$ )  
da eficiência da desnitrificação a qual foi convencionada de forma a se alcançar um efluente de característica pré-definida no tocante ao nitrogênio ( $\eta_{\text{desn}}$ )

Para tanto se utilizou a seguinte equação:

$$N_{\text{total desn}} = N_{\text{ato af}}^{\text{FBdesn}} \times \eta_{\text{desn}} \quad \text{Equação 18}$$

### Obtenção da relação C/N primária

Conceitua-se como relação C/N primária a proporção molar obtida considerando todo o metano capturado a partir do reator UASB e o nitrato afluente a ser removido no processo a fim de se obter um efluente final contendo 5 mg/L de  $N\text{-NO}_3^-$ .

A quantidade de metano capturada pode ser estimada, na forma de taxa, por meio da Equação 19:

$$R_{\text{CH}_4 \text{ cap}} = \frac{Q_{\text{esg af}} \times DQO_{\text{rem}}^{\text{UASB}} \times \eta_{\text{cap. CH}_4}}{64} \quad \text{Equação 19}$$

Onde:

$R_{\text{CH}_4 \text{ cap}}$  representa a taxa de metano capturada no reator UASB (mol/h);

$DQO_{\text{rem}}^{\text{UASB}}$  representa a remoção de DQO ocorrida no reator UASB (g/L);

$Q_{esg\ af}$  representa a vazão de esgoto afluyente ao sistema (L/h);

$\eta_{cap. CH_4}$  é o fator de relação entre a DQO removida e a DQO capturada.

O fator 1/64, baseado na estequiometria de oxidação do  $CH_4$  (64 g DQO/mol  $CH_4$ ), é inserido na equação para promover a conversão de DQO para mol de  $CH_4$  (CHERNICHARO, 1997).

A taxa de  $N-NO_3$  a ser removida no BFdes pode ser estimada por (Equação 20):

$$R_{desn} = \frac{Q_{esg\ af} \times N_{total\ desn}}{14} \quad \text{Equação 20}$$

Onde:

$R_{desn}$  representa a taxa de  $N-NO_3$  a ser removida via desnitrificação (mol/h);

$Q_{esg\ af}$  representa a vazão de esgoto afluyente ao sistema (L/h);

$N_{total\ desn}$  representa a fração do  $N-NO_3$  supostamente desnitrificada (g/L), resultante da Equação 18.

O fator 1/14, baseado na massa molar do N (g/mol), é inserido na equação para promover a conversão de g/h para mol/h.

A relação C/N correspondente (relação C/N primária) resulta diretamente da razão entre as taxas de  $CH_4$  capturado e de  $N-NO_3$  a ser removido (Equação 21):

$$\frac{C}{N}_{primária} = \frac{R_{CH_4\ cap}}{R_{desn}} \quad \text{Equação 21}$$

