

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**BIOGRÂNULOS AERÓBICOS EM REATOR
SEQÜENCIAL EM BATELADA PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTE DE BIODIGESTOR
PROVENIENTE DA SUINOCULTURA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Stefen Barbosa Pujol

Santa Maria, RS, Brasil

2008

**BIOGRÂNULOS AERÓBICOS EM REATOR SEQÜENCIAL
EM BATELADA PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE DE
BIODIGESTOR PROVENIENTE DA SUINOCULTURA**

por

Stefen Barbosa Pujol

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Biodinâmica e Manejo do Solo, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência do Solo.**

Orientador: Prof. Dr. Celso Aita

Santa Maria, RS, Brasil

2008

P979b

Pujol, Stefen Barbosa, 1982-

Biogrânulos aeróbicos em reator seqüencial em batelada para o tratamento de efluente de biodigestor proveniente da suinocultura / por Stefen Barbosa Pujol ; orientador Celso Aita. – Santa Maria, 2008.

94 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, RS, 2008.

1. Ciência do solo 2. Biotecnologia 3. Dejeito de suínos 4. Água residual 5. Nitrificação 6. Remoção de poluentes I. Aita, Celso, orient. II. Título

CDU: 614.76

Ficha catalográfica elaborada por
Luiz Marchiotti Fernandes – CRB 10/1160
Biblioteca Setorial do Centro de Ciências Rurais/UFSM

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**BIOGRÂNULOS AERÓBICOS EM REATOR SEQUÊNCIAL EM
BATELADA PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE DE
BIODIGESTOR PROVENIENTE DA SUINOCULTURA**

elaborada por
Stefen Barbosa Pujol

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Ciência do Solo

COMISSÃO EXAMINADORA:

Celso Aita, Dr.
(Presidente/Orientador)

Sandro José Giacomini, Dr. (UFSM)
(Co-orientador)

Rodrigo Josemar Seminoti Jacques, Dr. (UNIPAMPA)

Santa Maria, 17 de março de 2008.

Aos meus pais

EU DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao colega, professor, Mestre e, sobretudo, amigo André Paulo Hübner, por sua prontidão irrestrita para tirar dúvidas, auxiliar no Laboratório, ensinar e discutir aspectos relevantes ao projeto além, claro, de ser um tremendo “Cevador de Mate” e “pudinzheiro”, nas poucas horas de folga (da meia-noite às seis da manhã).

Aos bolsistas Andressa Ballem, Janquieli Schirmann e Lineu Leal (e à Andriéli), pelo auxílio responsável, incansável e incondicional nos trabalhos de laboratório, independente de dia e/ou horário. Juntamente ao André e a Aline Leal, esta equipe formou o grupo de pesquisa “BIOGRÂNULOS”, um grupo/família acostumado a trabalhar noite adentro entre uma pizza e outra e, claro, com meus atrasos pela parte da manhã.

A meus pais e à Vó Zilda, sem os quais não seria ninguém, e a meus irmãos; em especial ao “Nitcho”, pelo apoio em diversos momentos da execução deste trabalho, desde o auxílio na elaboração dos dados, até mesmo na hora de por a “mão na merda”.

Ao professor Celso Aita, pela orientação imprescindível ao término desta Dissertação e pela forma paciente e bem humorada de encarar o convívio dia-a-dia, bem como à atenção, respeito, auxílio e ensino prestados no decorrer deste trabalho.

Aos demais colegas de laboratório, tanto de Biologia como de Microbiologia do Solo e do Ambiente, pela amizade e convivência super-humorada, quer fosse na hora do trabalho árduo no Lab., ou nas festas e nas freqüentes rodas de chimarrão.

Aos grandes e inesquecíveis amigos Marcos Stroschein, Janete Baumgardt, Vívi Bugs, Andréa Weber, Genuir Luis, Alisson Pujol, Mateus Perez, Roberta Pujol, Manoeli Lupatini e Débora Trichez, por compartilharem comigo o que mais prezo na vida, a amizade.

Aos também professores Sandro Giacomini, pelo apoio, amizade e auxílio no desenvolvimento da Dissertação do início ao fim do Curso, Pedro Escosteguy, pelas correções na elaboração do projeto, e Rodrigo Jacques, além da amizade à participação na Banca.

Aos amigos e colegas Eduardo Souza, Beto Casali, Luis e Luisa, Elisandra Pocojeski, Gustavo Brunetto, Diovane Moterle, Fabiana Trevisan, Fábio Graupe e demais colegas do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, UFSM, pelos mais de dois anos de convivência e aprendizado.

Aos professores do Departamento de Solos, principalmente à Zaida I. Antonioli, Leandro S. da Silva e Carlos A. Ceretta.

