

SHC

02  
02  
04





## 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

14 a 19 de Setembro 2003 - Joinville - Santa Catarina

### II-307 – DESNITRIFICAÇÃO CURTA A PARTIR DO NITRITO REALIZADA POR BIOMASA NITRIFICANTE/DESNITRIFICANTE DE REATOR EM BATELADA SUBMETIDO À AERAÇÃO INTERMITENTE

C 355 d

**Leonidia Maria Castro<sup>(1)</sup>**

Engenheira Civil pela Escola de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS-UNESP). Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Doutoranda em Hidráulica e Saneamento na EESC/USP.

**Eloísa Pozzi Gianotti<sup>(2)</sup>**

Ecóloga pela UNESP de Rio Claro – SP.

Doutora em Ecologia e Recursos Naturais pela UFSCar.

Pesquisadora do Departamento de Hidráulica e Saneamento (EESC-USP).

**Eugenio Foresti<sup>(3)</sup>**

Prof. Titular do Departamento de Hidráulica e Saneamento EESC-USP.

Membro da Comissão de Legislação e Recursos do Conselho Universitário da USP, desde março de 1999.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Antônio Sacramento, 45 – Portal do Sol – São Carlos - SP - CEP: - Brasil - Tel: (16) 272-0940 - e-mail: [leonidia@sc.usp.br](mailto:leonidia@sc.usp.br)

#### RESUMO

A maneira mais comumente utilizada para remoção de nitrogênio de efluentes é promover a nitrificação em ambiente aeróbio e a desnitrificação em ambiente anóxico. Porém, a partir da observação da seqüência das reações envolvidas nos processos de nitrificação e desnitrificação, a ocorrência de nitrito como produto intermediário em ambos, desperta o interesse na remoção de nitrogênio via nitrito; rota esta que, pela estequiometria, evidencia economia de oxigênio na nitrificação e da adição de fonte externa de carbono na desnitrificação.

Diante do crescente interesse pela remoção via nitrito, este estudo visou estudar a atividade desnitrificante de lodo retirado de um reator em batelada e biomassa imobilizada submetido a aeração intermitente. Tal reator tem sido utilizado para remoção de nitrogênio de água resíduária sintética contendo alta concentração de nitrogênio amoniacal.

Foram montados dois reatores para comparar a velocidade de desnitrificação utilizando etanol como fonte de carbono e nitrito ou nitrato como substrato a ser desnitrificado. A partir deste ensaio, notou-se que a velocidade de desnitrificação partindo do nitrito foi significativamente maior comparada à velocidade do lodo submetido a nitrato.

Para verificar a possibilidade de remoção autótrofa foi montado um reator com substrato composto basicamente por nitrito e nitrogênio amoniacal, porém, a desnitrificação não foi significativa, de modo que não foi possível confirmar se a parcela de desnitrificação ocorrida se deve a rota que utiliza nitrito e amoniacal ou, à presença de carbono remanescente.

**PALAVRAS-CHAVE:** desnitrificação, remoção via nitrito, nitrato, bloqueio por acetileno

#### INTRODUÇÃO

Várias configurações de reatores biológicos têm sido estudadas para a otimização da remoção biológica do nitrogênio. A utilização de aeração intermitente em um mesmo reator permite a ocorrência da nitrificação e desnitrificação minorizando custos operacionais com bombeamento e recirculação do lodo, economia de oxigênio, consumo e geração de alcalinidade e aumento da capacidade tampão do meio.

O reator em batelada e com biomassa imobilizada proposto por RATUSZNEY *et al.* (2000) e por CUBAS *et al.* (2001) mostrou ser eficiente no tratamento anaeróbio de água residuária sintética simulando esgoto sanitário e, o uso de aeração intermitente possibilitou que todo o processo de remoção de nitrogênio ocorresse no mesmo reator Castro & FORESTI (2003), evitando gastos e complicações operacionais com sistemas de bombeamento e recirculação. Além disso o controle dos períodos de aeração permite controlar o pH e a concentração de nitrito para que não atuem como limitantes do processo.

A maneira mais utilizada para a remoção de nitrogênio em sistemas de tratamento biológico, é promover a nitrificação em ambiente aeróbio e a desnitrificação em ambiente anóxico. A alteração do ambiente pode se dar no espaço, pela sucessão de reatores aeróbio e anóxico, ou no tempo, pelo uso de aeração intermitente, o que possibilita a remoção em um único reator.