### Verificação do atendimento à demanda carbonácea da desnitrificação metano dependente

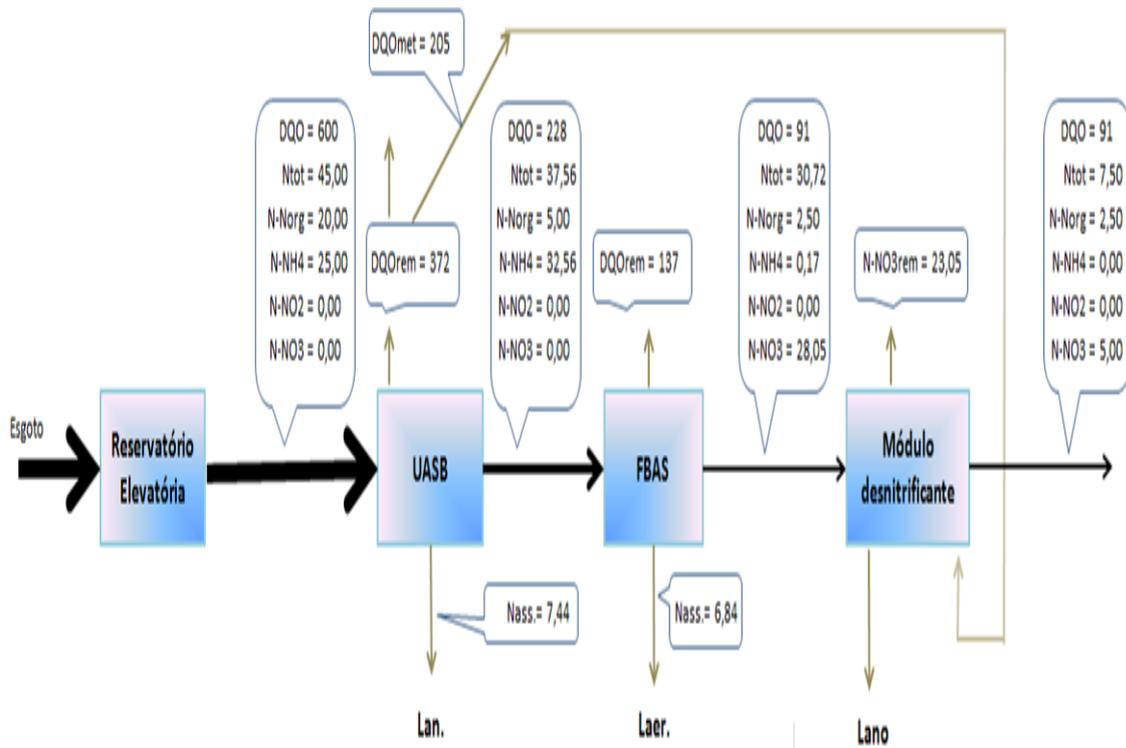
A relação C/N obtida nos cálculos será comparada às relações C/N estequiométricas e às relações reportadas na literatura, de modo a se verificar quais os casos em que a demanda carbonácea da desnitrificação metano dependente seria atendida diante da eficiência remoção de nitrogênio previamente estabelecida.

As relações C/N estequiométricas, como o próprio nome sugere, são aquelas provenientes das reações que governam os processos de desnitrificação na presença de metano, sendo possível distinguir duas relações molares: 1,27 para a desnitrificação acoplada à oxidação aeróbia do metano -AME-D e 0,625 atribuída a desnitrificação acoplada à oxidação anaeróbia do metano - ANME-D (MODIN et al., 2007). As outras relações utilizadas na comparação são extraídas da literatura especializada, estando estas relacionadas com a configuração do reator biológico e o meio de cultura utilizado (consultar Tabela 1).

## RESULTADOS

### Balço de massa no sistema modelado

Na Figura 2 são apresentados os valores de DQO e das formas nitrogenadas através do sistema modelado.



**Figura 2: Balço de massa no sistema modelado**

Obs<sub>1</sub>: os valores encontram-se em mg/L.

Obs<sub>2</sub>: DQOmet representa a DQO removida no reator UASB e capturada na forma de metano.

A Tabela 3 resume os principais parâmetros de interesse obtidos nesse balanço.

**Tabela 3: Principais parâmetros de interesse obtidos no balanço de massa**

Parâmetros:	UASB	FBAS	FBdesn	Unidade
DQO afluente	600	228	91	mg/L
DQO removida	372	137	0,00	mg/L
Eficiência de remoção de DQO	62,00	60,00	0,00	%
DQO efluente	228	91	91	mg/L
N-NO <sub>3</sub> afluente	0,00	0,00	28,05	mg/L
N-NO <sub>3</sub> desnitrificado	0,00	0,00	23,05	mg/L
Eficiência de desnitrificação	0,00	0,00	82,17	%
N-NO <sub>3</sub> efluente	0,00	28,05	5,00	mg/L

Observa-se que, de acordo com o balanço efetuado, o efluente do FBAS (afluente ao módulo desnitrificante) apresenta uma concentração de N-NO<sub>3</sub> de 28,05 mg/L. Considerando que a remoção de nitrato no módulo desnitrificante ocorrerá estritamente por desnitrificação biológica, terão de ser removidos 23,05 mg/L de N-NO<sub>3</sub>, a fim de que o efluente do módulo desnitrificante apresente um teor de N-NO<sub>3</sub> de 5 mg/L. Isso representa uma eficiência de desnitrificação de 82,17%.