Aos funcionários do Dep. de Solos Antônio Bassaco, Flávio Vieira da Silva, Gládis Uberti e Tarcísio Uberti, pelo auxílio prestado, além da insuperável Rose, sempre de bom-humor e pronta para uma prosa, e do inconfundível Finamor, “gente FINA”.

À Universidade Federal de Santa Maria e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de desenvolver o conhecimento científico.

À CAPES, pela concessão de uma bolsa e, através desta, oportunizar a realização do Curso de Mestrado.

À Olinda, meu Amor, que me incentivou muito, teve paciência para agüentar o meu stress e a distância e que levantou meu ego nas horas difíceis da conclusão da Dissertação.

À Deus, por sempre guiar meus passos.

“Muitos dos meus amigos que estão lendo estas linhas não percebem o quanto são meus amigos nem quanto os adoro e são indispensáveis ao meu equilíbrio vital. A alguns deles não procuro. Basta-me somente saber que eles existem. Só isso me encoraja a seguir em frente pela vida... Se alguma coisa me consome e me envelhece, é que a roda furiosa da vida não me permite ter sempre a meu lado, morando comigo, andando comigo, falando comigo, vivendo comigo, todos os meus amigos. E, principalmente, os que só desconfiam ou talvez nunca vão saber que são meus amigos!.”

Paulo Sant’Ana, coluna “Plágio Póstumo”, ZH, 2002

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil

BIOGRÂNULOS AERÓBICOS EM REATOR SEQÜENCIAL EM BATELADA PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE DE BIODIGESTOR PROVENIENTE DA SUINOCULTURA

AUTOR: Stefen Barbosa Pujol

ORIENTADOR: Celso Aita

Local e Data da Defesa: Santa Maria, 17 de março de 2008.

A fermentação dos dejetos de suínos em biodigestores vem sendo recomendada para o aproveitamento energético do metano (CH₄) produzido, diminuindo assim a emissão desse gás de efeito estufa para a atmosfera. Entretanto, a água residual (efluente de biodigestor), se despejada em cursos d'água, pode causar poluição pois apresenta, ainda, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e teores de N amoniacal mais elevados do que os dejetos *in natura*, além da concentração residual de fósforo e presença de odores e patógenos. Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de um reator seqüencial em batelada (RSB), de biogrânulos aeróbicos, no tratamento de efluente de biodigestor anaeróbico alimentado com dejetos de suínos. Para isso, foi conduzido um experimento no Laboratório de Microbiologia do Solo e do Ambiente, na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria – RS, Brasil. O RSB foi operado por 88 dias, com três ciclos diários de oito horas, sendo que em cada ciclo havia fases seqüenciais distintas: sem aeração, com aeração e sem aeração. Durante esse período avaliou-se a eficiência do processo na remoção de DQO, Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), N amoniacal e N nítrico, Fósforo Total (P total), Sólidos Totais (ST) e odor. A eficiência de remoção foi de 52% para DQO, 37% para P total e próxima a 72% para NTK, N amoniacal e ST. O efluente do reator não apresentou odor perceptível. A nitrificação constituiu-se no principal processo de remoção de N amoniacal durante o tratamento, em reator aeróbico de biogrânulos, da água residual proveniente da biodigestão anaeróbica de dejetos de suínos. Embora o efluente resultante ainda necessite de tratamento complementar para ser despejado no ambiente, o uso de biogrânulos aeróbicos em RSB mostrou ser uma biotecnologia promissora para a remoção de poluentes da água residual avaliada.

Palavras-chave: biotecnologia; dejetos de suínos; água residual; nitrificação; remoção de poluentes.

ABSTRACT

Master Dissertation in Soil Science
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil

AEROBIC BIOGRANULES IN SEQUENTIAL BATCH REACTOR FOR THE TREATMENT OF ANAEROBIC DIGESTER EFFLUENT FROM THE PIGGISH

Author: Stefen Barbosa Pujol

Advisor: Celso Aita

Santa Maria, March 17th, 2008.