Outra maneira de se obter nitrogênio gasoso é a chamada desnitrificação curta, através da qual o nitrogênio afluente apresenta-se principalmente na forma de nitrito. Duas maneiras de remoção de nitrogênio via nitrito têm sido estudadas, uma delas é o processo SHARON (HELLINGA *et al.*, 1997), outra a inibição por amônia livre (SURMACZ-GÓRSKA *et al.*, 1997; TURK & MAVINIC, 1989; YOO *et al.*, 1999). Ambas impedem a completa nitrificação, com a interrupção do processo na etapa de nitritação.

A remoção via nitrito pode significar economia de oxigênio durante a nitrificação, já que não ocorre a etapa de oxidação de nitrito a nitrato (TURK & MAVINIC, 1989). Isto leva a uma direta vantagem econômica, pois a aeração representa parcela significativa dos custos operacionais de um sistema de tratamento utilizado para a nitrificação.

Outra vantagem da remoção via nitrito é a maior velocidade específica da desnitrificação (ABELING & SEYFRIED, 1992). Esta pode significar redução no tempo de reação necessário, o que pode levar a redução do volume necessário do reator, que, por sua vez, representa redução nos custos de implantação do sistema.

Para a remoção via nitrito, segundo TURK & MAVINIC (1989), ocorre economia de 40% da fonte de carbono adicionada na etapa de desnitrificação. Isto pode ser confirmado pela comparação da relação DQO/N igual a 2,8 para a remoção de nitrogênio via nitrito (ABELING & SEYFRIE, 1992) à relação DQO/N de 4,5, encontrada para a desnitrificação a partir do nitrato (AESOY *et al.*, 1998; NYBERG *et al.*, 1996).

A presença simultânea de nitrogênio nas formas de amoniacal e nitrito possibilita uma rota alternativa de desnitrificação, pois segundo CERVANTES *et al.* (2001) em ambiente anaeróbio, o nitrogênio amoniacal pode atuar como doador de elétrons auxiliar, e promover a desnitrificação com baixíssimas concentrações de produtos intermediários indesejáveis como nitrito e óxidos nítrico e nitroso (CERVANTES *et al.*, 2001). Em um sistema com aeração intermitente que trata esfente com alta concentração de N-amoniacial, parcela dessa forma não oxidada no período de aeração pode servir como doador auxiliar de elétrons.

Vários estudos têm demonstrado a ocorrência de microrganismos nitrificantes capazes de reduzir  $\text{NO}_2$  a  $\text{NO}$ , ou  $\text{N}_2\text{O}$  sob baixas concentrações de oxigênio dissolvido (BOCK *et al.* 1995). Entretanto tais mecanismos ainda não estão bem esclarecidos.

Esses fundamentos dos processos de nitrificação e desnitrificação despertaram o interesse pelo estudo aprofundado dos parâmetros de operação de um reator de batelada seqüencial e aeração intermitente no Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP. Dentre os principais objetivos do referido trabalho de pesquisa, destaca-se a avaliação da eficiência do reator, no período anóxico, em transformar nitrato e nitrito em nitrogênio gasoso.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial dos microrganismos desnitrificantes presentes no reator, pela comparação da velocidade de formação de  $\text{N}_2\text{O}$  partindo do nitrito e do nitrato. Além disso, verificar a possibilidade de ocorrência do processo desnitrificação autótrofa, ainda pouco conhecido.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliar o potencial dos microrganismos desnitrificantes estimou-se a velocidade do processo de desnitrificação utilizando-se o etanol como fonte de carbono e, como aceptores terminais de elétrons, foram utilizados nitrato e nitrito.

A biomassa utilizada no estudo foi retirada do reator em batelada com biomassa imobilizada e aeração intermitente. Este reator tem sido operado para estudo do tratamento de substrato sintético com alta concentração de nitrogênio amoniacal Castro & FORESTI (2003).

Cubos de espuma de poliuretano servem como matrizes para imobilização da biomassa no reator. Para esse ensaio, o cesto com os cubos de espuma foram retirados do reator no final de seu ciclo, de modo que, revolvendo as matrizes houve desprendimento de biomassa que se depositou no fundo do recipiente e foi utilizada como inóculo nos três reatores do ensaio.

