



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Remoção de Nitrogênio de Efluentes Industriais e Novas Alternativas de Tratamento

Autor: Leonardo Sometes de Abreu

Orientador: Prof^a Dr^a Aline Schilling Cassini

Porto Alegre, janeiro de 2013

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	O Nitrogênio e Suas Diferentes Formas (Schmidell <i>et al.</i> , 2007).	4
2.2	O Processo Convencional de Eliminação de Nitrogênio	5
2.2.1	Nitrificação	5
2.2.2	Desnitrificação	6
2.2.3	Limitações do Processo Convencional de Eliminação de Nitrogênio	7
2.3	Novas alternativas de tratamento – O Processo ANAMMOX	7
2.3.1	Características das Bactérias Responsáveis Pelo Processo ANAMMOX	8
2.3.2	Aplicação do Processo ANAMMOX em Biotecnologia	10
2.4	Novas Alternativas de Tratamento – O Processo SHARON	12
2.4.1	Bioquímica das Bactérias Aeróbicas Oxidadoras de Amônio no Processo SHARON	12
2.5	Combinação do Processo SHARON e do Processo ANAMMOX – O Processo SHARON-ANAMMOX	14
2.5.1	Comparativo Entre o Processo Convencional de Nitrificação/Desnitrificação e o Processo SHARON-ANAMMOX	15
2.6	Uma Alternativa Promissora – A Utilização de Enraizadas no Tratamento de Efluentes Industriais (Naime e Garcia, 2005).	15
2.6.1	Classificação	16
2.6.2	Mecanismo de Remoção de Nitrogênio	17
2.6.3	Aplicações, Conceitos e Usos	18
3	Configuração de Reatores para os Processos de Remoção de Nitrogênio	19
3.1	Principais Configurações de Reatores para o Processo ANAMMOX	19
3.1.1	Reator Batelada Sequencial (Sequential Batch Reactor, SBR)	19
3.1.2	Reator “Gas-lifting”	19
3.1.3	Bioreator Rotativo (Rotating Bioreactor ou Rotating Biological Contractor, RBC)	19
3.1.4	Reator de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASB)	19
3.2	Configurações de Reatores para o Processo SHARON	20
4	Resultados Obtidos em Estudos Realizados e/ou em Plantas de Larga Escala e Discussões	21
4.1	Estudo para Remoção de Nitrogênio Através do Processo ANAMMOX em Temperatura Ambiente	21
4.1.1	Métodos	21
4.1.2	Resultados Obtidos e Discussão	21
4.2	Pesquisas Baseadas em Digestão de Lodo – Tratamento em Escala Laboratorial e em Larga Escala	22
4.3	Aplicação dos Novos Processos no Tratamento de Chorume de Aterros Sanitários	26
4.3.1	Aplicação do Processo ANAMMOX	26

4.3.2	Aplicação do Processo Sharon	26
4.3.3	Aplicação do Processo Combinado SHARON-ANAMMOX	27
4.4	Resultados Obtidos com a Utilização de Enraizadas	28
4.4.1	Aquicultura	28
4.4.2	Outros Tratamentos	29
4.5	Visita Técnica Realizada a uma Indústria da Soja	29
4.5.1	Sistema de Tratamento da Empresa	29
4.5.2	Análise da Situação da Empresa no Tratamento dos Efluentes	31
4.6	Visita Técnica Realizada a uma Indústria do Tabaco	31
4.6.1	Sistema de Tratamento da Empresa	31
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	33
6	Referências Bibliográficas	35
7	Anexos	36

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado saúde e todas as condições para tornar esse momento possível.

Agradeço, também, aos meus pais, são eles os principais responsáveis por esse e outros diversos momentos especiais em minha vida, à minha avó materna que mora comigo e sempre me apoiou muito e a toda minha família e amigos em geral que fazem parte da minha vida e sempre acreditaram em mim.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, a todos os professores sem exceção (principalmente os do DEQUI, e em especial à minha orientadora Aline) deixo o meu muito obrigado por tudo, por terem contribuído para a minha formação profissional e meu amadurecimento pessoal.

“Para o triunfo do mal só é preciso que os bons homens não façam nada...” (Edmund Burke)

“O SENHOR é meu pastor, nada me faltará.” (Salmos 23:1)

Resumo

A remoção de nitrogênio de efluentes industriais e urbanos com alta concentração de nitrogênio vem se mostrando como grande obstáculo e desafio no tratamento de efluentes. Assim, o presente trabalho analisou a possibilidade de aplicação de novos processos de remoção como o ANAMMOX, o SHARON e o processo combinado SHARON-ANAMMOX através de uma revisão bibliográfica. Os novos processos apresentam redução significativa de custos em comparação com o processo convencional devido a uma menor energia gasta com aeração e a não necessidade de fontes externas de carbono. Resultados obtidos com o tratamento de digestão de lodo em larga escala apresentaram valores iguais a 90% para eficiência de remoção e a 400 kg/dia para taxa de remoção de nitrogênio. No tratamento de chorume, a eficiência de remoção chegou a 97%, com concentração final de nitrogênio por volta de 50 mg/L, sendo a inicial por volta de 2000 mg/L. Todos esses resultados apontam uma grande eficiência do processo combinado. As bactérias responsáveis pelo processo ANAMMOX apresentam crescimento lento e, por consequência, os períodos de *start-up* dos reatores são bastante longos. Novos estudos com microbiologia e com novas configurações de reatores devem ser feitos para solucionar tal problema. Já as bactérias oxidadoras de amônio responsáveis pelo SHARON são sensíveis às condições do meio. Operar o reator nos parâmetros operacionais ótimos e controlar tais parâmetros é importante para o crescimento estável das bactérias. A aplicação de enzimas no tratamento de efluentes também foi analisada e os resultados se mostraram razoáveis para eficiência de remoção. Duas visitas técnicas a indústrias foram realizadas a fim de avaliar e discutir o sistema de tratamento de efluentes utilizado em cada uma delas, com foco na remoção de nitrogênio. Pode-se observar que, em ambas as indústrias, a remoção de nitrogênio não é uma prioridade, não sendo utilizadas etapas de tratamento específicas para este fim.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Conversões possíveis entre os compostos nitrogenados.

Figura 2.2: Representação esquemática de uma bactéria responsável pelo ANAMMOX.

Figura 2.3: Ciclo microbiológico do nitrogênio. (1) fixação do gás nitrogênio (bactérias fixadoras de nitrogênio), (2) nitrificação (BOA, bactérias oxidadoras de amônio), (3) nitrificação (BON, bactérias oxidadoras de nitrito), (4) desnitrificação (bactérias redutoras de nitrato), (5) desnitrificação (bactérias redutoras de nitrito) e (6) ANAMMOX (bactérias ANNAMMOX).

Figura 2.4: Valores máximos da vazão específica de alimentação (D , em d^{-1}), em reator contínuo submetido à lavagem de células.

Figura 2.5: Esquema básico do processo SHARON + ANAMMOX.

Figura 2.6: Tipos ecológicos de macrófitas aquáticas utilizadas em alagados artificiais. (a) *Scirpus lacustris*, (b) *Phragmites australis*, (c) *Typha latifolia*, (d) *Nymphaea alba*, (e) *Potamogeton gramineus*, (f) *Hydrocotyle vulgaris*, (g) *Eichhornia crassipes*, (h) *Lemna minor*, (i) *Potamogeton crispus* e (j) *Littorella uniflora*.

Figura 2.7: Enraizadas construídas com fluxo subsuperficial.

Figura 2.8: Transferência de oxigênio para o substrato pela ação de macrófitas aquáticas.

Figura 4.1: Taxa de entrada e remoção de nitrogênio e eficiência de remoção.

Figura 4.2: Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes da Solae.

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Resolução CONSEMA 128/2006 para lançamentos de NTK e fósforo em efluentes.

Tabela 2.2: Candidatas a nova espécie de bactéria responsável pelo ANAMMOX.

Tabela 2.3: Reatores ANAMMOX de laboratório inoculados com diferentes tipos de lodo.

Tabela 2.4: Parâmetros fisiológicos das BOAs.

Tabela 2.5: Quadro comparativo entre o Processo Convencional e Processo SHARON-ANAMMOX.

Tabela 2.6: Resumo de aplicações, conceitos e usos das enraizadas em tratamentos de efluentes agroindustriais (Naime e Garcia, 2005).

Tabela 4.1: Detalhamento dos tratamentos realizados em escala de laboratório e em larga escala através do processo ANAMMOX.

Tabela 4.2: Detalhamento dos tratamentos realizados em escala de laboratório e em larga escala através do processo SHARON.

Tabela 4.3: Detalhamento dos tratamentos realizados em escala de laboratório e em larga escala através do processo combinado SHARON-ANAMMOX.

Lista de Abreviaturas e Siglas

BOA – Bactérias Oxidadoras de Amônio.

BON – Bactérias Oxidadoras de Nitrito.

ANAMMOX – Anaerobic Ammonium Oxidation (em português, Oxidação Aneróbica de Amônio).

SHARON – Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite (em português, Remoção de Amônio em Reator Único Via Nitrito).

SBR – Sequential Batch Reactor (em português, Reator Batelada Sequencial).

UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor (em português, Reator de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo).

RBC – Rotating Bioreactor ou Rotating Biological Contractor (em português, Bioreator Rotativo).

CSTR – Continuous Stirred Tank Reactor (em português, Reator Contínuo de Tanque Agitado).

MBR – Moving-Bed Reactor (em português, Reator de Leito Móvel).

HBR – Hybrid Biofilm Reactor (em português, Reator Híbrido de Biofilme).

ABR – Anaerobic Baffled Reactor (em português, Reator Anaeróbico com Chicanas).

FBBR – Fluidized Bed Biofilm Reactor (em português, Reator de Leito Fluidizado de Biofilme).

1 Introdução

A dificuldade na remoção de nitrogênio de efluentes líquidos industriais com alta concentração de nitrogênio e/ou íon amônio, como o chorume dos aterros sanitários (lixiviado dos resíduos sólidos urbanos e industriais), o efluente de frigoríficos, o esgoto proveniente da criação de animais e o próprio esgoto urbano, vem aumentando o interesse na possibilidade de aplicação de tecnologias mais modernas e eficientes de remoção de nitrogênio.

O nitrogênio é um nutriente essencial aos microrganismos para a construção de suas macromoléculas, mas ao mesmo tempo, um grande vilão no que diz respeito à sua remoção dos efluentes domésticos e industriais.

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho é apresentar uma abordagem geral sobre a problemática da remoção de nitrogênio de efluentes industriais e domésticos.

Para tanto, o presente trabalho apresenta uma breve revisão sobre o processo convencional de remoção de nitrogênio e uma revisão bibliográfica bem abrangente de processos mais modernos de tratamento, tais como os processos ANAMMOX e SHARON e do processo combinado SHARON-ANAMMOX. Além disso, uma comparação do processo convencional com as novas alternativas apresentadas é feita em termos econômicos, bem como sobre a utilização de enraizadas ou macrófitas aquáticas como alternativa de tratamento.

O processo ANAMMOX se apresenta como inovador, pois não há necessidade, diferentemente do processo convencional, de converter o amônio (NH_4^+) a nitrito (NO_2^-), o nitrito a nitrato (NO_3^-), o nitrato a nitrito novamente e, finalmente, o nitrito a nitrogênio gasoso. A eliminação do nitrogênio é realizada diretamente pela reação entre o NH_4^+ e o NO_2^- , numa proporção aproximada de 1:1, formando N_2 , necessitando-se apenas de uma nitrificação parcial prévia.

No processo SHARON, a ideia é realizar uma nitrificação parcial, com formação apenas de NO_2^- em uma proporção aproximada de 1:1 com o amônio. Devido às características dos dois processos, a proposta de utilizar o SHARON como pré-tratamento do ANAMMOX fez surgir a ideia do processo combinado SHARON-ANAMMOX.

A fim de que seja viável a aplicação do processo SHARON-ANAMMOX são analisadas as características microbiológicas e fisiológicas dos dois processos para se ter uma ideia da sua real viabilidade no tratamento de efluentes. Ainda, são descritos os reatores que podem ser utilizados e suas principais características.

Por fim, são apresentados resultados obtidos com o uso destas novas alternativas em estudos realizados e em tratamentos de efluentes em escala de laboratório e em plantas de larga escala. Os estudos em laboratório se concentraram no tratamento de chorume e possibilidade de operar um reator ANAMMOX em temperatura ambiente e os tratamentos em larga escala foram focados em digestão de lodo.

O presente trabalho apresenta ainda o resultado de duas visitas técnicas realizadas nas estações de tratamento de efluentes de duas indústrias (uma de soja e outra de tabaco). Um breve panorama das indústrias é apresentado, com foco no sistema de

tratamento de efluentes existente em cada uma delas e é discutida a problemática de ambas em relação à remoção do nitrogênio presente em seus efluentes.

2 Revisão Bibliográfica

O ciclo do nitrogênio, também chamado como “ciclo do azoto”, é um dos ciclos mais importantes nos ecossistemas do planeta. O nitrogênio é um elemento essencial para todo o tipo de vida, integrando moléculas complexas como ácidos nucleicos, aminoácidos e proteínas.

O nitrogênio global, em sua maior parte, existe sob a forma gasosa (N_2), não estando disponível prontamente na biota terrestre. O suprimento e o interciclo ambiental das formas disponíveis deste elemento são diretamente dependentes da decomposição biológica do nitrogênio integrante dos componentes presentes na biota. Aproximadamente 85% da fixação de nitrogênio na terra é de origem biológica (*Rhizobium*, *Azobacter* e *Cianobactérias*), uma pequena parcela ocorre quimicamente na atmosfera, via descargas elétricas (relâmpagos), outra parcela através de fertilização dos solos e uma última parcela por processos de queima de combustíveis fósseis. Os processos naturais de fixação são de grande importância, uma vez que possibilitam compostos nitrogenados assimiláveis aos seres vivos.

Em altas concentrações, os compostos nitrogenados, se liberados em corpos receptores naturais, podem ser extremamente nocivos para o meio ambiente.

Um dos principais problemas ambientais associado ao nitrogênio é a eutrofização de corpos hídricos. A eutrofização é um desequilíbrio causado pelo enriquecimento de micronutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, nos ecossistemas aquáticos, gerando um crescimento demasiado de certos tipos de plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, e de organismos que se alimentam destes tipos de algas. Este aumento de biomassa resulta no desequilíbrio do ecossistema aquático, podendo levar à morte muitos organismos da fauna aquática em decorrência da diminuição do oxigênio dissolvido no corpo natural.