The fermentation of pig slurry into anaerobic digesters has been a recommended practice for the energetic utilization of the produced methane (CH₄), thus reducing the emission of this greenhouse gas into the atmosphere. However, the wastewater (effluent of the digester), if dumped in the current water, can cause pollution because it has Chemical Oxygen Demand (COD) and ammoniacal N levels higher than the slurries *in natura*, besides the phosphorus, presence of odor and pathogens. This study had as objective to evaluate the efficiency of a sequential batch reactor (SBR) of aerobic biogranules in the treatment of anaerobic digester effluents fed with pigs slurry. For that, a study was done in the Soil and Environmental Microbiology Laboratory, in Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, Brazil. The SBR was operated for 88 days, with three daily cycles of 8 h, with different sequential stages: without air supply, with air supply and without air supply. During this period the efficiency of the process in the removal of the COD, Total Kjeldahl Nitrogen (TKN), nitric N and ammoniacal N, total Phosphorus (total P), Total Solids (TS), pH and odor were evaluated. The removal efficiency was of 52% for COD, 37% for total P and approximately 72% for TKN, ammoniacal N and TS. The effluent of the reactor did not show noticeable odor. The nitrification was the major process in the removal of the ammoniacal N during the treatment in aerobic granules reactor of the wastewater from anaerobic digestion of pigs slurries. Although the resulting effluent still needs a post-treatment to be dumped in the environmental, the use of aerobic biogranules in SBR showed to be a promising biotechnology for the pollutant removal of the evaluated wastewater.

Keywords: biotechnology; pig slurry; wastewater; nitrification; pollutant removal.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Imagem fotográfica de grânulos aeróbicos (a) e de microscopia eletrônica de varredura (b), Tsuneda et al. (2003). Morfologia externa (c) e estrutura interna de grânulo aeróbico (d), Linlin et al. (2005). Micrografia de varredura a laser de seção do grânulo através de hibridização fluorescente in situ (FISH), mostrando organismos oxidantes de amônio em azul, oxidantes de nitrito em amarelo e outras bactérias em verde (e), Carvalho et al. (2006). Análise FISH de uma seção de um grânulo, mostrando em verde os organismos nitrificantes, em azul os heterotróficos e em vermelho os organismos acumuladores de fosfato (f), de Kreuk (2006).	30
FIGURA 2 – Fluxo de entrada de ar no reator, velocidade de sedimentação da biomassa e tempo de retenção hidráulico (TRH).	38
FIGURA 3 – Esquema do reator seqüencial em batelada (a) e fotografia parcial do reator aeróbico de biogrânulos utilizado no experimento (b).	39
FIGURA 4 – Diagrama das etapas de operação de um ciclo típico completo do reator seqüencial em batelada (RSB).	41
FIGURA 5 – Visualização da biomassa de grânulos e flocos utilizada como inóculo no RSB para o tratamento do efluente de biodigestor anaeróbico (Hübner, 2008).	41
FIGURA 6 – Vista dos três biodigestores anaeróbicos em seqüência. Seta em vermelho indica o terceiro biodigestor, do qual sai o material para o tanque de coleta de efluentes (indicado pela seta em amarelo), onde foi coletada a primeira amostra.	43
FIGURA 7 – Tanque de decantação do efluente de biodigestor (a) e detalhe da tubulação de saída (b), onde foi coletada a 2ª amostra de água residual da digestão anaeróbica de dejetos de suínos.	44
FIGURA 8 – Temperatura ambiente no laboratório e pH do substrato durante o estudo com reator aeróbico de biogrânulos.	46
FIGURA 9 – Concentração de nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+ + N-NH_3$) e N amônia ($N-NH_3$) no afluente do reator de biogrânulos aeróbicos.	47

FIGURA 10 – Esquema da descarga de efluente do reator para cone Imhoff e posterior separação das frações sobrenadante e sólidos do efluente, após 15 min de sedimentação no cone.....	49
FIGURA 11 – Varredura espectrofotométrica de fósforo em amostra de efluente do reator seqüencial em batelada (RSB), de biogrânulos aeróbicos, para determinação do comprimento de onda (λ) ideal para a leitura de P total.	53
FIGURA 12 – Evolução do pH no afluente e efluente do RSB durante parte do experimento. A linha vertical (cinza) indica a separação entre o período sem adição e com adição de carbonato de cálcio (adição de 0,2 a 0,7 g L ⁻¹)......	60
FIGURA 13 – Evolução da temperatura atmosférica e interna ao reator aeróbico de biogrânulos durante o experimento.	61
FIGURA 14 – Percentual de biomassa de grânulos e flocos em relação à altura útil do reator durante o período experimental.	62
FIGURA 15 – Fotografia da biomassa de grânulos utilizada no reator seqüencial em batelada para o tratamento da água residual de biodigestor.	64
FIGURA 16 – Demanda Química de Oxigênio (DQO) durante o tratamento de efluente de biodigestor em reator aeróbico de biogrânulos. A linha vertical tracejada (em verde) define o momento a partir do qual passou a ser utilizado substrato da 2 ^a coleta de efluente de biodigestor.	65
FIGURA 17 – Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) na água residual da digestão anaeróbica de dejetos de suínos (afluente) e após tratamento em reator aeróbico de biogrânulos (efluente).	68
FIGURA 18 – Nitrogênio amoniacal (afluente e efluente), acúmulo de N nítrico (N-NO _x ⁻) e remoção de N amoniacal em reator aeróbico de biogrânulos.....	69
FIGURA 19 – Dinâmica das transformações do nitrogênio inorgânico durante um ciclo de operação típico (dia 77,7) do reator aeróbico de biogrânulos. A linha vertical tracejada (em verde) indica o pH (6,5) a partir do qual a nitrificação é afetada.	70
FIGURA 20 – Cinética de nitrificação em um ciclo típico de operação do reator aeróbico de biogrânulos no tratamento da água residual da suinocultura digerida anaerobicamente.	74
FIGURA 21 – Fósforo total (afluente e efluente) e remoção do P total em reator aeróbico de biogrânulos.	75
FIGURA 22 – Remoção de fósforo durante um ciclo de operação típico do reator aeróbico de biogrânulos.	77