As células microbianas foram incubadas em meio basal com macro e micronutrientes (Schmidt & BELZER, 1984).e, seletivamente, com nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal, de acordo com a proposta do ensaio (Tabela 01).

**Tabela 01 – Composição do substrato dos sistemas estudados**

Reatores	N-nitrato (mg/l)	N-nitrito (mg/l)	N-amoniacal (mg/l)	etanol (mg/l)
R1	30	-	-	64
R2	-	30	-	64
R3	-	30	30	-

Utilizou-se o etanol como fonte de carbono nos reatores R1 e R2. Nitrato e nitrito foram os aceptores terminais de elétrons em R1 e R2, respectivamente.

Ao reator R3 não foi adicionada fonte de carbono, pois pretendia-se verificar a possibilidade de ocorrência de remoção autótrofa de nitrogênio a partir de nitrito e de nitrogênio amoniacal.

O estudo cinético do processo de desnitrificação foi realizado com a quantificação de  $N_2O$ , que é produto da atividade de microrganismos desnitrificantes, usando-se acetileno como bloqueador da redução enzimática de  $N_2O$  para  $N_2$  (YOSHINARI & KNOWLES, 1976).

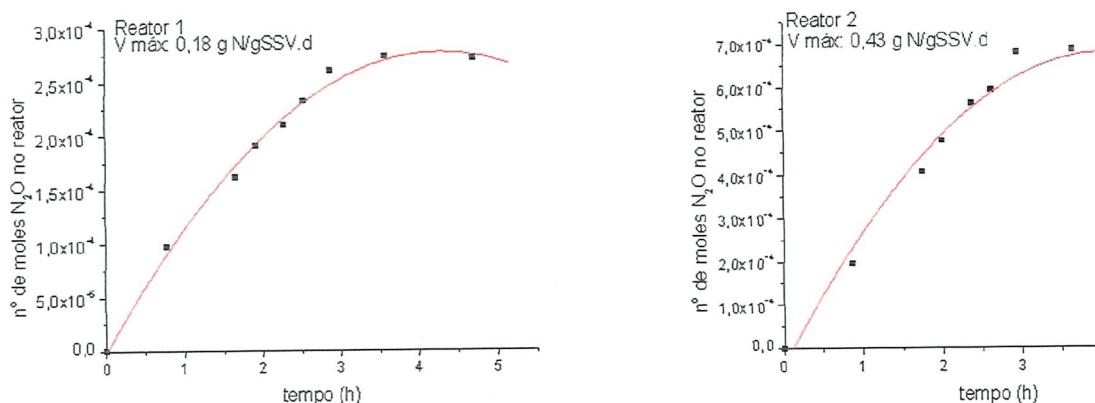
Como esse estudo foi realizado em batelada, as amostras foram mantidas em reatores de 400 mL, contendo 300 mL de material reativo (substrato, macro e micro nutrientes) e 100 mL de volume para gás. Os frascos foram vedados com rolha de borracha, e a seguir 20% de fase gasosa foi substituído por acetileno, à pressão parcial de 10kPa e manipulados a temperatura de  $\pm 30^0C$ .

A concentração acumulada de  $N_2O$  nos frascos foi quantificada por cromatografia a gás, utilizando-se cromatógrafo Gow Mac (série 150), equipado com detector de condutividade térmica e coluna Porapack Q (80-100 mesh), com 2 m de comprimento e  $1/4$ " de diâmetro interno; e temperatura constante do forno  $30^0C$ , acoplado a integrador processador Hp 3396 e hidrogênio (60 mL/min) como gás de arraste. Volumes de 1 mL do biogás retirado da fase gasosa dos reatores foram injetados através de seringa tipo "gas-tight" "Hamilton". As concentrações acumuladas de  $N_2O$  nos reatores foram calculadas a partir da equação proposta por Tiedje (1982). Os resultados experimentais foram ajustados de acordo com uma função polinomial e as velocidades máximas da produção de  $N_2O$  foram calculadas por regressão linear dos pontos da fase exponencial. Com estes valores e a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV), foram calculadas as velocidades máximas específicas para cada situação em estudo.

No final do ensaio foram determinadas as concentrações de nitrito e nitrato para cálculo da eficiência de remoção do nitrogênio. Essas variáveis foram analisadas segundo os procedimentos descritos pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater - APHA (1998).