Outro importante problema associado ao nitrogênio se refere à saúde pública; elevados teores de nitratos nas águas de abastecimento pode causar a metahemoglobinemia, doença conhecida como Síndrome do Bebê Azul, que resulta na morte prematura de recém-nascidos.

Assim, com a necessidade de um rigoroso controle sobre o lançamento de compostos nitrogenados ao meio ambiente, o Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), na resolução nº 128 de 2006, estabelece os padrões de lançamentos de efluentes líquidos nos corpos hídricos superficiais no RS. A Tabela 2.1 apresenta os padrões da legislação vigente para lançamentos de micronutrientes em função da vazão.

Tabela 2.1: Resolução CONSEMA 128/2006 para lançamentos de NTK e fósforo em efluentes.

Faixa de vazão (m ³ /d)	Nitrogênio Total Kjeldahl			Fósforo	
	Concentração (mg NTK/L)	Eficiência NTK(%)	Nitrogênio Amoniacal (mgNam./L)	Concentração (mg P/L)	Eficiência (%)
Q < 100	20	75	20	4	75
100 ≤ Q < 1000	20	75	20	3	75
1000 ≤ Q < 10000	15	75	20	2	75
10000 ≤ Q	10	75	20	1	75

Evidentemente que o estudo da degradação de materiais orgânicos de origens diversas continua sendo assunto de muita importância, mas a disponibilidade de sistemas de alta eficiência permitiu imaginar a evolução dos tratamentos de águas residuárias, pois, mesmo na ausência de grandes quantidades de materiais orgânicos, o efeito poluidor ainda se apresenta particularmente na presença de substâncias nitrogenadas, as quais, como se sabe, são abundantes e altamente necessárias aos microrganismos para a construção de suas macromoléculas, mas ao mesmo tempo, grandes vilãs no que diz respeito à sua remoção dos efluentes domésticos e industriais.

2.1 O Nitrogênio e Suas Diferentes Formas (Schmidell *et al.*, 2007).

O nitrogênio é um nutriente essencial para qualquer célula viva, pois faz parte das moléculas proteicas e ácidos nucleicos, observando-se que uma bactéria típica contém em torno de 12% de nitrogênio, em relação à massa de matéria seca. Na natureza este elemento se encontra mais frequentemente na forma de amônia (NH₃) ou amônio (NH₄⁺) – o equilíbrio representado pela reação $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$, nos valores de pH em torno da neutralidade, está deslocado para a esquerda, havendo predominância de NH₃ apenas para valores de pH superiores a 8,5 –, nitrato (NO₃⁻) ou gás N₂.

As substâncias orgânicas nitrogenadas podem ser degradadas por sistemas microbianos gerando NH₃, enquanto que o N₂ atmosférico pode ser convertido em NH₃ por bactérias fixadoras de nitrogênio. O nitrato pode ser convertido em N₂ para a eliminação na atmosfera ou em NH₃ para sua utilização na síntese de compostos necessários. A Figura 2.1 mostra as diversas conversões possíveis entre os compostos nitrogenados.

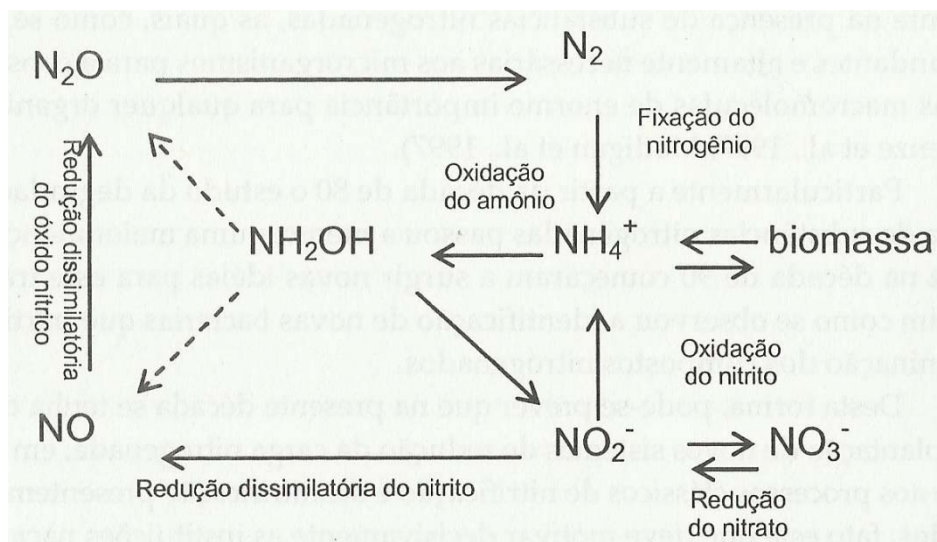


Figura 2.1: Conversões possíveis entre os compostos nitrogenados (Soares, 2001).

A eliminação do nitrogênio é hoje reconhecida como absolutamente necessária por uma série de razões. A presença de nitrogênio permite o crescimento exagerado de bactérias e algas nos locais de águas servidas, permitindo o prosseguimento do consumo de oxigênio, o que pode tornar essa água inadequada para o consumo humano e mesmo para a pesca. O NH_3 é altamente tóxico para os peixes.

2.2 O Processo Convencional de Eliminação de Nitrogênio

A forma mais convencional de eliminação do nitrogênio de uma água residuária é realizada em duas etapas distintas. Na primeira, realizada em condições de aerobiose (oxigênio como aceptor de elétrons), amônia passa a nitrato, designando-se esta etapa de **nitrificação**. Numa segunda etapa, designada por **desnitrificação**, realizada na ausência de oxigênio, ou na presença de baixas concentrações de oxigênio dissolvido, tendo-se o nitrato como substância que aceita elétrons, oriundos de um material orgânico (estas condições são designadas como anóxicas), o nitrato é reduzido a N_2 gasoso, tendo as substâncias gasosas óxido nítrico (NO) e óxido nitroso (N_2O) como possíveis intermediários, igualmente lançados na atmosfera, porém em quantidades normalmente muito baixas (Schmidell *et al.*, 2007).

A seguir, ambas as etapas são descritas com maiores detalhes.

2.2.1 Nitrificação

A nitrificação é entendida frequentemente como a etapa limitante da remoção de nitrogênio. Além disso, essa etapa é igualmente de vital importância para os novos processos de tratamento.

O processo de nitrificação é realizado pela ação de bactérias pertencentes a dois gêneros mais frequentes, o *Nitrosomonas*, responsável pela passagem da amônia a nitrito (NO_2^-); ou seja, bactérias oxidadoras de amônio (BOA; em inglês, AOB: ammonium-oxidizing bacteria), e o *Nitrobacter*, responsável pela conversão de nitrito a nitrato; bactérias oxidadoras de nitrito (BON; em inglês, NOB: nitrite-oxidizing bacteria). As etapas são descritas a seguir (Schmidell *et al.*, 2007). Outras publicações sugerem, além das já conhecidas *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, outros gêneros de bactérias envolvidas na

nitrificação: as nitrato-oxidantes *Nitrospira* e *Nitrosococcus* e a nitrito-oxidante *Nitrospira* (Teixeira, 2006).

Geração de Nitrito



Esta reação tem a hidroxilamina NH_2OH como composto intermediário e $\Delta G^{0'} = -287$ kJ/reação.

Geração de nitrato



$\Delta G^{0'} = -76$ kJ/reação.

Reação Global



Essas bactérias são autótrofas, ou seja, utilizam o CO_2 como fonte de carbono ou, ainda, quimiolitotróficas, pois oxidam compostos inorgânicos para a obtenção de energia, caracterizando-se por serem bactérias de crescimento muito lento (Schmidell *et al.*, 2007).

2.2.2 Desnitrificação

No que se refere ao processo de desnitrificação, pode-se dizer que é um processo de bastante interesse, pois o nitrato gerado na nitrificação é ainda possível de ser utilizado por microrganismos, razão pela qual deve ser retirado do sistema, passando-o para a forma de N_2 , o qual representa a forma mais estável de nitrogênio. Esta transformação tem como intermediários alguns compostos tóxicos, conforme indicado na Figura 2.1, motivo pelo qual deve ser realizada de forma criteriosa, a fim de evitar o excesso destes compostos (Schmidell *et al.*, 2007).

A conversão do nitrato em nitrogênio gasoso é realizada por vários gêneros de bactérias: *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas* e *Spirillum* (Teixeira, 2006). Estas bactérias são heterótrofas, utilizam o nitrato como receptor de elétrons, necessitando de algum material orgânico para operar como doador de elétrons, em condições anóxicas, ou seja, na ausência de oxigênio. O enriquecimento e isolamento dessas bactérias são possíveis pela utilização de meios sintéticos, contendo nitrato de potássio e alguma substância orgânica como o etanol, o metanol, o acetato, o succinato e o benzoato (Schmidell *et al.*, 2007).

As reações para a obtenção de energia utilizando metanol como fonte de carbono são demonstradas nas Equações 2.4 (primeira etapa) e 2.5 (segunda etapa). A reação global é expressa pela Equação 2.6 (Teixeira, 2006).





2.2.3 Limitações do Processo Convencional de Eliminação de Nitrogênio

A utilização de processos convencionais de nitrificação/desnitrificação se torna limitada quando se deseja tratar efluentes contendo altas concentrações de nitrogênio e baixa DBO (baixa relação DBO/nitrogênio). Os principais fatores limitantes, neste caso, estão na dificuldade de transferência de altas quantidades de oxigênio necessárias à nitrificação, bem como na necessidade de grande quantidade de matéria orgânica biodegradável na etapa de desnitrificação (Souza, 2011).

Na nitrificação, as bactérias *Nitrosomonas* obtém mais energia por mol de nitrogênio oxidado comparado com as *Nitrobacter*: 287 kJ/mol de amônia por 76kJ/mol de nitrito, respectivamente. Considerando a produção de novas células proporcional à energia liberada, pode-se concluir que haverá uma maior quantidade de *Nitrosomonas* formadas do que de *Nitrobacter* (Souza, 2011).

O baixo crescimento celular característico de bactérias autotróficas na nitrificação se dá pelo fato de que a incorporação do carbono inorgânico demanda uma grande quantidade de energia, enquanto o processo de oxidação do amônio e do nitrito gera uma quantidade pequena de energia, o que resulta num saldo energético bastante pequeno destas bactérias. Isto se reflete num baixo coeficiente de conversão de substrato em células (Souza, 2011).

Conforme mencionado no último parágrafo do tópico 2.2.1, as bactérias autótrofas, por oxidarem compostos inorgânicos para obtenção de energia, caracterizam-se por serem bactérias de crescimento muito lento, o que obviamente traz consequências no que se refere às velocidades de transformação (Schmidell *et al.*, 2007).

Ainda sobre limitações do processo convencional, o pH tem importante relevância. Na etapa de geração de nitrito na nitrificação, há formação de H^+ e conseqüente aumento da acidez do meio, o que pode limitar a velocidade do processo (Schmidell *et al.*, 2007). Já na desnitrificação, há formação de OH^- e aumento da alcalinidade do meio, o que pode inibir o crescimento biológico (Teixeira, 2006).

Por fim, e não menos importante, os organismos são sensíveis a variações na temperatura do meio. Ela afeta as velocidades de remoção do nitrato e o crescimento microbiano (Teixeira, 2006).

2.3 Novas alternativas de tratamento – O Processo ANAMMOX

O processo de nitrificação/desnitrificação se apresenta caro devido aos custos elevados com aeração e nutrientes, que são necessários para o crescimento bacteriano na etapa de desnitrificação. A energia consumida na aeração, que é necessária na etapa de nitrificação, pode ser maior que 80% do consumo total de energia (Nozhevnikova *et al.*, 2011).

Segundo Nozhevnikova *et al.* (2011), a tecnologia de nitrificação/desnitrificação é usada para o tratamento de efluentes que contém tanto um conteúdo orgânico considerável como uma quantidade pequena de nitrogênio. Ainda, o processo de desnitrificação é utilizado para efluentes urbanos em que a relação inicial $\text{DBO}_5/\text{nitrogênio}$ não é menor que 6.

Nos efluentes gerados por grande parte das indústrias há grandes quantidades de nitrogênio. Exemplos são a indústria alimentícia, os aterros sanitários (que contribuem com o chorume), e locais onde há criação de animais, onde há grande geração de esgoto, entre outros. Além de uma grande quantidade de nitrogênio, os efluentes se caracterizam por ter baixo conteúdo orgânico. Para esse caso, o processo de nitrificação e desnitrificação não é rentável (Nozhevnikova *et al.*, 2011).

Cálculos termodinâmicos, realizados no fim do século XX, mostraram que o amônio pode servir como um doador de elétrons para a redução do nitrato ou nitrito em condições anaeróbicas. Uma comparação do rendimento de energia entre o processo de nitrificação/desnitrificação e o processo de oxidação anaeróbia de amônio confirmou que o último é mais favorável energeticamente. Depois de ter sido previsto teoricamente, isso foi confirmado experimentalmente nos anos 90. Foi descoberto pela primeira vez num reator piloto anaeróbio desnitrificante que tratava a água residuária da indústria de fermento. O processo foi chamado de ANAMMOX (ANerobic AMMonium OXidation). Nele, amônio é oxidado pelo nitrito e nitrogênio gasoso é formado, conforme a equação 2.7 (Nozhevnikova *et al.*, 2011):



2.3.1 Características das Bactérias Responsáveis Pelo Processo ANAMMOX

As bactérias responsáveis pelo processo ANAMMOX pertencem ao grupo das *Planctomyces*. A primeira delas identificada, obtida na forma quase purificada, foi designada *Brocadia anammoxidans* (Schmidell *et al.*, 2007). *Planctomyces* são caracterizadas por possuírem uma taxa de crescimento bastante lenta. O período de reprodução dos organismos de crescimento rápido leva de 11 a 13 dias. Essa é a razão do porquê de todas as tentativas de isolar uma cultura pura não terem sucesso. A primeira cultura com alta pureza foi obtida em 2003 utilizando centrifugação. A cultura continha 99,7% de células de *Brocadia anammoxidans*. Até agora foram descobertas 9 espécies de bactérias, a denominação e detalhamento se encontram na Tabela 2.2 a seguir (Nozhevnikova *et al.*, 2011):

Tabela 2.2: Candidatas a nova espécie de bactéria responsável pelo ANAMMOX.