Com uma remoção de DQO no reator UASB de 372 mg/L, e considerando a eficiência de recuperação de DQO de 55% (VERONEZ, 2001), tem-se que 205 mg/L de DQO são capturados na forma de metano. Aplicando-se as Equações 7 e 8 obtêm-se as taxas volumétricas de produção de metano e biogás, respectivamente 78,18 mL de CH<sub>4</sub>/L de efluente tratado e 111,68 mL de biogás/L de efluente tratado; isso resulta em vazões de 281 L de CH<sub>4</sub>/h e 402 L de biogás/h. Esses valores encontram-se resumidos na Tabela 4.

**Tabela 4: Captura de CH<sub>4</sub> e biogás em termos de volume e DQO**

DQO capturada como metano	204,6	mg/L
Volume de CH <sub>4</sub> capturado	78,2	ml/L de efluente
Volume biogás capturado	111,7	ml/L de efluente
Vazão de CH <sub>4</sub> capturado	281	L/h
Vazão de biogás capturado	401	L/h

#### Obtenção da relação C/N primária

Considerando-se que o módulo desnitrificante é capaz de promover a remoção de N-NO<sub>3</sub> desejada (23,05 mg/L), a taxa de desnitrificação ( $R_{desn}$ ) correspondente (aplicação da Equação 20), é de 5,93 mol/h. A taxa de metano capturado ( $R_{CH_4, cap}$ ), calculada pela Equação 19, foi de 11,51 mol/h. Com isso, obtêm-se a C/N primária  $C/N_{primária} = 1,94$  mol/mol (aplicação da Equação 21).

#### Verificação do atendimento à demanda carbonácea da desnitrificação

De posse da relação C/N primária calculada no item anterior, procedeu-se o confronto com as relações estequiométricas e experimentais reportadas na literatura. Esse confronto permite verificar se a relação molar simulada seria suficiente para atender a demanda de um módulo ME-D, tomando-se por base a carga de N-NO<sub>3</sub> afluente e a qualidade do efluente que se deseja alcançar (5 mg/L de N-NO<sub>3</sub>). A Tabela 5 apresenta os resultados dessa verificação.

**Tabela 5: Verificação do atendimento à demanda carbonácea da desnitrificação metano dependente**

Fonte	Relação C/N reportada	Atende à demanda carbonácea?
Estequiometria da AME-D (Modin et al., 2007)	1,27	sim
Estequiometria da ANME-D (Modin et al., 2007)	0,625	sim
Werner e Kayser (1991)	12	não
Thalasso et al. (1997)	4	não
Thalasso et al. (1997)	5,9	não
Houbron et al. (1999)	12,7	não
Houbron et al. (1999)	11,3	não
Houbron et al. (1999)	4,2	não
Houbron et al. (1999)	7,7	não

Considerando todo o metano capturado a partir do reator UASB, observa-se que apenas as relações C/N estequiométricas são atendidas.

Dessa forma, os resultados até então apresentados e discutidos indicam que, se as relações C/N experimentais tiverem de ser atendidas buscando-se razoável remoção de N-NO<sub>3</sub>, um módulo desnitrificante semelhante ao simulado neste estudo não poderá contar com o CH<sub>4</sub> produzido no reator UASB como sendo sua única fonte de carbono. No entanto, ressalta-se que este carbono pode ser utilizado conjuntamente com outras fontes de elétrons, reduzindo assim os gastos inerentes à suplementação carbonácea (usualmente realizada utilizando-se metanol ou etanol). Além disso, pode-se buscar pelo desenvolvimento de sistemas e/ou comunidades microbianas que exijam relações C/N mais próximas das estequiométricas, de modo a reduzir o déficit de carbono, otimizando assim o processo como um todo.

## CONCLUSÕES

Quando almejada a produção de efluentes com baixo teor de N-NO<sub>3</sub> residual (aqui sendo considerada uma concentração final de 5 mg/L), a quantidade de metano hipoteticamente capturada no reator UASB seria capaz de sustentar o fornecimento de carbono para o módulo desnitrificante apenas quando se supõem demandas carbonáceas para a ME-D correspondentes àquelas requeridas estequiometricamente. Contudo, ainda nesses casos, seria necessária a ausência de limitações de transferência de massa no sentido gás-líquido.