## RESULTADOS

Na figura 01, R1 e R2 mostram respectivamente as produções acumuladas de  $N_2O$  utilizando-se nitrito e nitrato como aceptores terminais de elétrons e etanol como doador de elétrons ao processo.



**Figura 01 – Produção acumulada de N<sub>2</sub>O ao longo do tempo nos reatores R1 e R2.**

Observa-se que a velocidade de desnitrificação no reator alimentado com nitrito foi de 0,48 gN/gssv.d, cerca de 2,4 vezes maior que a do reator alimentado com nitrato, que foi de 0,18 g N/g ssv.d. Estudos têm demonstrado que a velocidade do processo de desnitrificação via nitrito cerca de 63% superior segundo relato de TURK & MAVINIC (1989), já estudos de ABELING & SEYFRIED (1992) relatam velocidade duas vezes maior por via nitrito.

Os resultados desse estudo, embora preliminares, indicam que a atividade da microbiota foi favorecida pelo uso de nitrito, resultando em maior velocidade do processo.

A tabela 02 mostra as concentrações de nitrito, nitrato e a eficiência de remoção nos reatores estudados.

**Tabela 02 - Concentrações de Nitrito e Nitrato e Eficiência de remoção nos reatores**

Reator	Entrada		Saída		Eficiência de remoção (%)
	NO <sub>2</sub> (mg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	NO <sub>2</sub> (mg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	
R 1	ND	30,00	ND	6,70	78
R 2	30,00	ND	ND	ND	100
R 3	30,00	ND	10,51	15,93	12

ND: não detectado

Embora a relação C/N seja a mesma para os reatores R1 e R2, ocorreu maior eficiência de remoção no reator contendo inicialmente apenas nitrito. No R2, a desnitrificação a partir do nitrito não consome carbono na etapa de redução do nitrato a nitrito, de modo que toda fonte de carbono foi disponibilizada para a conversão de nitrito a N<sub>2</sub>O, o que pode também ter influído positivamente na velocidade do processo. No R3, que não recebeu doador orgânico de elétrons, a remoção foi de aproximadamente 12%. Tal remoção pode ter ocorrido pela utilização carbono remanescente no lodo de inoculo, não caracterizando, portanto, a desnitrificação autotrófica.

## CONCLUSÕES

A maior velocidade específica de desnitrificação foi observada no reator onde ocorreu a desnitrificação curta (via nitrito), indicando economia no tempo de reação. Em um projeto, o menor tempo de reação pode significar redução de volume em reatores contínuos ou menor tempo de ciclo em reatores em batelada.

## Agradecimentos

Essa pesquisa contou com o apoio da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abeling, U.; Seyfried, C. F. (1992) Anaerobic-Aerobic Treatment of High-Strength Ammonium Wastewater - Nitrogen Removal via Nitrite *Wat. Sci. Tech.* **26**(516),1007-1015.
2. APHA; AWWA; WPCF (1995). *Standard methods for examination of water and wastewater*. 20 th. Ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington DC, USA.
3. Castro, L. M.; Foresti, E. (2003) Remoção de nitrogênio em reator em batelada e biomassa imobilizada. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Joinville – SC – Brasil
4. Hellinga, C.; Van Loosdrecht, M. C. M.; Heijnen, J.J. (1997) The SHARON process for nitrogen removal in ammonium rich wastewater. *Medelingen Faculteit. Universiteit Gent* 62 (4b), 1743-1750.
5. Ratusznei, S. M.; Rodrigues, J. A. D.; Camargo, E. F. M.; Zaiat, M.; Borzani, W. Feasibility of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass for wastewater treatment. *Biores. Technol.*, v.75, p.127-132, 2000.
6. Surmacz-Górska, J., Cichon A.; J.;Mikscha, K. Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification. *Water Sci. Technol.*,v.36,n.10, p.73-78, 1997.
7. Tiedje J.M. Denitrification In: Page A. L. (ed). *Methods of soil analysis*. Part 2. Chemical and microbiological properties. Madison, Wisconsin: USA, 1982, p.1011-1026.
8. Turk, O.; Mavinic, D. Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia. *Water Res.*,v.23, n.11, p.1383-1388, 1989.
9. Yoshinari, T. and Knowles, R.(1976) Acetylene Inhibition of Nitrous Oxide Reduction by Denitrifying Bacteria. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **69**, 705-710.