Gênero	Espécie	Local do isolamento
<i>Brocadia</i>	<i>Brocadia anammoxidans</i>	Lodo ativado de um reator anaeróbico
	<i>Brocadia julgida</i>	idem
<i>Kuenemia</i>	<i>Kuenemia stuttgartiensis</i>	idem
<i>Scalindua</i>	<i>Scalindua brodae</i>	Banco de areia (ou de rochas) marinho na Namíbia, lodo ativado de um reator anaeróbico
	<i>Scalindua wagneri</i>	Lodo ativado de um reator anaeróbico
	<i>Scalindua sorokinii</i>	Zona anaeróbica do Mar Negro
	<i>Scalindua arabica</i>	Sedimentos marinhos
<i>Jettenia</i>	<i>Jettenia asiatica</i>	Lodo ativado de um reator anaeróbico
<i>Anammoxoglobus</i>	<i>Anammoxoglobus propionicus</i>	idem

Foi constatado que as *Planctomyces* estão amplamente distribuídas pelo mundo em diferentes ecossistemas naturais e artificiais. Elas já foram encontradas em vários habitats

como nos ecossistemas marinhos, lagoas altamente salgadas, lagoas alcalinas, pântanos ácidos, rios e lagoas de água doce e água salobra, solo, esterco bovino e lodo do tratamento de água de plantas industriais (Nozhevnikova *et al.*, 2011). A respeito de lodos de tratamento de águas residuárias, onde os interesses para a aplicação do processo estão sendo concentrados, foi identificada a existência de microrganismos provenientes das mais diversas origens, desde lodo para o tratamento de efluentes de mina de carvão, esgotos domésticos, dejetos de animais, até efluentes de frigoríficos (Schmidell *et al.*, 2007).

Apesar dos microrganismos responsáveis pelo ANAMMOX estarem distribuídos por diversas partes do globo, a dificuldade no isolamento destes microrganismos, bem como a sua lenta velocidade de crescimento (apesar da reação envolvida ser energeticamente tão favorável quanto a das oxidadoras de amônio), ainda causam dúvidas a respeito da existência de um único microrganismo responsável pelo ANAMMOX (Schmidell *et al.*, 2007).

A figura a seguir esquematiza a estrutura de uma bactéria que realiza ANAMMOX. A explicação detalhada da estrutura será suprimida, pois não é de relevância para o assunto.

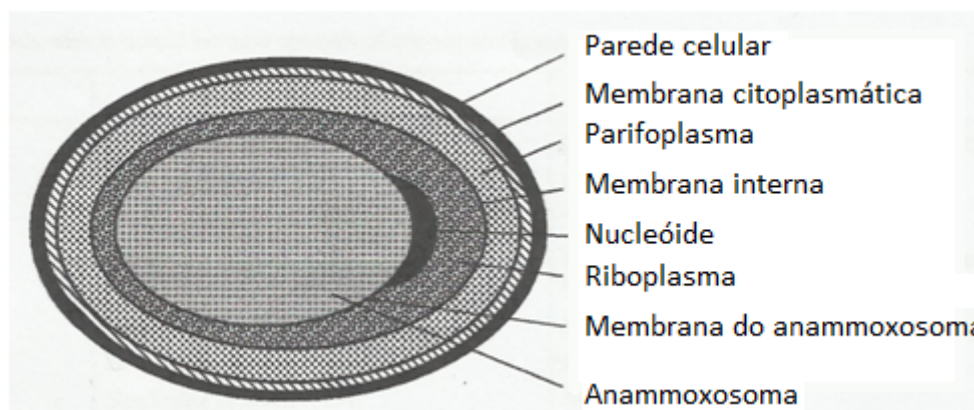
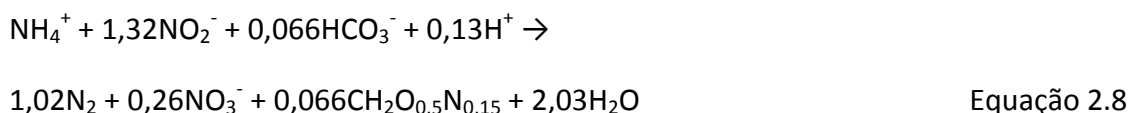


Figura 2.2: Representação esquemática de uma bactéria responsável pelo ANAMMOX (Nozhevnikova *et al.*, 2011).

Segundo Nozhevnikova *et al.* (2011), essas bactérias são anaeróbicas quimiolitotróficas, recebendo energia advinda da oxidação do amônio e utilizando dióxido de carbono como fonte de carbono para o metabolismo. A equação descrevendo as reações catabólicas e anabólicas é a equação 2.8 a seguir:



As bactérias não consomem o amônio e o nitrito na proporção 1:1 como é o esperado para o seu catabolismo, mas sim em uma proporção 1:1,32. O excesso de nitrogênio (10%) é oxidado anaerobicamente a nitrato.

Ainda segundo Nozhevnikova *et al.* (2011), foi constatado que as bactérias podem utilizar substratos orgânicos como, por exemplo, formiato, acetato e propionato, através da oxidação deles, resultando no CO_2 . Um exemplo delas é a *Anammoxoglobus propionicus*, capaz de se reproduzir em um meio que contém propionato. Ainda, algumas

bactérias são capazes de produzir nitrito do nitrato em presença de outras fontes de carbono, ou seja, as bactérias responsáveis pelo ANAMMOX não são estritamente quimiolitotróficas.

Quanto aos aspectos fisiológicos de crescimento, a temperatura e o pH tem importante papel. A temperatura deve estar entre -2°C e 80°C . A temperatura ótima para o crescimento bacteriano varia em função do local e/ou ecossistema. Por exemplo, para bactérias isoladas de lodo de esgotos a faixa está entre 30 e 35°C . Já para sedimentos marinhos situados na Groelândia, onde as temperaturas muitas vezes são negativas, a temperatura ótima não ultrapassa os 12°C . As bactérias crescem em um pH entre $7,5$ e $8,0$ com um pH ótimo entre $6,7$ e $9,1$. Crescimento ativo já foi observado no pH de $8,5$; entretanto, depois de um aumento do pH para 9 , havia apenas 20% da atividade observada no pH igual a 8 (Nozhevnikova *et al.*, 2011).

A descoberta do processo ANAMMOX sugere que o nitrogênio entra na atmosfera como resultado da atividade bacteriana responsável por tal processo. Globalmente, a formação e a remoção do nitrogênio gasoso ocorrem nos oceanos do mundo inteiro. Acredita-se que entre 30 e 70% do nitrogênio gasoso no ciclo do nitrogênio é formado pelo processo ANAMMOX. Ainda, foi constatado que de 19 a 35% do total de nitrogênio removido dos litorais é removido por tal processo, enquanto que a contribuição das regiões mais profundas dos oceanos é de 13 a 51% do nitrogênio atmosférico. Na Figura 2.3, o ciclo biológico do nitrogênio é ilustrado (Nozhevnikova *et al.*, 2011).

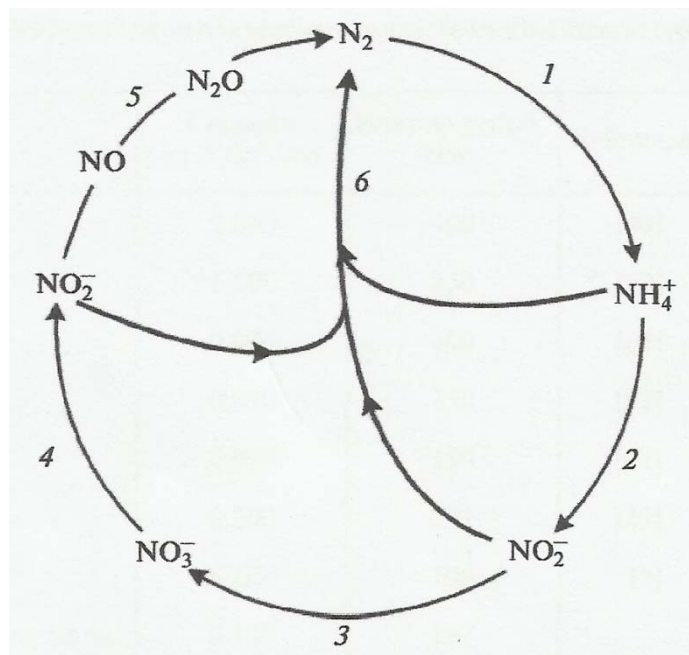


Figura 2.3: Ciclo microbiológico do nitrogênio. (1) fixação do gás nitrogênio (bactérias fixadoras de nitrogênio), (2) nitrificação (BOA, bactérias oxidadoras de amônio), (3) nitrificação (BON, bactérias oxidadoras de nitrito), (4) desnitrificação (bactérias redutoras de nitrato), (5) desnitrificação (bactérias redutoras de nitrito) e (6) ANAMMOX (bactérias ANNAMMOX) (Nozhevnikova *et al.*, 2011).

2.3.2 Aplicação do Processo ANAMMOX em Biotecnologia

A aplicação do processo ANAMMOX para o tratamento de esgotos urbanos municipais, chorume de aterros e efluentes de indústrias alimentícias permitiu a exclusão

da etapa de desnitrificação e ainda reduziu substancialmente os custos com a nitrificação aeróbica. Uma redução de 25% nos custos foi alcançada graças a não necessidade de completa nitrificação. Por não necessitar a adição de conteúdo orgânico, os custos são reduzidos em 40%. A emissão de dióxido de carbono tem uma queda de 20%. Para uma performance satisfatória do processo, o efluente deve conter pequeno conteúdo orgânico e elevada concentração de amônio. Outro requerimento necessário é a acumulação de um número suficientemente grande de bactérias de crescimento lento, que só é conseguido através de condições adequadas. Além disso, devido à natureza anaeróbica do processo, deve haver uma concentração muito baixa ou nula de oxigênio no reator (Nozhevnikova *et al.*, 2011).

A fim de iniciar o processo ANAMMOX, é importante criar uma grande população de bactérias em um reator. Segundo Nozhevnikova *et al.* (2011), o lodo proveniente de um reator de nitrificação, onde as bactérias responsáveis pelo ANAMMOX foram acumuladas, foi utilizado como inóculo, reduzindo a etapa inicial para 105 dias e permitindo uma taxa de remoção de nitrogênio de 2.09 kgN/m³/dia (Tabela 2.3). Se o lodo advindo de um decantador de desnitrificação fosse utilizado, o período de *start-up* do reator seria de 100 a 390 dias de acordo com estudos realizados, enquanto que a taxa de remoção seria de 0,61 a 6,2 kgN/m³/dia respectivamente. Quanto maior o tempo para começar a operar o reator, maior é o acúmulo de bactérias, o que leva a uma produtividade 10 vezes maior do reator (Nozhevnikova *et al.*, 2011).

Outro exemplo é a inoculação do lodo originário do fundo do Rio Moscow, coletado nas proximidades dos pontos de descarga de água residuária tratada. A acumulação de biomassa foi feita durante um ano. Quando o lodo foi transferido do decantador para o reator ANAMMOX, levou-se 137 dias para alcançar um regime em que a eficiência de remoção de nitrogênio era de 91 a 99%. O primeiro reator ANAMMOX de grande escala para tratamento de efluentes industriais, localizado em Rotterdam (Holanda), utilizou bactérias de um lodo enriquecido proveniente de um reator de nitrificação. A taxa inicial de remoção do processo foi bastante lenta; foram necessários 3,5 anos para se chegar a uma taxa de remoção de nitrogênio de 10 kgN/m³/dia (Nozhevnikova *et al.*, 2011).

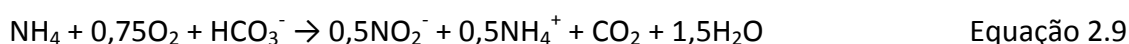
Tabela 2.3: Reatores ANAMMOX de laboratório inoculados com diferentes tipos de lodo.

Inóculo	Capacidade, kgN/m ³ /dia	Período de <i>start-up</i> , dias
Lodo de nitrificação	2,1	105
Lodo de nitrificação + lodo de um reator UASB*	1,8	250
Lodo de desnitrificação	0,61	100
Lodo de um tanque de metano	0,1	150
Lodo de um reator UASB*	0,1	150
Lodo de desnitrificação	6,2	392
Lodo de rio	-	290
Lodo de rio enriquecido com bactérias ANAMMOX em um reator de acumulação	0,14	137

* UASB, Reator anaeróbico com manta de lodo e fluxo ascendente.

2.4 Novas Alternativas de Tratamento – O Processo SHARON

O processo SHARON (*Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite*) consiste em um sistema de nitrificação parcial que tem como objetivo oxidar metade do amônio afluente a nitrito. Ele foi desenvolvido nos anos 90, na Universidade Delft de Tecnologia, Holanda. Como essa nitrificação parcial é limitada pelo nitrito, diferente da nitrificação convencional em que o processo é limitado pelo nitrato, 25% de energia gasta com aeração é economizada, 30% de lodo é reduzido e 20% menos CO₂ é emitido. A estequiometria do processo é mostrada na equação 2.9, a seguir. Este processo pode ser aplicado para tratamento de chorume, por exemplo. Nele, o amônio é oxidado a nitrito em condições aeróbicas por bactérias oxidadoras de amônio (BOA), tornando o meio ácido, mas que pode ser neutralizado pela presença de bicarbonato no chorume. Para nitrificação parcial, uma proporção de 1:1 entre o amônio e o bicarbonato é utilizada a fim de produzir uma conversão de 50% de amônio para nitrito (Sri Shalini e Joseph, 2012).



2.4.1 Bioquímica das Bactérias Aeróbicas Oxidadoras de Amônio no Processo SHARON

A bioquímica por trás das BOAs no processo Sharon podem ser descritas em duas etapas. A primeira etapa é a oxidação do amônio a hidroxilamina (composto intermediário) e a segunda etapa é a oxidação da hidroxilamina (NH₂OH) a nitrito, conforme já mencionado no 2º parágrafo do tópico 2.2.1 (Sri Shalini e Joseph, 2012).

Segundo Sri Shalini e Joseph (2012), as *Nitrosomonas europaea* e as *Nitrosomonas eutropha* são BOAs dominantes; *Nitrosolobus*, *Nitrosopira* e *Nitrosovibrio* também são utilizadas para oxidar amônio a nitrito. Os parâmetros fisiológicos das BOAs são apresentados na Tabela 2.4, a seguir. No processo SHARON, as competidoras são as bactérias oxidadoras de nitrito (BON) que acabam inibindo a acumulação de nitrito. Os parâmetros operacionais mais importantes são o pH, a temperatura, a velocidade específica de crescimento das bactérias, a vazão específica de alimentação e o oxigênio dissolvido (OD).