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Composição dos dejetos líquidos de suínos de amostras obtidas na unidade de tratamento de dejetos da Embrapa, Concórdia – SC.	21
TABELA 2 – Padrões químicos relativos a limites máximos de emissão de nitrogênio e fósforo em efluentes líquidos, segundo a legislação ambiental de cada país.	24
TABELA 3 – Análise de coliformes totais e de <i>E. coli</i> nos dejetos de suínos <i>in natura</i> e na água residual da biodigestão anaeróbica.	26
TABELA 4 – Valores médios (mg L^{-1}) de alguns parâmetros avaliados nos dejetos líquidos de suínos <i>in natura</i> e na água residual de biodigestor anaeróbico.	27
TABELA 5 – Tempo e horário de cada etapa de operação no RSB de grânulos aeróbicos, demonstrando a seqüência de operações para os três ciclos iniciais.	40
TABELA 6 – Composição da água residual da biodigestão anaeróbica de dejetos de suínos, em dois momentos de coleta.	45
TABELA 7 – Cronograma de análise da cinética das reações durante um ciclo típico de operação do RSB de grânulos aeróbicos.	54
TABELA 8 – Planejamento e quantidades de carbonato de cálcio adicionado ao afluente.	57
TABELA 9 – Efeito da adição de carbonato de cálcio ao afluente na remoção de poluentes.	80
TABELA 10 – Remoção média de DQO, N, P e Sólidos Totais da água residual de biodigestor anaeróbico tratada em RSB de biogrânulos aeróbicos.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

NT	Nota do Tradutor
g	grama (s)
°C	grau (s) Celsius
h	hora (s)
kg	quilograma (s)
L	litro (s)
M	molar (mol por litro)
cm	centímetro (s)
m	metro (s)
mg	miligrama (s)
mL	mililitro (s)
mg L ⁻¹	miligrama (s) por litro
mm	milímetro (s)
min	minuto (s)
%	percentagem
seg	segundo (s)
d	dia (s)
Fig.	Figura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1	Problemas associados aos dejetos líquidos de suínos	21
2.2	Uso de biodigestores para o tratamento de dejetos de suínos	25
2.3	Potencial do uso de biogrânulos no tratamento de efluentes.....	29
2.3.1	Desenvolvimento de biogrânulos para tratamento de efluentes.....	29
2.3.2	Biogranulação aeróbica em RSB no tratamento de efluentes contendo material orgânico particulado	32
2.3.3	Performance dos biogrânulos na remoção e recuperação de carga orgânica e de nutrientes	32
2.3.4	Potencial dos biogrânulos na remoção de coliformes	35
2.3.5	Uso da biogranulação aeróbica no tratamento de efluentes de biodigestor	36
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	37
3.1	Local do experimento	37
3.2	Período de realização.....	37
3.3	Características do reator	37
3.4	Etapas de operação do RSB.....	40
3.5	Origem do inóculo.....	41
3.6	Características dos biogrânulos	42
3.7	Origem e composição do substrato	42
3.8	Processamento e armazenamento do substrato	45
3.9	Adequação da biomassa de grânulos à carga do afluente	46

3.10	Estudos realizados	48
3.10.1	Observação do comportamento da biomassa	48
3.10.2	Parâmetros avaliados em cada ciclo de operação.....	48
3.10.3	Avaliações do reator aeróbico de biogrânulos na remoção de poluentes.....	49
3.10.4	Avaliação da dinâmica de reações em um ciclo operacional do reator.....	53
3.10.5	Avaliação de SST, SSV e da atividade microbiana nitrificante	55
3.10.6	Adição de álcali no reator para controle de pH.....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	Acompanhamento do sistema RSB de biogrânulos no período avaliado.....	59
4.1.1	Evolução do pH e da temperatura	59
4.1.2	Evolução da biomassa do reator aeróbico de biogrânulos	61
4.2	Desempenho do reator aeróbico de biogrânulos na remoção de poluentes.....	65
4.2.1	Remoção de DQO	65
4.2.2	Remoção de nitrogênio.....	67
4.2.3	Remoção de fósforo.....	75
4.2.4	Remoção de odor.....	79
4.3	Efeito da adição de carbonato de cálcio no afluente sobre a remoção de poluentes..	79
4.4	Viabilidade do pós-tratamento da água residual de biodigestor em reator aeróbico de biogrânulos	81
4.4.1	Síntese dos resultados obtidos.....	81
4.4.2	Melhorias possíveis ao sistema para maximizar a remoção de poluentes.....	83
5	CONCLUSÕES.....	85
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	86
7	REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