Quando consideradas as relações C/N experimentais reportadas na literatura, verificou-se que o carbono capturado na forma de metano não seria capaz de atender às demandas carbonáceas para a desnitrificação em nenhum dos casos analisados.

No contexto de projetos de sistemas desnitrificantes baseados na tecnologia ME-D, é fundamental que especial atenção seja dada a essa importante limitação, considerando, inclusive, estratégias para otimizar a produção e o aporte de metano para a fase líquida.

Dentre tais estratégias podem-se destacar a busca por sistemas biológicos que requeiram relações C/N as mais próximas possíveis às estequiométricas e medidas que aumentem a produção/captura de metano, bem como incremente a capacidade de transferência desse composto para fase líquida dos reatores.

Por fim, ainda que o carbono capturado na forma de metano não sustente, por si só, a demanda carbonácea verificada na literatura, convém destacar, por outro lado, que ele pode ser utilizado em conjunto com outras fontes de elétrons. Essa seria uma forma de reduzir a quantidade de suplemento requerido, resultando, assim, em menores custos de processo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABREU, L. M. Aspectos microbiológicos de los procesos de nitrificación e desnitrificación. In: Taller y Seminario Latino-Americano de Tratamiento Anaeróbico de Águas Residuales, 3, 1994, Montevideo. Anais... Montevideo: Universidad de la República, 1994. p. 55-63.
2. BAUER, D. G. Nitrificação do efluente de um reator anaeróbico do tipo UASB e um decantador primário em biofiltros aerados submersos. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, 2003.
3. CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. Reatores anaeróbios. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 246 p (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v. 5).
4. Costa, C.; Dijkema, C.; Friedrich, M.; Garcia-Encina, P.; Fernandez- Polanco, F.; Stams, A. J. M. Denitrification with methane as electron donor in oxygen-limited bioreactors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, Heidelberg, v. 53, n. 6, p. 754-762, 2000.
5. DELAZARE, T. Desnitrificação de esgoto sanitário tratado a nível secundário através de biofiltros submersos utilizando comparativamente metanol e metano como fonte de carbono. 2004. 174 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.
6. Houbroun, E.; Torrijos, M.; Capdeville, B. An alternative use of biogas applied at the water denitrification. *Water Science and Technology*, v. 40, n. 8, p. 115-122, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273122399006162>>.
7. Islas-Lima, S.; Thalasso, F.; Gómez-Hernandez, J. Evidence of anoxic methane oxidation coupled to denitrification. *Water Research*, v. 38, n. 1, p. 13-16, jan.2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135403004858>>.
8. Modin, O.; Fukushi, K.; Yamamoto, K. Denitrification with methane as external carbon source. *Water Research*, v. 41, n. 12, p. 2726-2738, jun. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135407001716>>.
9. Raghoebarsing, A. A.; Pol, A.; vande Pas-Schoonen, K. T.; Smolders, A. J. P.; Ettwig, K. F.; Rijpstra, I. C.; Schouten, S.; Sinninghe Damste, J. S.; Op den Camp, H. J. M.; Jetten, M. S. M.; Strous, M. A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification. *Nature*, n. 440, p. 918-921, fev. 2006.
10. Thalasso, F.; Vallecillo, A.; García-Encina, P.; Fdz-Polanco, F. The use of methane as a sole carbon source for wastewater denitrification. *Water Research*, v. 31, n. 1, p. 55-60, jan. 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313549600228X>>.
11. van HAANDEL, A.; KATO, M.; von SPERLING, M. Remoção Biológica de Nitrogênio: Aplicações para o Sistema de Lodo Ativado. In: MOTA, S. B.; von SPERLING (Coord). Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. Rio de Janeiro: PROSAB, 2009. cap. 6, p. 174-226.
12. VERONEZ, F. A. Desempenho de um reator UASB tratando esgoto sanitário e realizando concomitantemente o adensamento e a digestão do lodo de descarte de biofiltros aerados submersos. 2001. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2001.
13. Victoria, J. A. R. Filtro biológico aeróbio-anóxico para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores UASB. 2006. 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
14. von SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. In: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. v.1, 452 p.
15. Werner, M.; Kayser, R. Denitrification with biogas as external carbon source. *Water Science Technology*, v. 23, n. 4-6, p. 701-708, 1991.