Tabela 2.4: Parâmetros fisiológicos das BOAs.

Parâmetro	Valores
Tempo de duplicação	17,5 horas
Taxa de crescimento	0,04/h
Constantes de afinidade	NH ₄ ⁺ : 5-2600 ppm molar e O ₂ : 10-50 ppm molar

O pH ótimo para a nitrificação é em torno de 7 a 8, enquanto que para as BOAs (*Nitrosomonas*) o valor é de 7,9 a 8,2 e para as BONs (*Nitrobacter*) é de 7,2 a 7,6. Uma faixa de pH entre 8 e 8,5 e uma temperatura de 30°C favorecem uma alta velocidade específica de crescimento bacteriano, assim a taxa de produção de biomassa pode lidar com a perda de biomassa no efluente e não é necessário retenção de lodo, reduzindo custos com investimento e demanda de espaço (Sri Shalini e Joseph, 2012).

Vários autores observaram que as BONs apresentam atividade preponderante a temperaturas relativamente baixas, ou seja, entre 10 e 20°C, nas quais não ocorre maior acúmulo de nitrito. Por outro lado, para temperaturas mais elevadas, ou seja, acima de

25°C, as BOAs são mais ativas, o que propicia o mencionado acúmulo (Schmidell *et al.*, 2007).

De fato, Verstraete e Philips (1998), apresentam dados que permitem concluir que as *Nitrosomonas* são mais ativas do que as *Nitrobacter*, ao se comparar as velocidades específicas máximas de crescimento, em termos dos máximos valores das vazões específicas de alimentação, em teste de lavagem de células em reator contínuo sem reciclo de células, para temperaturas superiores a 25°C (Schmidell *et al.*, 2007).

A Figura 2.4 apresenta esses dados, podendo-se ver que, para temperaturas acima de 25°C, realmente as *Nitrosomonas* tem velocidade de crescimento maiores, o que permite visualizar uma maior possibilidade de acúmulo de nitrito do que nas temperaturas mais baixas (Schmidell *et al.*, 2007).

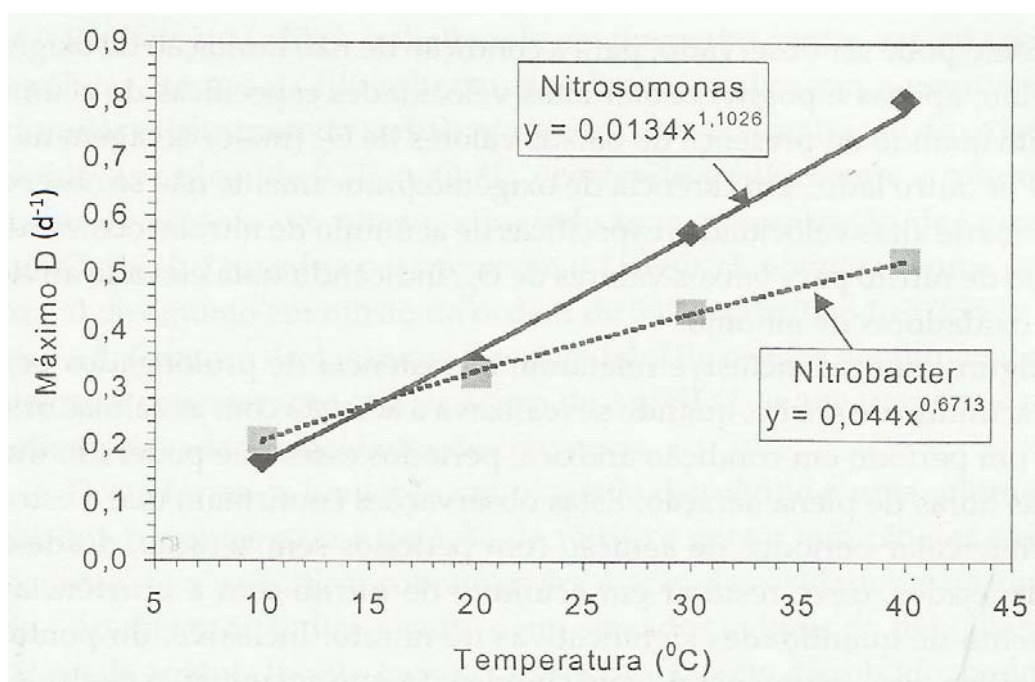


Figura 2.4: Valores máximos da vazão específica de alimentação (D , em d^{-1}), em reator contínuo submetido à lavagem de células (Verstraete e Philips, 1998).

Pode-se inclusive concluir que, nas temperaturas mais elevadas, se pode selecionar as BOAs através da lavagem de células em processo contínuo submetido a vazões específicas de alimentação maiores do que a velocidade específica de crescimento das BONS (Schmidell *et al.*, 2007).

A concentração de oxigênio dissolvido (OD) é outro fator importante no controle do processo SHARON, baseado nas diferentes afinidades das BOAs e das BONS. A constante de saturação de oxigênio (K_{O_2}) das BOAs (0,3 mg/L) é mais baixa que a das BONS (1,1 mg/L), o que significa que as BOAs tem vantagem em ambientes com limitação de oxigênio e/ou que as BONS são mais sensíveis a baixas concentrações de oxigênio dissolvido no meio (Sri Shalini e Joseph, 2012).

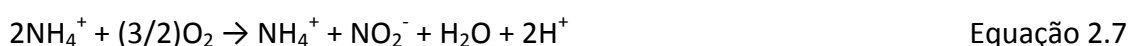
Por fim, o bicarbonato é a chave para controlar a conversão de amônio a nitrito. A oxidação mencionada é um processo acidificante (pois gera H^+) que pode ser neutralizado pelo bicarbonato presente no efluente rico em amônio como o chorume. Na nitrificação, a oxidação de amônio a nitrito requer 2 mols de bicarbonato para cada mol de amônio. Se

a razão bicarbonato/amônio for controlada, é possível controlar a concentração de nitrito no efluente. Conforme mencionado no final do parágrafo do tópico 2.4, para nitrificação parcial, 1 mol de bicarbonato é requerido para cada mol de amônio. Com isso, uma razão molar de 1:1 entre o bicarbonato e o amônio produz uma conversão de aproximadamente 50% de amônio para nitrito e o restante permanece como amônio. Ainda, uma razão de 1:1 entre o amônio e o nitrito poderia ser utilizada como uma etapa de pré-tratamento para um tratamento com o processo ANAMMOX (Sri Shalini e Joseph, 2012).

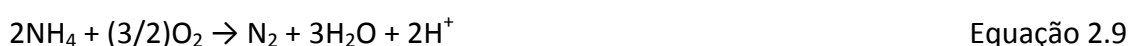
2.5 Combinação do Processo SHARON e do Processo ANAMMOX – O Processo SHARON-ANAMMOX

As discussões dos tópicos anteriores e, principalmente, a colocação da última frase do parágrafo anterior permitem a reflexão a respeito da junção dos processos SHARON e ANAMMOX, em termos da possível proposta de uma nova tecnologia. De fato, poder-se-ia imaginar um primeiro reator operando em condição de aerobiose, com apenas a ação das Nitrosomonas, com a finalidade de gerar nitrito (parte aeróbica do processo SHARON), não havendo a necessidade de uma completa conversão do NH_4^+ em NO_2^- , podendo-se estimar uma conversão de apenas 50%, aproximadamente. O efluente deste reator, contendo NH_4^+ e NO_2^- , seria introduzido no ANAMMOX, a fim de completar a degradação pretendida (Schmidell *et al.*, 2007). As equações abaixo ilustram o que foi mencionado acima (Nozhevnikova *et al.*, 2011).

Nitrificação parcial (50%), SHARON



ANAMMOX



Um esquema básico do processo SHARON + ANAMMOX foi apresentado por Dongen *et al.* (2001) e reproduzido na Figura 2.5.

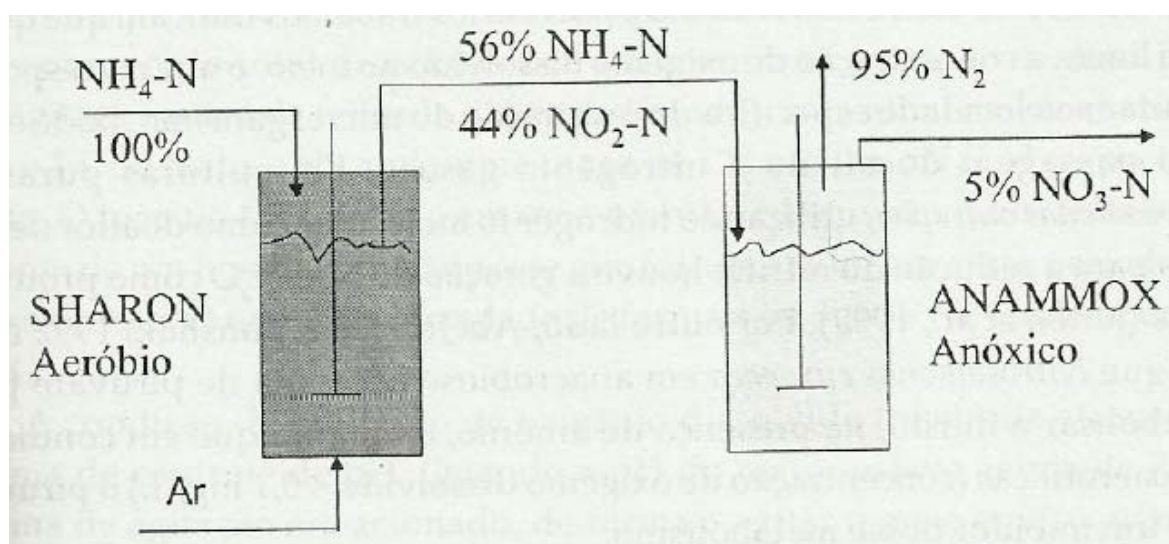


Figura 2.5: Esquema básico do processo SHARON + ANAMMOX (Dongen *et al.*, 2001).

2.5.1 Comparativo Entre o Processo Convencional de Nitrificação/Desnitrificação e o Processo SHARON-ANAMMOX

Segundo Sri Shalini e Joseph (2012), no processo combinado, a redução de oxigênio requerido é de 60%, a utilização de fonte de carbono externa é reduzida em 100% e a produção de lodo, bem como a emissão de N₂O (poluente atmosférico), também são reduzidas.

Os autores Henze *et al.*, (2008) compararam o processo convencional e o processo combinado em termos de vários parâmetros. Os valores são apresentados na Tabela 2.5 a seguir:

Tabela 2.5: Quadro comparativo entre o Processo Convencional e Processo SHARON-ANAMMOX.

Parâmetro	Processo Convencional	Processo SHARON-ANAMMOX
Consumo de energia (kWh/kg N)	2,8	1,0
Metanol (kg/kg N)	3,0	0,0
Produção de lodo (kg/kg N)	1,0	0,1-0,5
Custos Operacionais (Euro/kg N)	3,0-5,0	1,0-2,0

2.6 Uma Alternativa Promissora – A Utilização de Enraizadas no Tratamento de Efluentes Industriais (Naime e Garcia, 2005).

As enraizadas vêm sendo bastante utilizadas no pós-tratamento de efluentes industriais como complementação dos tratamentos iniciais devido ao seu baixo custo e alta eficiência na remoção de Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), nitrogênio, fósforo e coliformes fecais, que são utilizados como nutrientes, sendo absorvidos pelas raízes das macrófitas; são também utilizadas pelos fungos e bactérias do biofilme aderido ao substrato. Os substratos que podem ser utilizados são areia, brita, cascalho, solo, cinzas de caldeiras, palha de cereais ou misturas variáveis destes componentes.

Estes sistemas são longevos, um exemplo é um sistema introduzido na Suíça há 120 anos, considerado o mais antigo, funcionando sem interrupções. As vantagens são o baixo custo, a fácil operação e a alta eficiência das enraizadas na remoção de nitrogênio, fósforo e sólidos suspensos; pode-se citar como desvantagens a necessidade de áreas para implantação de lagoas e a necessidade de substratos não suscetíveis a entupimentos.

O Brasil tem uma carência enorme em saneamento básico e grande potencial de produção agroindustrial. O país apresenta vantagens na utilização destas tecnologias, pois tem excelentes condições climáticas e ambiente favorável para a utilização de enraizadas, mas lembrando sempre que a eficiência que todos os sistemas podem proporcionar depende diretamente do dimensionamento, execução e monitoramento do sistema.

As enraizadas podem ser definidas como sistemas construídos para utilizar plantas aquáticas fixadas em substratos (areia, solo ou cascalho), de forma natural e sob condições ambientais adequadas, estimulando a formação de microrganismos com a finalidade de tratar efluentes por meios biológicos, químicos e físicos.

2.6.1 Classificação

➤ Enraizadas Naturais

Ocorrem em áreas de solos hidromórficos, permanentemente saturados ou inundados por águas superficiais e subterrâneas, onde vegetam várias espécies de plantas que são diretamente dependentes da hidrologia, do meio que as suporta e dos nutrientes característicos da região onde se encontram.

➤ Enraizadas Construídas (*Constructed Wetlands/Alagados Artificiais*)

As enraizadas construídas são também conhecidas como “constructed wetlands” ou alagados artificiais. Podem ser considerados filtros biológicos nos quais os microrganismos (aeróbios e anaeróbios) e as macrófitas aquáticas são os principais responsáveis pela purificação da água. Estes alagados foram desenvolvidos para efetuarem o tratamento de efluentes domésticos e industriais, visando a decomposição da matéria orgânica e à remoção/transformação de nitrogênio e fósforo (Henry-Silva e Camargo, 2007).

Nos alagados artificiais, o formato, as características hidráulicas e as espécies vegetais visam imitar os processos que ocorrem em um alagado natural. Entretanto, nos alagados naturais a complexidade é extremamente alta, sendo estruturalmente e funcionalmente dominados por uma ampla variedade de microrganismos, especialmente bactérias e fungos, e por macrófitas aquáticas de diferentes grupos ecológicos, além de colonizados por uma ampla diversidade de animais vertebrados e invertebrados. Os alagados artificiais podem ser classificados de acordo com o grupo ecológico da macrófita aquática predominante (Figura 2.6), sendo que as espécies mais utilizadas são as flutuantes, emersas e submersas. Alguns aspectos devem ser observados em relação a estes vegetais, tais como: adaptabilidade ao clima local, alta taxa fotossintética, alta capacidade de transporte de oxigênio, capacidade de assimilação de poluentes e resistência a pragas e doenças (Henry-Silva e Camargo, 2007).