O Brasil notabiliza-se por possuir uma grande área agrícola, tendo no setor agropecuário um dos alicerces da sua economia. O agronegócio representou em torno de 23% do PIB brasileiro em 2007 (CNA, 2008).

A suinocultura é um dos “pilares” da agropecuária brasileira, principalmente a partir dos anos 90. Desde 1994 o comércio de carnes suínas apresenta um crescimento exponencial, não só no Brasil, mas em todo mercado internacional. As taxas de crescimento da suinocultura são tão grandes que foram capazes de superar outros mercados de carne já consolidados, como bovinos e frangos, inclusive, tornando a carne de suíno a mais consumida no mundo (GRAZIANO, 2008).

A criação de suínos é realizada tipicamente em pequenas áreas, com elevada densidade de animais por quilômetro quadrado, o que a caracteriza como uma criação intensificada. Em nível mundial, em torno de 80% da produção de carne suína está altamente concentrada em poucos países, como China, alguns pertencentes a União Européia e Estados Unidos, sendo o Brasil o quarto maior produtor e exportador de carne suína mundial.

A concentração de suínos é tamanha na Região Sul do Brasil, que quase metade do rebanho nacional encontra-se nessa região (aproximadamente 45%). Dados recentes do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2006) indicam que o efetivo de suínos teve o maior crescimento entre os demais rebanhos brasileiros, obtendo taxa de crescimento de 3,3%, em 2006, em relação ao ano anterior.

No País, os estados de Santa Catarina (SC), Paraná (PR) e Rio Grande do Sul (RS) são, respectivamente, os principais responsáveis pela produção e comercialização de carne suína. Em sua maior parte, a suinocultura, principalmente, catarinense e gaúcha, é desenvolvida em locais de difícil acesso, como áreas declivosas, em muitas propriedades de pequeno porte e de forma intensificada, o que dificulta o transporte dos dejetos para outros locais. Com isso, grande parte dos dejetos suínos gerados em uma propriedade são, comumente, despejados na própria unidade geradora, isto é, em locais inapropriados, como em rios e/ou córregos d’água e em um mesmo solo repetidas vezes.

As dejeções (fezes + urina) dos suínos criados em confinamento, juntamente com a água disponibilizada aos animais e a de lavagem das baias e, ainda, aos restos de rações formam a água residual da suinocultura. Esta apresenta características capazes de poluírem diferentes ambientes. Dentre os principais fatores que contribuem para o potencial poluente da água residual da suinocultura estão: elevada carga orgânica, concentração de nutrientes

(principalmente, nitrogênio e fósforo) e de metais (em especial, zinco e cobre), presença de organismos patogênicos, emissão de maus-odores, geração de grande volume de dejeções e a criação, predominantemente, intensificada e em áreas acidentadas.

Essa última característica, aliada à presença de nitrogênio (N), em boa parte, na forma mineral, propicia a rápida contaminação do solo e das águas com nitrato (NO_3^-). Também, torna-se facilitada a contaminação por fósforo, preponderantemente em lagoas e águas paradas e/ou de pouca vazão. Outro fator poluente, também relacionado ao nitrogênio, é o N amoniacal, isto é, o N na forma de amônio (NH_4^+) ou amônia (NH_3). A concentração de um ou outro está relacionada ao pH; quanto maior for o pH, maior será a presença de amônia – gás volátil, tóxico e de odor desagradável, ocasionando poluição do ar.

Um método empregado na atualidade para “tratar” os resíduos diz respeito à diluição dos mesmos. Porém, na verdade, através da diluição não se realiza nenhum tratamento e, conseqüentemente, ao dar um destino ao resíduo, estará sendo gerado um problema ambiental. Da mesma forma pensam Wilsenach et al. (2003) ao afirmarem que “dilution is never a solution for pollution”¹. Os autores consideram ainda, que energia e recursos com potencial de reutilização, como nutrientes e água presentes em um resíduo, não podem ser desperdiçados, mas sim devem ser reaproveitados através de sistemas integrados de tratamento.