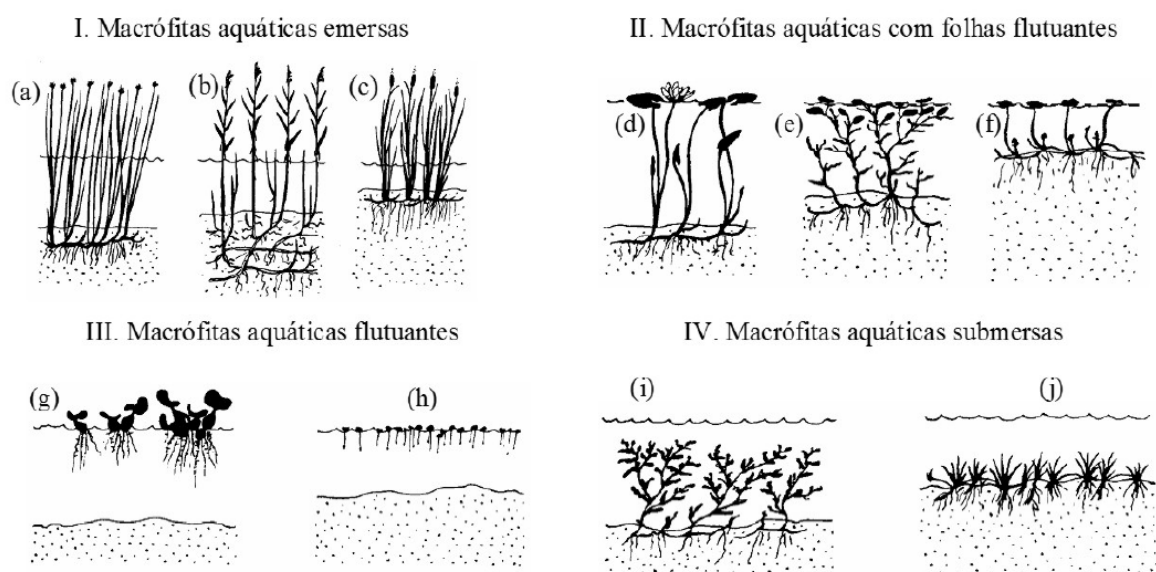


Figura 2.6: Tipos ecológicos de macrófitas aquáticas utilizadas em alagados artificiais. (a) *Scirpus lacustris*, (b) *Phragmites australis*, (c) *Typha latifolia*, (d) *Nymphaea alba*, (e)

Potamogeton gramineus, (f) *Hydrocotyle vulgaris*, (g) *Eichhornia crassipes*, (h) *Lemna minor*, (i) *Potamogeton crispus* e (j) *Littorella uniflora* (Brix e Schierup, 1989).

O sistema de fluxo subsuperficial é o mais utilizado para tratamento de efluentes. Essencialmente, são filtros lentos horizontais preenchidos com substratos (brita, areia, palha de arroz e saibro), que servem como meio de suporte para o desenvolvimento das macrófitas. A água a ser tratada escoar por gravidade, horizontalmente ou verticalmente, através do substrato do leito, o que evita a proliferação de insetos e produção de mau cheiro, permitindo a sua localização próxima a pessoas ou animais. O fundo do leito possui uma pequena inclinação, em geral 1%. A Figura 2.7 apresenta o esquema de enraizadas com fluxo subsuperficial.

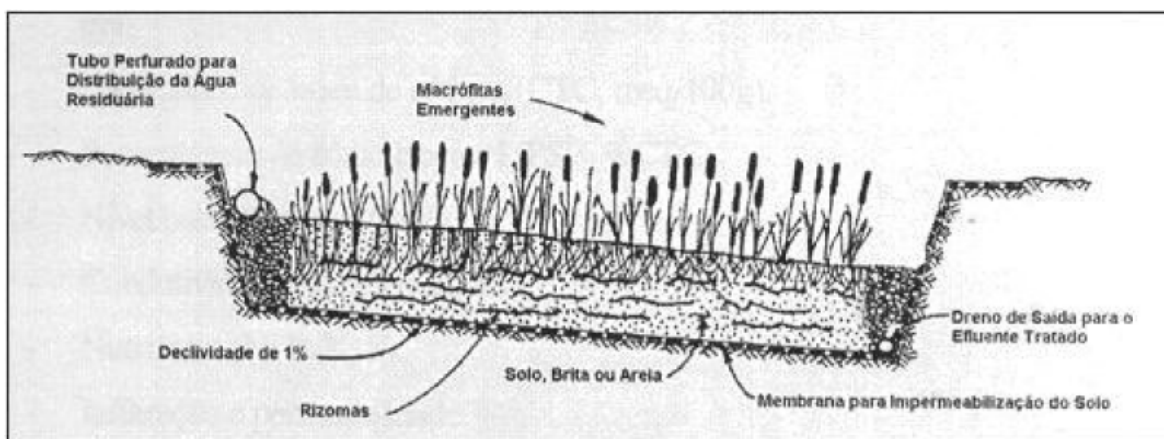


Figura 2.7: Enraizadas construídas com fluxo subsuperficial (Valentim, 1999).

2.6.2 Mecanismo de Remoção de Nitrogênio

Nas enraizadas podem ser observadas três zonas distintas. Na rizosfera, ao redor das raízes e dos rizomas das plantas é formada uma zona aeróbia. Nesta zona existe uma intensa vida microbiológica. Esta é favorecida pela capacidade de transporte do oxigênio atmosférico pelas plantas emergentes (folhas, caules e hastes) até a zona de raízes, onde ocorre a oxidação da matéria orgânica pelas bactérias heterotróficas e a oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito e a nitrato pelas bactérias autotróficas, com a volatilização da amônia. A remoção de nitrogênio do efluente oscila entre 16 e 75%.

Na zona anóxica, ocorre a transformação do nitrato em nitrito e, posteriormente, em nitrogênio gasoso, pelas bactérias heterotróficas, com a oxidação da matéria orgânica, utilizando o nitrato como receptor de elétrons.

Por fim, na zona anaeróbica, os índices de remoção de carga orgânica são alcançados devido à alta capacidade de decomposição das bactérias anaeróbicas. A Figura 2.8 a seguir destaca essas três zonas.

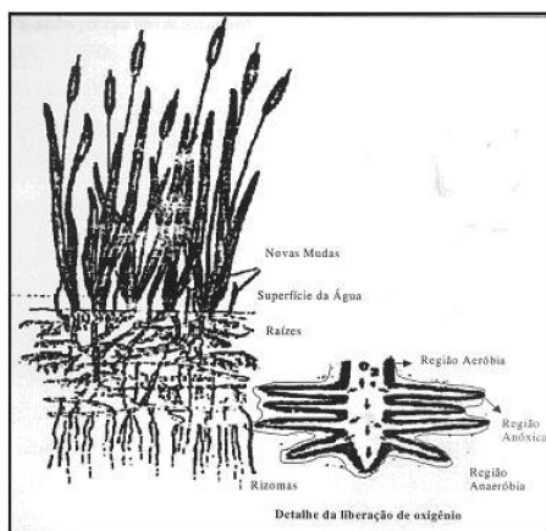


Figura 2.8: Transferência de oxigênio para o substrato pela ação de macrófitas aquáticas (Valentim, 1999).

2.6.3 Aplicações, Conceitos e Usos

A Tabela 2.6 traz um quadro resumo sobre a utilização de enraizadas.

Tabela 2.6: Resumo de aplicações, conceitos e usos das enraizadas em tratamentos de efluentes agroindustriais (Naime e Garcia, 2005).

Aplicações	Conceitos e Usos
Tratamento primário e secundário de águas residuárias	Promove completo tratamento de água com remoção de nutrientes. Indicado em pequenas comunidades. Tratamento de dejetos de confinamento (gado leiteiro, suinocultura e gado de corte)
Polimento terciário do efluente	Tempo de detenção elevado, principalmente na remoção de fósforo. Usado em indústrias de processamento de alimentos e abatedouros.
Desinfecção	Determina as condições de remoção de microorganismos patogênicos da água.
Manejo do escoamento superficial, rural e urbano	Identificação de estratégias e locais adequados para esta finalidade. Utilização em microbacias.
Manejo de materiais tóxicos	Modelagem de processos em que metais e organismos possam ser imobilizados e transformados.
Manejo do lodo	Absorção de metais pesados e auxílio na secagem de lodo de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs).
Produção de biomassa	Identificação e desenvolvimento de produtos para usos.
Águas subterrâneas	Ação para controlar a recarga e descontaminar aquíferos.
Pré-tratamento e limpeza da água para reutilização	Determinação de níveis apropriados de qualidade para reutilização em indústrias, processamento de alimentos e confinamentos (gado e suinocultura).

3 Configuração de Reatores para os Processos de Remoção de Nitrogênio

3.1 Principais Configurações de Reatores para o Processo ANAMMOX

A fim de otimizar as condições para o acúmulo e confinamento da biomassa responsável pelo ANAMMOX no reator, diferentes tipos de reatores já foram testados.

3.1.1 Reator Batelada Sequencial (*Sequential Batch Reactor, SBR*)

Em laboratório e em planta piloto, foi mostrado que um Reator Batelada Sequencial fornece boas condições. É uma instalação que consiste em dois ou mais tanques com uma entrada única. Enquanto efluente é decantado em um tanque, efluente é direcionado e aerado em outro tanque. Há um bioseletor e uma entrada com um número grande de paredes e partições que direcionam o fluxo de entrada em todas as direções. Isso permite uma mistura do fluxo de efluente que entra bem como o retorno do lodo ativado. Num reator SBR, uma alta taxa de crescimento bacteriano é alcançada, e os substratos, biomassa e produtos são distribuídos homogeneamente. Ele previne o acúmulo local de nitrito, que inibe o processo, e permite a manutenção de concentração baixa de oxigênio no meio devido à atividade dos organismos heterotróficos, que consomem o oxigênio da água residuária.

Geralmente, levam-se meses para o processo alcançar altas taxas de remoção de nitrogênio. Por exemplo, uma taxa de remoção de 1 kgN/m³/dia só seria alcançada depois de 136 dias de operação.

3.1.2 Reator “Gas-lifting”

Nesse tipo de reator, a eficiência de remoção de nitrito chega a 99%. Gás inerte é alimentado por baixo do tanque. Ele eleva a biomassa e o efluente fornecido, distribuindo o lodo ativado e o fluxo de efluente que entra por todo o volume do reator. Contudo, bolhas de gás podem causar a flotação e a lavagem da biomassa. Para prevenir isso, os microrganismos são imobilizados numa espécie de escova especial. Um reator “gas-lifting”, assim como um SBR, são capazes de alcançar altas taxas de remoção de amônio (em torno de 2 kgN/m³/dia).

3.1.3 Bioreator Rotativo (*Rotating Bioreactor ou Rotating Biological Contractor, RBC*)

Esse reator consiste em um vaso aberto e um determinado número de discos fixados paralelamente num eixo rotativo horizontal. A parte inferior dos discos é submersa no vaso de água residuária por cerca de 30 a 40% do diâmetro. Os microrganismos, os quais são imobilizados nos discos, removem cerca de 90% do nitrogênio suplementado numa taxa de 8,3 kgN/m³/dia. Ambas as oxidações de amônio, anaeróbica e aeróbica, ocorrem na instalação, enquanto que quase não há oxidação de nitrito.

3.1.4 Reator de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASB*)

O UASB é um reator com fluxo ascendente de efluente que entra através de uma camada de lodo anaeróbico. A biomassa ativa é retida no reator devido à alta habilidade de sedimentação dos grânulos de lodo, bem como devido à presença de um dispositivo

de separação localizado no topo do reator. A condução do processo ANAMMOX no reator UASB produz biomassa granular, na qual contém 80% de bactérias responsáveis pelo ANAMMOX do número total de microrganismos após 2 meses de operação do reator. Os grânulos formados consistem em biofilmes esféricos, onde as bactérias ANAMMOX se localizam na parte central e o resto dos microrganismos se localiza na periferia. Tal localização das bactérias ANAMMOX as protegem de concentrações inibidoras de nitrito devido à difusão limitada na parte central dos grânulos. Isso faz com que a tolerância para o nitrito tenha um aumento até 400 mgN/L, o dobro do valor para uma biomassa homogênea.

Nesses reatores, há a presença de retículos que capturam a biomassa granular, prevenindo-a de ser lavada para fora do reator, contribuindo para a operação satisfatória da instalação e permitindo que seja alcançada uma taxa de remoção de nitrogênio de 14 kgN/m³/dia.

Assim, os tipos de reatores SBR, UASB, RBC e “*gas-lifting*” podem ser bastante eficientes para realizar o processo ANAMMOX e o crescimento bacteriano. Não é somente a construção do reator, mas também as condições de imobilização e retenção da biomassa, que são importantes para a estabilização e aprimoramento do processo ANAMMOX.

3.2 Configurações de Reatores para o Processo SHARON

Os diferentes tipos de reatores descritos no tópico anterior, que são utilizados para o processo ANAMMOX, também podem ser utilizados para o processo SHARON. Os mais comuns são o CSTR (tanque agitado), o SBR (batelada sequencial) e o reator de leito móvel (Moving-bed Reactor, MBR).

Antes de qualquer coisa, é importante atentar para as seguintes questões: o processo só opera de forma correta quando não há reciclo de células. Executando o reciclo de células no reator, as bactérias oxidadoras de nitrito (BONs), apesar de possuírem crescimento lento, ainda seriam capazes de converter nitrito a nitrato; como discutido anteriormente, parâmetros operacionais importantes como a temperatura, a concentração de oxigênio dissolvido e o pH devem ser controlados a fim de se alcançar um acúmulo adequado de nitrito e uma adequada operação no reator.

4 Resultados Obtidos em Estudos Realizados e/ou em Plantas de Larga Escala e Discussões

A seguir serão relatados estudos realizados com os processos discutidos anteriormente, bem como tratamentos de efluentes em plantas de larga escala em diferentes localizações e com diferentes tipos de efluentes utilizando tais processos. Serão descritos os métodos utilizados, as condições de processo, os parâmetros operacionais, os tipos de cultura de bactérias, entre outros. O objetivo é verificar a eficiência de remoção de nitrogênio das correntes efluentes, assim como a possibilidade de implementação de certo processo sob determinadas condições. Os resultados serão apresentados através de números, gráficos, tabelas, entre outros.

4.1 Estudo para Remoção de Nitrogênio Através do Processo ANAMMOX em Temperatura Ambiente

Em função da pouca informação disponível a respeito da funcionalidade do processo ANAMMOX em temperatura ambiente, um estudo realizado por Yang *et al.* (Universidade de Kumamoto e Corporação Meidensha, Japão, 2010) teve como proposta investigar a viabilidade de aplicação do processo na referida temperatura e com alta taxa de nitrogênio na corrente afluenta. Sem dúvida, caso fosse possível conduzir o processo de maneira satisfatória em temperatura ambiente, o consumo de energia seria reduzido, visto que não seria necessário aquecer ou resfriar o sistema.

4.1.1 Métodos

O estudo em questão foi conduzido em um reator coluna de fluxo ascendente, com volume aparente de 7,0 L e volume efetivo de 5,8 L. Uma importante característica do sistema é uma estrutura espiral com 8 passos que foi utilizada como um separador gás-sólido. A corrente afluenta foi introduzida por baixo da coluna e a temperatura de operação variou entre 23 ± 2 e 33 ± 1 °C. A coluna foi ambientada com gás nitrogênio de modo a manter a concentração de oxigênio abaixo de 0,5 mg/L.

A cultura de bactérias foi enriquecida durante 110 dias e foi definido o 111º dia como o dia 0 (zero) no estudo. A espécie bacteriana dominante foi identificada como a bactéria KU2, pertencente ao gênero das *Anammoxosomes*, e a concentração de sólidos suspensos era de 20 g/L. A alimentação do reator tinha como proporção molar de NH_4^+ e NO_2^- o valor de 1:1,1 e composição de NH_4^+ igual a 350-455 mg/L e de NO_2^- igual a 375-465 mg/L.

4.1.2 Resultados Obtidos e Discussão

A performance do reator foi monitorada durante 92 dias e os resultados do tratamento para o reator operando de maneira contínua são mostrados no gráfico da Figura 4.1. A taxa de entrada de nitrogênio foi mantida acima de 15 kgN/m³/dia e a eficiência de remoção total de nitrogênio foi acima de 78% na temperatura ambiente. A concentração de NO_2^- no efluente final, um dos mais importantes indicadores do processo ANAMMOX, ficou abaixo de 20 mg/L.

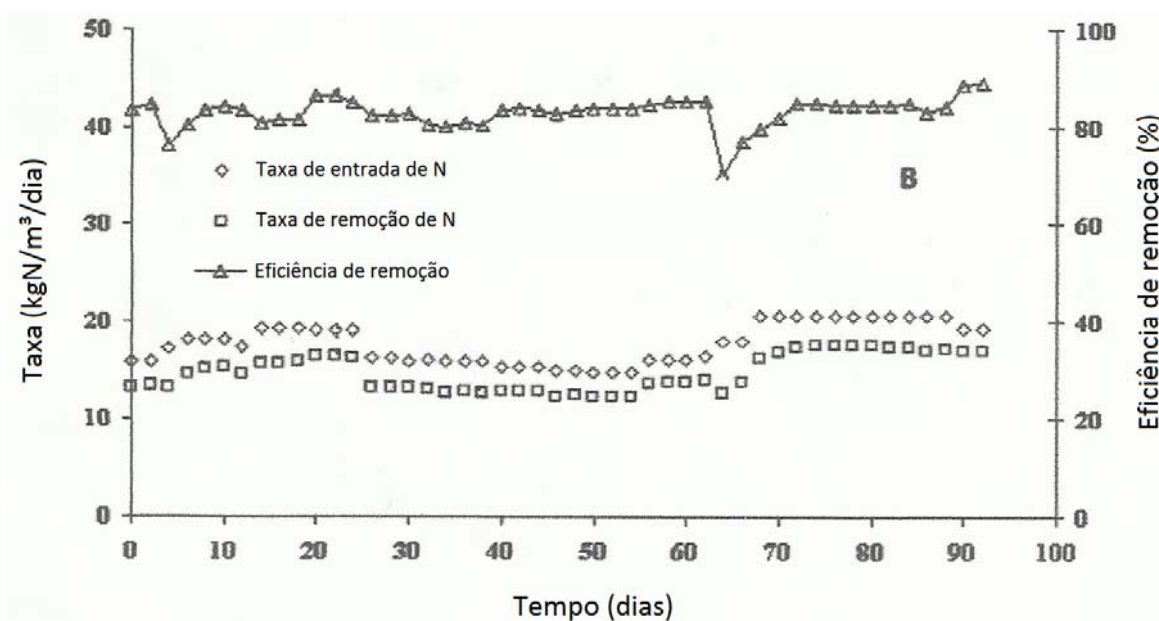


Figura 4.1: Taxa de entrada e remoção de nitrogênio e eficiência de remoção (Yang *et al.*, 2010).

Os níveis de remoção alcançados nesse estudo foram os maiores já relatados em temperatura ambiente. Os autores observaram que a alta concentração do lodo dentro do reator, em torno de 20 g/L, foi de suma importância, fornecendo o alicerce para uma estável performance em temperatura ambiente. Os autores especulam, portanto, que a alta taxa de remoção de nitrogênio possa depender da grande quantidade de biomassa presente. Contudo, é possível que a alta taxa de remoção seja resultado, também, da atividade das bactérias KU2 na temperatura ambiente e das boas características do lodo.

Os autores concluíram que, segundo os resultados obtidos, o processo ANAMMOX é confiável em temperatura ambiente. Uma alta taxa de remoção de nitrogênio de 17,5 kgN/m³/dia, para uma taxa de entrada de nitrogênio no reator de 20,5 kgN/m³/dia, foi alcançada na temperatura operacional de 23 ± 2°C, sendo a mais alta taxa de remoção já registrada em estudos deste tipo. Ainda, análises de DNA mostraram que cepas de bactérias KU2 foram dominantes no reator, sugerindo que essas mostraram alta atividade em temperatura ambiente.

4.2 Pesquisas Baseadas em Digestão de Lodo – Tratamento em Escala Laboratorial e em Larga Escala

As pesquisas realizadas por Zhang *et al.* (2008), Ahn (2006), Mulder *et al.*, (2006) e Peng e Zhu (2006) foram focadas no tratamento de digestão de lodo. O processo de digestão do lodo reduz a quantidade de organismos patogênicos, permite estabilizar substâncias instáveis e permite a reutilização do material como adubo para plantações agrícolas. Lodo bruto tem um conteúdo de água de 93 a 99%; o uso de um desaguador pode elevar os teores de sólidos a 35% e uma secagem para mais de 85%. A desidratação tem como finalidade reduzir o volume do lodo de forma que o material ocupe o menor volume possível para o transporte, assim como para a disposição final em aterros sanitários.

Os tratamentos foram realizados através do processo ANAMMOX, do processo SHARON e do processo combinado SHARON-ANAMMOX. Os dados e resultados são apresentados nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente.

Tabela 4.1: Detalhamento dos tratamentos realizados em escala de laboratório e em larga escala através do processo ANAMMOX.

ANAMMOX				
Escala de Laboratório				
Reator	Efluente	Taxa de entrada de nitrogênio no reator (kgN/m³/dia)	Taxa de remoção de nitrogênio (kgN/m³/dia)- eficiência de remoção	Referências
Leito fixo	Líquor do lodo	1,3	1,1-85%	Fux e Siegrist (2004)
Leito fluidizado	Líquor do lodo	0,48-2,63	2,5-95%	Jetten <i>et al.</i> (1997)
SBR	Líquor do lodo	2,6	2,4-92%	Fux <i>et al.</i> (2002)
Plantas de Larga Escala				
Reator	Localização	Volume (m³)	Taxa de remoção de nitrogênio (kgN/m³/dia)	Referências
Lodo granular	Rotterdam (Holanda)	70	10	Van der Star <i>et al.</i> (2008)
Lodo granular	Lichtenvoorde (Holanda)	100	1	Abma <i>et al.</i> (2007)
Leito móvel	Hattingen (Alemanha)	67	1	Thole <i>et al.</i> (2005)
Lodo granular	Província de Mie (Japão)	58	3	Abma <i>et al.</i> (2007)

Analisando a primeira metade da tabela (escala de laboratório), nota-se que tanto o leito fixo, como o fluidizado e o reator batelada sequencial (SBR) obtiveram altas taxas de remoção de nitrogênio (taxas entre 1,0 e 3,0 podem ser consideradas altas), assim como altas eficiências de remoção (em torno de 90%) para um mesmo efluente.

Na segunda metade (plantas de larga escala), verifica-se que a planta localizada em Rotterdam (já mencionada no terceiro parágrafo do tópico 2.3.2), na Holanda, e que utiliza lodo granular, é capaz de remover 700 kg/dia (10 kgN/m³/dia x 70m³) de nitrogênio. Originalmente, somente um reator SHARON de 1800 m³ operava realizando nitrificação parcial de amônio. Apenas depois de 4 anos de operação bem sucedida do reator SHARON é que foi incluído um reator ANAMMOX no tratamento, reduzindo o nitrito presente através do amônio e formando gás nitrogênio. Somente após 3,5 anos de *start-up*, a planta atingiu a taxa de remoção de 10 kgN/m³/dia. A planta localizada em Lichtenvoorde, também na Holanda, como pode ser visto, tem capacidade de remover 85 kg de nitrogênio por dia.

Os desempenhos das plantas, em especial a de Rotterdam, são bastante satisfatórios, o que leva a crer que na Holanda há planejamento e investimentos para utilização de novos processos de remoção de nitrogênio. Isso será reforçado mais adiante com base

em outros resultados. A Alemanha vem logo atrás com uma possível remoção de 67 kg por dia e o Japão também aparece bem nesta área, com possível remoção de 174 kg de nitrogênio por dia.

Tabela 4.2: Detalhamento dos tratamentos realizados em escala de laboratório e em larga escala através do processo SHARON.

SHARON				
Escala de Laboratório				
Reator	Efluente	Concentração do efluente (mgNH ₄ ⁺ /L)	Taxa de oxidação de amônio (%)	Referências
CSTR	Líquor do lodo	1176	53	Van Dongen <i>et al.</i> (2001)
Biofilme	Líquor do lodo	660 ± 50	53	Fux e Siegrist (2004)
Plantas de Larga Escala				
Localização	Efluente	Concentração do efluente (mgNH ₄ ⁺ /L)	Eficiência de remoção de amônio (%)	Nº de tanques-volume (m ³)
Utrecht (Holanda), 1997	Desidratação de lodo	600-900	90-95	Dois-3000/1500
Rotterdam-Dokhaven (Holanda), 1999	Desidratação de lodo	1000-1500	85-98	Simples-1800
Zwolle (Holanda), 2003	Desidratação de lodo	400-600	85-95	Dois-900-450
Beverwijk (Holanda), 2003	Desidratação/secagem de lodo	700-900	85-95	Dois-1500/750
Hague-Houtrust (Holanda), 2005	Desidratação de lodo	900-1200	85-98	Simples-2000
Groningen-Garmerwolde (Holanda), 2005	Desidratação/secagem de lodo	700-800	≥ 95	Dois-4900/2450

É interessante observar na primeira metade da tabela as taxas de oxidação de amônio a nitrito alcançadas pelo reator CSTR e pelo reator de biofilme, para um mesmo efluente. O valor de 53% remete à ideia de que o processo SHARON foi utilizado como um pré-tratamento para o processo ANAMMOX, uma vez que, no ANAMMOX, necessita-se de uma razão NH₄⁺/NO₂⁻ de aproximadamente 1:1,3.

Observando a metade de baixo da tabela, pode-se notar a presença da planta de Rotterdam mencionada anteriormente. No primeiro ano de operação dela, pelo processo SHARON, a eficiência de conversão de amônio para nitrito foi de 53% e, somente no terceiro ano, a eficiência chegou a um valor de 80%. Provavelmente a planta só alcançou os 98% de conversão após 4 anos, quando o processo começou a ser utilizado em conjunto com o ANAMMOX.

Não passa despercebido, o fato de que todas as plantas que aparecem na tabela operam na Holanda. Reforçando o que foi pensado no quinto parágrafo desse tópico, a fortes indícios de que a Holanda planeja e investe forte no tratamento de efluentes através dos novos processos, podendo ser encarada como pioneira no assunto.

Tabela 4.3: Detalhamento dos tratamentos realizados em escala de laboratório e em larga escala através do processo combinado SHARON-ANAMMOX.

SHARON-ANAMMOX				
Escala de Laboratório				
Reator	Efluente	Taxa de remoção de nitrogênio (kgN/m³/dia)	Volume	Referências
CSTR-SBR	Líquor do lodo	0,71	10 L	Fux e Siegrist (2004)
SBR	Sobrenadante do lodo	2,4	2,5 m ³	Jetten <i>et al.</i> (1997)
CSTR-Leito fluidizado	Sobrenadante do lodo	0,71	-	Fux <i>et al.</i> (2002)
Plantas de Larga Escala				
Reator	Localização	Volume (m³)	Taxa de remoção de nitrogênio (kgN/m³/dia)	Referências
SBR	Strass (Áustria)	500	0,6	Wett (2006)
RBC	Pitsea (Reino Unido)	240	1,7	Schmidt <i>et al.</i> (2003)
Leito movél	Hattingen (Alemanha)	102	1	Thole <i>et al.</i> (2005)
RBC	Mechernich (Alemanha)	80	0,6	Hippen <i>et al.</i> (1997)
RBC	Kollikon (Suíça)	33	0,4	Siegrist <i>et al.</i> (1998)

Nessa última tabela, para o processo combinado, nota-se a participação de outros países, como Áustria, Inglaterra e Suíça, no tratamento em plantas de larga escala. A cidade de Strass aparece bem, com uma estação operando um reator de 500 m³ em que a taxa de remoção de nitrogênio é de 300 kg/dia. O processo de nitrificação ocorre num reator batelada sequencial com aeração variável. A concentração de oxigênio dissolvido é mantida em 0,3 mg/L, permitindo a nitrificação parcial do amônio, resultando na formação do nitrito e prevenindo a oxidação do nitrito a nitrato.