Seguindo esta linha de raciocínio, a tendência é de mudança dos atuais sistemas de tratamento de um resíduo, os quais visavam, principalmente, a remoção de nutrientes, o que é insustentável ambientalmente. Por isso, os novos sistemas biológicos de tratamento de dejetos, efluentes e resíduos em geral devem viabilizar não só a remoção de nutrientes mas também, e principalmente, a concentração desses na biomassa microbiana propiciando a valorização do resíduo, bem como a sua exportação para áreas afastadas do local de produção dos resíduos orgânicos.

Atualmente, os principais processos utilizados para a remoção de poluentes da água residual da suinocultura são as lagoas (de estabilização, anaeróbica e de plantas), os digestores anaeróbicos, e os diversos tipos de reatores – aeróbicos e híbridos (anaeróbicos/aeróbicos).

Várias pesquisas já foram realizadas utilizando reatores com etapas diferentes em um mesmo ciclo de operação, isto é, associando fases anaeróbicas, aeróbicas e anóxicas, com o intuito de permitir remoção mais eficiente de poluentes, como N e P (MEYER et al., 2005; SOEJIMA et al., 2006; TSUNEDA et al., 2006; WANG et al., 2006).

¹ NT: diluição nunca é uma solução à poluição.

O reator seqüencial em batelada (RSB) com a nova biotecnologia de grânulos aeróbicos, durante fases sem e com a presença de aeração, parece ser uma alternativa para a realização de tratamento de diferentes tipos de efluentes, desde sintéticos, até industriais e agro-industriais. Todavia, pesquisas nessa área são ainda raras no Brasil, evidenciando a necessidade de aprofundar o conhecimento científico nessa linha de pesquisa, buscando um sistema eficaz e de ponta no tratamento das águas residuais geradas pela suinocultura brasileira.

Baseado no exposto foi conduzido este trabalho, o qual está fundamentado nas seguintes hipóteses:

- a) biogrânulos aeróbicos são capazes de adaptarem-se a substrato diferente do qual foram desenvolvidos;
- b) o reator aeróbico de biogrânulos constitui um processo de elevada eficiência na remoção de poluentes da água residual da digestão anaeróbica de dejetos de suínos.

OBJETIVO GERAL

Avaliar o processo de biogranulação aeróbica, em reator seqüencial em batelada, no tratamento da água residual suinícola digerida anaerobicamente.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) investigar o potencial de uso de biogrânulos aeróbicos, previamente desenvolvidos (HÜBNER et al., 2006)², como inóculo em RSB no tratamento de água residual da digestão anaeróbica de dejetos de suínos;

² Trabalho desenvolvido como parte da Tese de Doutorado, em elaboração, de André Paulo Hübner no Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Santa Maria, RS.

- 2) determinar a eficiência do processo de biogranulação aeróbica, em reator seqüencial em batelada, na remoção de carga orgânica, sólidos e nutrientes, especialmente nitrogênio e fósforo, de água residual proveniente do processo de digestão anaeróbica dos dejetos suínos;
- 3) analisar as biotransformações do nitrogênio, bem como a cinética de remoção de N, durante operação do reator seqüencial em batelada, contendo três etapas seqüenciais: sem aeração/aerada/sem aeração;
- 4) verificar o potencial das células bacterianas presentes em biogrânulos em promoverem a remoção de fósforo, através de etapas seqüenciais sem aeração/com aeração, em um ciclo de operação do reator;
- 5) avaliar qualitativamente a possibilidade de remoção de maus-odores em reator aeróbico de biogrânulos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Problemas associados aos dejetos líquidos de suínos

Os dejetos gerados pela criação de suínos possuem diversos problemas associados a sua composição, dentre os quais o alto risco de contaminação do ambiente. A presença de nutrientes, como nitrogênio (N) e fósforo (P), em elevada concentração nos dejetos pode proporcionar poluição do solo e eutrofização de corpos d'água. Além dos nutrientes já mencionados, os níveis de potássio (K), cálcio (Ca), e magnésio (Mg), e de metais pesados, como zinco (Zn) e cádmio (Cd), são elevados nos dejetos líquidos de suínos. Também, a elevada concentração de carga orgânica e a presença de microrganismos patogênicos de origem entérica tornam os dejetos potenciais poluentes do ambiente. Na Tabela 1 são mostrados os teores médios de alguns desses potenciais poluentes, extraídos do trabalho de Silva (1996).

A carga orgânica dos dejetos refere-se a sua concentração em carbono orgânico, a qual é expressa em DQO (Demanda Química de Oxigênio). A DQO representa a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente o carbono da amostra. Já a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) representa a necessidade de oxigênio para realizar oxidação bioquímica do carbono, sendo que o teste é realizado em 5 dias (DBO₅).