Assim como Strass, a cidade de Pitsea também figura bem com 408 kg/dia de remoção de nitrogênio. Além das cidades registradas na tabela, na cidade de Zurique (Suíça) há uma planta construída com base em resultados de laboratório e de planta piloto. Ela consiste em dois reatores de SBR, um de 400 e outro de 500 m³, equipados com controle de pH, que operam através de um processo combinado de nitrificação parcial e ANAMMOX numa faixa de temperatura entre 25 e 30°C. As taxas de remoção de nitrogênio e eficiências de remoção para o reator de 500 m³ e 400 m³ são 0,6 kgN/m³/dia e 84%, 0,4 kgN/m³/dia e 90%, respectivamente. Os custos de tratamento para esse processo são duas vezes menores do que seriam caso fosse utilizado um processo convencional de nitrificação/desnitrificação. Isso é devido à redução na aeração e à não necessidade de adição de metanol.

Esses resultados, assim como os anteriores, mostram a importância da Europa na pesquisa, no desenvolvimento e no aprimoramento dos processos emergentes de remoção de nitrogênio de efluentes industriais.

4.3 Aplicação dos Novos Processos no Tratamento de Chorume de Aterros Sanitários

O chorume gerado nos aterros sanitários municipais vem se tornando uma grande ameaça para o meio ambiente, uma vez que contém alta concentração de matéria orgânica, amônio e outros poluentes tóxicos. Ênfase deve ser dada na remoção de amônio, em particular. Amônio, que é derivado do conteúdo de nitrogênio presente nos resíduos sólidos municipais, e que representa um problema de poluição de longo prazo nos aterros das cidades.

A concentração de amônio no chorume varia de acordo com a idade do aterro numa faixa de 100-5500 mg/L. Uma concentração de 5500 mg/L é bastante elevada. Devido à toxicidade, à alta demanda de oxigênio, aos maiores custos com manutenção, aos efeitos negativos para a saúde humana e à não conformidade com a lei ambiental, a alta concentração de amônio presente no chorume deve ser removida.

4.3.1 Aplicação do Processo ANAMMOX

O processo ANAMMOX para tratamento de chorume já foi conduzido em diferentes tipos de reatores. Siegrist *et al.* (1998) utilizaram um reator rotativo (RBC) simples com taxa de entrada de nitrogênio de 1,4-3,2 kgN/m³/dia, alcançando 0,4-1,2 kgN/m³/dia de remoção, ou seja, apenas 33% de remoção, em média. Porém, um estudo similar conduzido por Hippen *et al.* (2001) mostrou que, a uma taxa de entrada de 1,5 kgN/m³/dia no mesmo reator, a remoção foi de 0,9 kgN/m³/dia, ou seja, 60% de remoção, um pouco melhor.

Zhang e Zhou (2006) utilizaram um reator de fluxo ascendente (UASB) para tratar uma mistura de chorume e o efluente de aterro proveniente de um reator batelada sequencial (SBR), atingindo 87,5% de remoção de nitrogênio após 222 dias de operação. Long *et al.* (2009) investigaram a remoção de amônio em um bioreator híbrido. Em 357 dias de operação, a eficiência chegou a mais de 95%. Por fim, um experimento feito por Rusalleda *et al.* (2008) mostrou que o chorume pode ser tratado em um SBR, com uma taxa média de alimentação de 0,25 kgN/m³/dia, e que uma eficiência de mais de 90% pode ser alcançada após 360 dias.

Zhong *et al.* (2007) realizaram o segundo *start-up* do processo ANAMMOX depois de observar que as bactérias responsáveis pelo ANAMMOX no reator UASB são altamente afetadas pela temperatura e pela composição de nitrito no afluente. Um excesso de nitrito pode levar ao seu acúmulo no reator e uma quantidade abaixo do necessário pode levar à perda na eficiência do processo ANAMMOX devido à competição entre o nitrito e as bactérias desnitrificantes. Após o segundo *start-up*, a remoção girou em torno de 96%. Assim, esses resultados apontam para a importância de um controle prévio do processo SHARON a fim de se obter uma correta razão amônio/nitrito no afluente que entra no reator ANAMMOX.

4.3.2 Aplicação do Processo Sharon

Um estudo conduzido por Liang e Liu (2007), em reator de biofilme com leito móvel (FBFR) em escala de bancada, mostrou que, utilizando um chorume com taxa de entrada de amônio no reator de 0,2-1,0 kgN/m³/dia, a eficiência de remoção atingiu 94% de nitrificação parcial com uma razão NH₄⁺/NO₂⁻ de 1:1,4. Pesquisas posteriores de Liang e Liu (2008) mostraram que um aumento na taxa de entrada de amônio leva a uma boa

razão $\text{NH}_4^+/\text{NO}_2^-$. Spagni *et al.* (2008) e Spagni e Marsili-Libelli (2009) verificaram a remoção de nitrogênio via nitrito num SBR e obtiveram como resultado 98% de nitrificação e 95% de remoção.

Ganigue *et al.* (2009) demonstraram a viabilidade de um acúmulo estável de nitrito a longo prazo num SBR para tratamento de chorume com concentrações extremamente altas de amônio, maiores que 5000 mg/L. Um efluente com concentração de 1500-2000 mg/L de amônio e 2000-3000 mg/L de nitrito foi obtido, proporcionando uma razão molar entre NH_4^+ e NO_2^- próxima do valor de 1:1,32, necessário para o ANAMMOX. Dos estudos, os diferentes tipos de reatores como FBBR, CSTR e SBR e CSTR apresentaram bons resultados.

Os estudos descritos acima provam que o processo SHARON é viável para a remoção de amônio de chorumes e que ele pode ser utilizado como um pré-tratamento para o processo ANAMMOX. Ainda, esse processo pode ser implementado em plantas de larga escala para tratamento de chorume.

4.3.3 Aplicação do Processo Combinado SHARON-ANAMMOX

Poucos estudos foram feitos com o processo SHARON-ANAMMOX para tratamento de chorume. A pesquisa realizada Liang e Liu (2007) determinou as condições ótimas para obter um processo SHARON constante para tratamento de chorume num FBBR de bancada. Os resultados mostraram que tanto a concentração de oxigênio dissolvido como a taxa de entrada de amônio no reator tem efeitos significativos no processo. A taxa de amônio foi de 0,2-1,0 kgN/m³/dia, a concentração de OD foi em torno de 0,8-2,3 mg/L e a temperatura foi de 30°C, levando a uma razão molar entre NH_4^+ e NO_2^- igual a 1:1,4, a uma eficiência de remoção em torno de 75% e a uma nitrificação parcial de 94%. O efluente final do processo SHARON foi destinado ao processo ANAMMOX.

Liang e Liu (2008) continuaram com seus estudos e um processo combinado foi utilizado para tratar um chorume municipal com alta concentração de amônio. O processo foi operado continuamente numa escala de bancada durante 166 dias em condições operacionais ótimas. A razão molar $\text{NH}_4^+/\text{NO}_2^-$ foi mantida com sucesso próxima de 1:1,3. Chorume bruto com 1430-2720 mg/L de amônio foi tratado e o efluente apresentou 22-58 mg/L do poluente com eficiência média de 97%. Os resultados indicam a viabilidade do processo, bem como a capacidade de permanecer estável por longos períodos em condições de operação ótimas.

Por último, de acordo com Xu *et al.* (2007), altas eficiências de remoção de amônio foram alcançadas através da combinação dos processos SHARON e ANAMMOX em reatores híbridos de biofilme (HBR) e em reatores anaeróbicos com chicanas (em inglês, anaerobic baffled reactor, ABR) no tratamento de chorume. As chicanas do ABR têm como objetivo aumentar o tempo de contato entre o efluente e a biomassa. A concentração de OD no HBR foi controlada e seu efluente final foi conduzido até a entrada do ABR em grande proporção. Os resultados mostraram que a concentração inicial de 336-685 mg/L de amônio no afluente foi reduzida para 25 mg/L no efluente final.

Concluindo, os estudos provaram que uma aplicação em larga escala dos processos combinados para o tratamento de chorume é possível através do controle dos

parâmetros operacionais, da manutenção de uma alimentação regular e da manutenção de aeração adequada para o processo SHARON.

4.4 Resultados Obtidos com a Utilização de Enraizadas

A seguir, serão expostos os resultados obtidos com a utilização de enraizadas para o tratamento de efluentes de aquicultura, bem como para tratamentos diversos.

4.4.1 Aquicultura

Aquicultura é a produção de organismos aquáticos, como a criação de peixes, moluscos, crustáceos, anfíbios e o cultivo de plantas aquáticas para uso do homem.

As atividades de aquicultura, que são dependentes do aporte de nutrientes e de energia para a manutenção de sua produtividade, produzem resíduos e efluentes que necessitam ser removidos no intuito de equilibrar o sistema e para evitar que o mesmo entre em declínio. Estes poluentes em potencial, não são resultantes exclusivamente da ineficiência do ser humano em explorar o ambiente, mas também resultado dos processos que sustentam a vida. Desta forma, o manejo ambiental, incluindo a remoção dos poluentes, é um aspecto essencial para a sustentabilidade das próprias atividades de aquicultura (Henry-Silva e Camargo, 2007).

A utilização dos alagados artificiais e das macrófitas no tratamento de efluentes de aquicultura ainda é recente e com enfoque experimental. A seguir, são descritos alguns trabalhos desenvolvidos.

NG *et al.* (1990) verificaram que a *Elodea densa*, cultivada em um sistema com volume de 11,4 m³, removeu aproximadamente 25% das formas nitrogenadas (N-amoniacal, N-nitrito e N-nitrato) presentes nos efluentes provenientes de uma criação de peixes ornamentais.

Schwartz e Boyd (1995) analisaram a eficiência de um sistema composto por macrófitas aquáticas emersas no tratamento de efluentes de *Ictalurus punctatus* (bagre de canal). O sistema consistiu de dois alagados arranjados em série, onde foram plantadas as macrófitas aquáticas emersas *Scirpus californicus*, *Zizaniopsis miliacea* e *Panicum hemitomon*. O sistema como um todo removeu de 1-81% de N-amoniacal; 43-98% de N-nitrito e 51-75% do nitrogênio total.

Redding *et al.* (1997) verificaram a capacidade de macrófitas aquáticas de diferentes grupos ecológicos (*Rorippa nasturtium-aquaticum*, *Azolla filiculoides* e *Elodea nuttalli*) na remoção de nutrientes de efluentes da criação de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*). As maiores remoções de nitrogênio e fósforo foram efetuadas pelo sistema composto por *R. nasturtium-aquaticum*.

Henry-Silva e Camargo (2006) testaram a eficiência das macrófitas aquáticas flutuantes no tratamento de efluentes de um viveiro de criação de *O. niloticus*. Os autores constataram que *E. crassipes* e *P. stratiotes* foram mais eficientes na remoção de nitrogênio orgânico total (46,1 e 43,9%, respectivamente) do que *Salvinia molesta* (42,7% de nitrogênio orgânico total).

4.4.2 Outros Tratamentos

Lau *et al.* (1996) estudaram a capacidade da *Chlorella vulgaris* na remoção de nutrientes e relataram uma eficiência de remoção de nutrientes de 86% para nitrogênio inorgânico. Em estudo anterior, Colak e Kaya (1988) relataram uma eliminação de nitrogênio de 50,2% no tratamento de águas residuais industriais (Abdel-Raouf et al, 2012).

4.5 Visita Técnica Realizada a uma Indústria da Soja

Em dezembro de 2012 foi realizada uma visita técnica a uma indústria beneficiadora de soja com o objetivo de verificar a concentração de nitrogênio nos efluentes da empresa, bem como avaliar a estação de tratamento de efluentes e ter conhecimento da eficiência de remoção atingida.

A empresa trabalha no desenvolvimento de tecnologias e ingredientes à base de soja em produtos como confeitaria, bebidas, barras de cereais, carnes, refeições vegetarianas, entre outros. Desde o seu início, há mais de 50 anos, se dedica à pesquisa da soja e ao desenvolvimento de produtos, fornecendo soluções para melhorar os benefícios nutricionais, funcionais e econômicos de produtos alimentícios à base de soja e ajuda seus clientes a obter sucesso por meio de tecnologias avançadas, qualidade dos produtos à base de soja e suporte mundial para garantir que eles tenham uma vantagem sustentável e competitiva no mercado de alimentos global.

4.5.1 Sistema de Tratamento da Empresa

➤ Tratamento Anaeróbio

Os efluentes originários das Fábricas de Proteína Isolada de soja são alimentados em um primeiro biodigestor anaeróbio acidogênico, para insolubilizar e aglomerar as proteínas residuais, a fim de recuperá-las e reduzir a carga orgânica do efluente. Após, este segue para o reator tubular, onde recebe uma dosagem de NaOH (para correção de pH), de cloreto férrico e de polieletrólito, para causar a coagulação da proteína. Prosseguindo, o efluente é lançado em decantadores circulares, onde se separam, por sedimentação, os sólidos de proteínas floculadas, os quais são recolhidos em um tanque de estocagem para alimentação das centrífugas. Neste, o excesso de biomassa do tratamento aeróbio pode, opcionalmente, ser misturado à proteína floculada. O conteúdo do tanque segue, então, para seis centrífugas em paralelo, a fim de ser concentrado e ajustado o teor de Sólidos Totais. A pasta concentrada, que é utilizada como fertilizante orgânico composto é, após, depositada em dois tanques de estocagem, de onde será retirada pelos caminhões de distribuição.

O líquido clarificado dos decantadores circulares segue para um segundo biodigestor anaeróbio acidogênico, a fim de completar esta fase, e, após, para três biodigestores anaeróbios metanogênicos em paralelo. Resulta do tratamento nos reatores metanogênicos o biogás, que é constituído principalmente de metano, o qual sofre um processo de condicionamento e segue para o consumo de caldeiras da unidade. O líquido proveniente dos reatores metanogênicos é direcionado para um tanque de desaeração e posteriormente para o decantador lamelar, onde são retirados os grânulos arrastados. O conteúdo dessa decantação passa por um processo de centrifugação onde é extraído novamente o lodo, finalizando o tratamento anaeróbio.

➤ Tratamento Aeróbio

Numa segunda fase, o efluente líquido procedente do tratamento anaeróbio, bem como os demais efluentes líquidos industriais do Parque Industrial, são lançados em um sistema aeróbio de Lodos Ativados, onde são biodegradados por microrganismos aeróbios e facultativos até atingirem os padrões legais de lançamento, estabelecidos pela FEPAM. O efluente passa, então, por um segundo decantador circular, onde a biomassa ativa é separada e o efluente líquido é tratado. Após ter sua vazão medida em uma Calha Parshall, segue para o Rio dos Sinos. Quanto à biomassa separada, a maior parte retorna aos tanques de aeração e o excesso é enviado ao Sistema Anaeróbio, onde é misturado aos sólidos de proteínas floculadas no tanque de estocagem e alimentação, como já citado no tratamento anaeróbio.

A seguir, o fluxograma da Figura 4.2, fornecido pela empresa, ilustra o que foi descrito.

As fotos das instalações podem ser visualizadas nos anexos.

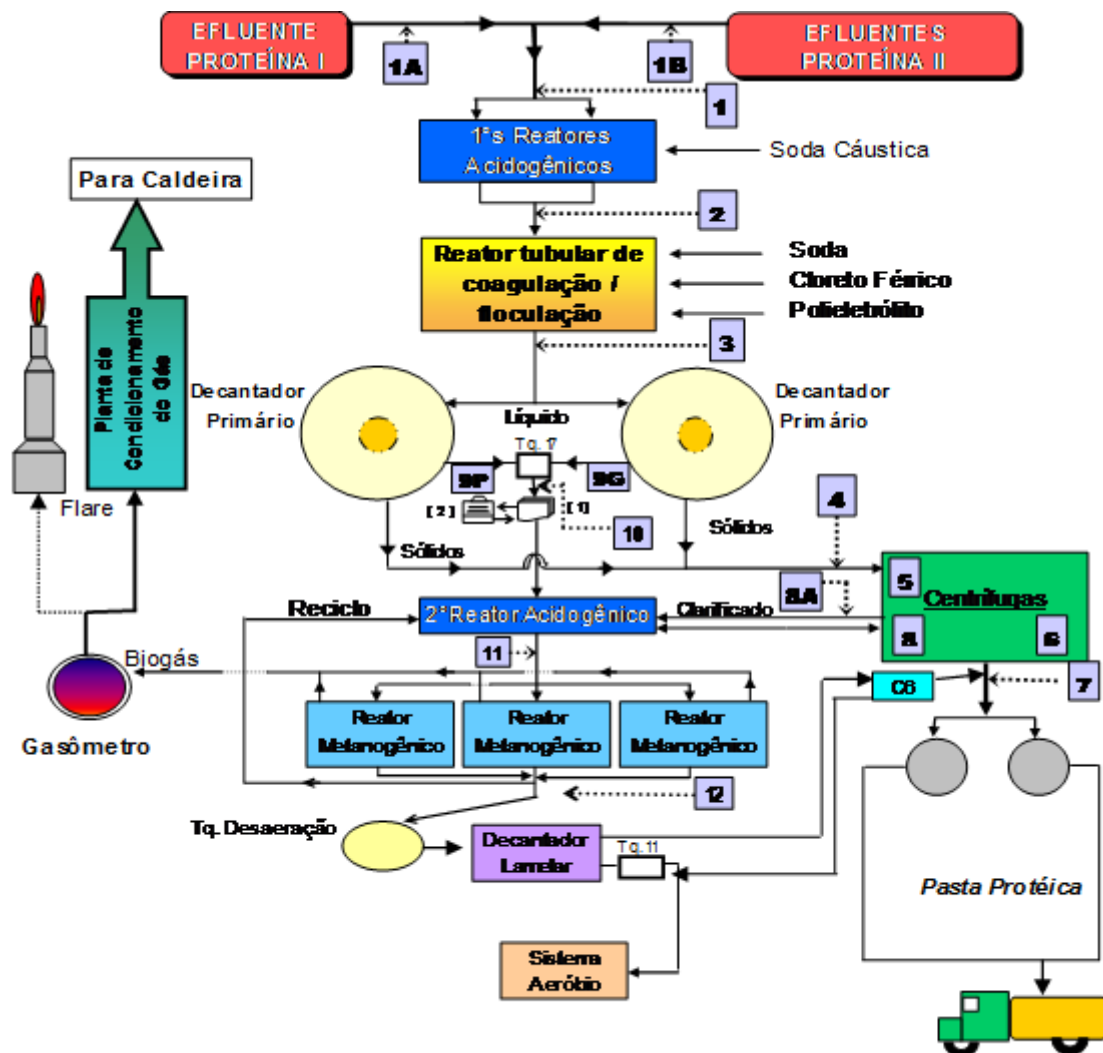


Figura 4.2: Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes da Indústria da Soja.

4.5.2 *Análise da Situação da Empresa no Tratamento dos Efluentes*

De acordo com as técnicas de tratamento de efluentes realizadas pela empresa, nota-se que eles não utilizam um tratamento específico para remoção de nitrogênio, mas sim, um tratamento baseado em etapas aeróbicas e anaeróbicas convencionais para remoção de matéria orgânica que acaba proporcionando, através de períodos aeróbios, anaeróbios e anóxicos, a remoção do mesmo.

A empresa informou que a concentração inicial de nitrogênio nos efluentes é em torno de 500 mg/L e que o tratamento proporciona taxas de remoção de até 98%. Observa-se, portanto, que o sistema de tratamento de efluentes utilizado pela empresa opera no limite para a obtenção dos níveis máximos de nitrogênio permitidos pelo órgão responsável para o descarte do mesmo no corpo receptor (10 mg/L de nitrogênio total) Seria indicado, portanto, repensar o sistema de tratamento de efluentes atual, no que tange a remoção de nitrogênio, com a instalação de reatores específicos de nitrificação e desnitrificação.

4.6 **Visita Técnica Realizada a uma Indústria do Tabaco**

Em dezembro de 2012 foi realizada uma visita técnica a uma indústria do tabaco com o objetivo de verificar a concentração de nitrogênio nos efluentes da empresa, bem como avaliar a estação de tratamento de efluentes e ter conhecimento da eficiência de remoção atingida.

A empresa é líder do mercado nacional de cigarros e possui seis das dez marcas mais vendidas no Brasil, produzindo cerca de 80 bilhões de cigarros por ano. No primeiro semestre de 2012, a participação da empresa foi de 60,1% do mercado total brasileiro. Atuando em todo o ciclo do produto, desde a produção e processamento de fumo até a fabricação e distribuição de cigarros, a empresa atende diretamente a cerca de 300 mil varejos em todo o País, além de chegar a quase cinco mil municípios. Na produção de fumo, são 30 mil produtores rurais integrados, que recebem assistência técnica da companhia. Além do processamento de fumo para a fabricação própria de cigarros, destinada ao mercado nacional, o sistema de produção integrada da empresa produz mais de 120 mil toneladas de fumo para exportação, atendendo a mais de 40 países nos cinco continentes.

4.6.1 *Sistema de Tratamento da Empresa*

As técnicas de tratamento de efluentes utilizadas por esta indústria do tabaco são muito semelhantes às utilizadas pela indústria da soja visitada. O sistema de tratamento consiste na transformação de nitrito para nitrato amoniacal no reator de metanização (zona anaeróbica) e numa zona anóxica (tanque de denitrificação). O tratamento segue através da transformação de nitrato em nitrogênio na forma gasosa no tanque de aeração.

As fotos das instalações podem ser visualizadas nos anexos.

Diferente da indústria da soja, entretanto, os efluentes gerados por esta indústria do tabaco, através do tratamento da folha de fumo, lavagem dos equipamentos, refeitório, utilidades, entre outros, não possui uma concentração de nitrogênio muito alta. Segundo a empresa, os valores ficam entre 50 e 70 mg/L e a eficiência de remoção é em torno de 70%.

Pode-se observar, portanto, que na ausência de etapas específicas para a remoção de nitrogênio em seu sistema de tratamento de efluentes, mesmo com baixas concentrações iniciais deste composto, a empresa muito provavelmente não atinge a remoção necessária a fim de se enquadrar dentro dos limites estabelecidos pela lei.

Seria altamente recomendado, portanto, que um sistema de tratamento específico para a remoção de nitrogênio fosse implementado.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

A análise do assunto abrangido neste trabalho comprovou a relevância do mesmo, podendo-se observar que o nitrogênio está presente nos efluentes domésticos e industriais e que um sistema de tratamento de efluentes, para ser considerado eficiente, deve preocupar-se com a remoção deste elemento.

Os processos ANAMMOX, SHARON e o processo combinado se mostraram efetivos e mais econômicos para o tratamento de efluentes com alta concentração de nitrogênio. Com a utilização deles, há reduções de custos em torno de 60% com aeração, 100% com demanda por fontes externas de carbono e, ainda, há diminuição de 20% na emissão de CO₂ para a atmosfera.

No tratamento de digestão de lodo, o processo ANAMMOX apresentou ótimos resultados tanto em escala de bancada como em larga escala. Para plantas operando em diferentes cidades da Europa, remoções de até 700 kg/dia de nitrogênio foram alcançadas. O processo SHARON se destacou por apresentar taxas de oxidação de nitrito que permitiram alcançar uma razão amônio/nitrito próximo de 1:1,3, necessário para o ANAMMOX, um bom indício da possibilidade de utilizar os dois processos em conjunto. De fato, os resultados dos processos combinados na digestão de lodo são animadores, com eficiências de remoção de 84% e 90% e taxas de remoção de nitrogênio de 300, 400 kg/dia.

Tornando o processo de remoção de nitrogênio mais complexo, foi feito o tratamento do chorume de aterros sanitários, no qual a concentração de nitrogênio pode chegar a 5000 mg/L, através desses processos emergentes. Mais uma vez, o processo SHARON apresentou bons resultados, mostrando que, se as condições de operação forem adequadas e controladas, é viável um acúmulo estável de nitrito dentro do reator e, conseqüentemente, uma razão amônio/nitrito bem próximo de 1:1,3, o que reforça a ideia da utilização do SHARON como tratamento prévio para o ANAMMOX.

Apesar dos bons resultados, as limitações dos processos estão concentradas na microbiologia. A problemática das bactérias responsáveis pelo ANAMMOX está no crescimento lento das culturas e na sua descentralização pelos ecossistemas do planeta, o que leva a longos períodos de *start-up* nos reatores e dificuldades em isolar uma determinada espécie de bactéria, respectivamente. No tratamento de chorume, por exemplo, para se alcançar 95% de remoção foram necessários 357 dias de *start-up*.

No intuito de seguir desenvolvendo e aprimorando a aplicação do processo SHARON-ANAMMOX para o tratamento de efluentes com altas concentrações de nitrogênio, estudos posteriores devem ser realizados. Várias informações genéticas, ecológicas e bioquímicas ainda devem ser buscadas. A operação dentro de parâmetros operacionais ótimos em configurações adequadas de reatores também deve ser objeto de pesquisa.

No Brasil, é possível que ainda leve um tempo para a inserção desses novos processos no cenário de tratamento de efluentes industriais, como pode ser observado nas visitas técnicas realizadas. O tratamento realizado por ambas baseia-se em etapas convencionais de tratamento de efluentes, sem utilizar técnicas específicas para a remoção do nitrogênio. Fica a sugestão para as empresas começarem a se preocupar em não misturar os fluxos de efluentes de diferentes operações. Assim, as águas residuárias ficariam livres

de solúveis e insolúveis das mais diversas origens e composição e o tratamento seria mais específico e facilitado.

Como foi visto, os estudos e operações das novas tecnologias voltadas para a remoção de nitrogênio, em pequena e larga escala, estão ainda concentrados na Europa, em países bem mais desenvolvidos que o Brasil e que apresentam melhores condições de testar a viabilidade dos novos processos.

Por fim, talvez, no Brasil, os esforços devam ser concentrados na utilização de enraizadas, pois como foi colocado, o país possui clima bem propício e poderia testar uma gama de opções de espécies. Além disso, os alagados construídos possuem baixo custo, facilidade de operação e apresentaram resultados razoáveis de remoção de nitrogênio em aquiculturas, prática que é abundante no Brasil, principalmente a criação de peixes.

6 Referências Bibliográficas

SCHMIDELL, W.; SOARES, H.M.; ETCHEBEHERE, C.; MENES, R.J.; BERTOLA, N.C. e CONTRERAS, E.M. *Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. Florianópolis, 2007.

NOZHEVNIKOVA, A.N.; SIMANKOVA, M.V. e LITTI, Y.V. *Application of the Microbial Process of Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) in Biotechnological Wastewater Treatment*. Vinogradskii Institute of Microbiology, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117312 Russia, 2011.

SRI SHALINI, S. e JOSEPH, K. *Nitrogen management in landfill leachate: Application of SHARON, ANAMMOX and combined SHARON–ANAMMOX process*. Centre for Environmental Studies, Anna University, Chennai, India, 2012.

YANG, J.; ZHANG, Li; HIRA, D.; FUKUZAKI, Y. e FURUKAWA, K. *High-rate nitrogen removal by the Anammox process at ambient temperature*. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan and Water Processing and Environmental Engineering (WPEE) Business Unit, Meidensha Corporation, 496-1 Nishibiwajima-cho, Kiyosu 452-8602, Japan, 2010.

TEIXEIRA, R.M. *Remoção de Nitrogênio de Efluentes da Indústria Frigorífica Através da Aplicação dos Processos de Nitrificação e Denitrificação em Biorreatores Utilizados em Um Sistema de Lagoas Areadas*. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SOUZA, D.T. *Tratamento Biológico para Remoção de Nitrogênio de Efluentes de Curtumes*. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

FERREIRA, E.S. *Cinética Química e Fundamentos dos Processos de Nitrificação e Denitrificação Biológica*. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000.

NAIME, R. e GARCIA, A.C. *Utilização de enraizadas no tratamento de efluentes agroindustriais*. Estudos tecnológicos - Vol. 1, nº 2:9-20 (2005).

Henry-Silva, G.G. e CAMARGO, A.F.M. *Impacto das Atividades de Aquicultura e Sistemas de Tratamento de Efluentes com Macrófitas Aquáticas*. São Paulo, 2007.

ABDEL-RAOUF, N.; AL-HOMAIDAN, A.A. e IBRAHEEM, I.B.M. *Microalgae e Wastewater Treatment*. Arábia Saudita, 2012.

7 Anexos



Anexo A: Biodigestor – Indústria da Soja.



Anexo B: Reator Tubular – Indústria da Soja.



Anexo C: Decantador primário – Indústria da Soja.



Anexo D: Reator acidogênico – Indústria da Soja.



Anexo E-1: Reator metanogênico – Indústria da Soja.



Anexo E-2: Reator metanogênico – Indústria da Soja.



Anexo F: Tanque metanogênico – Indústria do Tabaco.



Anexo G: Decantador primário – Indústria do Tabaco.



Anexo H: Decantadores secundários – Indústria do Tabaco.



Anexo I: Tanque de aeração – Indústria do Tabaco.