Tabela 1 – Composição dos dejetos líquidos de suínos de amostras obtidas na unidade de tratamento de dejetos da Embrapa, Concórdia – SC.

Parâmetro	Mínimo	Máximo	Média
	----- mg L ⁻¹ -----		
DQO	11.530	38.448	25.543
Sólidos totais	12.697	49.432	22.399
Sólidos voláteis	8.429	39.024	16.389
Sólidos fixos	4.268	10.408	6.010
Nitrogênio total	1.660	3.710	2.374
Fósforo total	320	1.180	578
Potássio	260	1.140	536

Fonte: adaptado de Silva (1996).

A literatura menciona, ainda, como problemas ambientais ligados aos dejetos de suínos a presença de maus odores e a proliferação de insetos (BELLI FILHO et al., 2001).

Diversos gases são produzidos através da decomposição dos dejetos líquidos de suínos durante o seu armazenamento. Alguns desses gases podem causar odores desagradáveis e riscos à saúde, como amônia, aminas voláteis, sulfetos e mercaptanos; enquanto outros gases estão associados a problemas ambientais relativos à destruição da camada de ozônio (óxidos de nitrogênio), à chuva ácida (compostos de enxofre) e ao efeito estufa. Importância fundamental ao aquecimento global é atribuída à produção de alguns gases de efeito estufa (GEE) durante armazenamento e processamento de dejetos, como dióxido de carbono (ou gás carbônico, CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O); sendo que o “poder poluente” de CH_4 e N_2O é, aproximadamente, 20 e 300 vezes superior ao do CO_2 , respectivamente (USEPA, 2008; COSTA et al., 2006; JANTALIA et al., 2006; BÉLINE; MARTINEZ, 2002).

A eutrofização de lagoas, córregos e outros corpos d’água pode ser derivada da liberação de efluentes da suinocultura diretamente nesses corpos receptores ou em locais onde possa ocorrer a infiltração ou escoamento para os mesmos. Eutrofização é o processo resultante do enriquecimento da água em nutrientes, principalmente N e P, o que remete em aumento da biomassa de organismos fotossintetizantes (algas e cianobactérias). A morte gradativa desses organismos pode conduzir à redução do nível de oxigênio do sistema, comprometendo a vida dos organismos aeróbios.

Na Tabela 1, percebe-se o quanto é elevado o teor de nitrogênio total nos dejetos líquidos de suínos. Considerando que aproximadamente 60% do N total encontra-se na forma amoniacal (SCHERER et al., 1996), o valor médio de N amoniacal ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NH}_3$) nos dados de Silva (1996) estaria em torno de 1.425 mg L^{-1} . As conseqüências negativas dessa elevada concentração em N amoniacal e da sua rápida nitrificação poderão ser a lixiviação de nitrato (NO_3^-), contaminando a água do lençol freático, além da perda de N na forma de N_2O por desnitrificação no solo (AITA et al., 2007).

Para as cianobactérias aquáticas o P se constitui em um dos principais nutrientes limitantes para o seu crescimento, já que muitas delas são diazotróficas, ou seja, capazes de fixarem o nitrogênio da atmosfera (N_2). Quando há a deposição de dejetos suínos, haverá maior disponibilidade de fósforo às cianobactérias, podendo ocorrer a proliferação excessiva destes microrganismos. Esse fenômeno, que pode ocorrer tanto com cianobactérias quanto algas, é chamado “bloom” de crescimento ou de disseminação. Portanto, o fósforo é considerado um elemento de fundamental relevância nos estudos de qualidade ambiental e a

sua inserção em ambientes aquáticos a mais crítica (KORTSTEE et al., 1994) por propiciar, principalmente, a ocorrência de eutrofização.

O Ministério do Meio Ambiente brasileiro, em busca de limitar as emissões de poluentes e evitar a contaminação do ambiente, divulgou uma resolução através do CONAMA referente a emissão e disposição de efluentes, cujos aspectos principais são os seguintes:

- Art. 29. A disposição de efluentes no solo, mesmo tratados, não poderá causar poluição ou contaminação das águas.
- Art. 34. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo...(CONAMA, 2005)

Ainda, no parágrafo primeiro do artigo 34:

§ 1º O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente (CONAMA, 2005).

Nota-se através dessa resolução a crescente preocupação com a poluição ambiental decorrente dos efluentes. Porém, mesmo assim, muito pouco até o presente momento é realizado pelos produtores e agroindústrias no tocante ao tratamento de dejetos de suínos, além de haverem poucos incentivos e quase inexistente fiscalização do governo.

Do mesmo modo que no Brasil, também na China há necessidade de maiores investimentos em sistemas de tratamento e na fiscalização das emissões de efluentes pelas indústrias e agroindústrias. De acordo com Wang et al. (2008), o governo chinês quer evitar que a totalidade dos rios do país sejam contaminados.

Na Tabela 2, onde estão apresentadas as concentrações máximas permitidas de N e P em efluentes líquidos, verifica-se a grande amplitude dos valores ditos “limites máximos de emissão”. Esta Tabela mostra, ainda, que os limites de nitrogênio e fósforo total, no Brasil (CONSEMA, 2006), são enquadrados em faixas, as quais consideram as diferentes vazões diárias de lançamento de efluentes líquidos. Assim, esta legislação considera limites de NTK de 20, 20, 15 e 10 mg L⁻¹, em razão das respectivas vazões de até 100, de 100 a 1.000, de 1.000 a 10.000 e maior que 10.000 m³ d⁻¹, sendo que, para as mesmas vazões, apresenta os seguintes níveis de P total: 4, 3, 2 e 1 mg L⁻¹.

A maior parte dos sistemas de tratamento de efluentes é projetada visando, somente, a remoção de nutrientes e redução de carga orgânica para que, com isso, possam atender às exigências das legislações ambientais (Tabela 2). Essa preocupação é observada

principalmente nos países onde já existe racionamento de água e onde o custo para abastecimento é consideravelmente elevado.

Tabela 2 – Padrões químicos relativos a limites máximos de emissão de nitrogênio e fósforo em efluentes líquidos, segundo a legislação ambiental de cada país.

País	N total	N amoniacal	P total
	----- mg L ⁻¹ -----		
Brasil	20,0 ¹	20,0 ²	3,0 ¹
China ³	15,0	-	0,5
União Européia ³	10,0	-	1,0

¹ extraído de CONSEMA-RS (2006), para uma vazão de 100 a 1000 m³ dia⁻¹, neste considerou-se o valor de NTK como N total; ² extraído de CONAMA (2005); ³ extraído de Hao; van Loosdrecht (2003).

Brasil e China (Tabela 2) constituem exemplos de onde se observa uma lenta, mas crescente preocupação ambiental quanto à poluição das águas superficiais e sub-superficiais. A China é um grande exemplo da lentidão com que são tomadas medidas de proteção ambiental e no quanto esse atraso pode afetar a economia, a política, a sociedade e principalmente o ambiente. Segundo Wang et al. (2008) mais de 80% dos rios chineses possuem algum grau de contaminação.

De acordo com Perdomo et al. (2001), o maior problema para a adequação da suinocultura às exigências de emissões de efluentes pela legislação brasileira é o fato de que as ações para a melhoria da qualidade do ar e redução do poder poluente dos dejetos de suínos, a níveis aceitáveis, requerem investimentos significativos. Além de, normalmente, se tratar de valores acima da capacidade de pagamento do produtor e, muitas vezes, sem garantias de atendimento das exigências da legislação ambiental, não há incentivo por parte das agroindústrias em solucionar as questões relativas à proteção do ambiente, mas sim, quando ocorre, visa a obtenção de certificados ou de autorizações para a exportação dos produtos.

Entre as principais tecnologias existentes para o tratamento de dejetos de suínos, Belli Filho et al. (2001) destacam a criação dos suínos sobre camas biológicas e o tratamento em lagoas e reator anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo (Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor – UASB).

No trabalho desenvolvido por Medri (1997), o qual avaliou a eficiência do sistema de lagoas naturais no tratamento de dejetos de suínos, verificou-se que é necessário um pré ou pós tratamento às lagoas para atender aos padrões de emissões de efluentes líquidos e que possui, também, elevado tempo de retenção hidráulico como limitação.

Reatores anaeróbicos como o UASB e o de Circulação Interna (Internal Circulation – IC) possuem como vantagens, aos sistemas convencionais de tratamento, menor demanda por volume de reator, menor requerimento de área, menores custos de implementação, menor demanda energética e menor TRH (BELLI FILHO et al., 2001; DENG et al., 2006). Outros reatores anaeróbicos como os biodigestores apresentam várias dessas características, porém não satisfazem algumas, como o TRH e a demanda por área, bem como são considerados insuficientes na estabilização do resíduo (PALHARES, 2007). Novas biotecnologias, como a biogranulação aeróbica em reator seqüencial em batelada estão sendo avaliadas.

É importante ressaltar que as tecnologias de tratamento de efluentes devem prezar não apenas pela remoção de carga orgânica e elementos da fração líquida, mas também pela recuperação dos nutrientes e sua reintegração ao ciclo produtivo. Conforme Hao; van Loosdrecht (2003), os trabalhos de pesquisa nesta área devem buscar, além de melhorias na qualidade do ambiente, o desenvolvimento de processos sustentáveis para o tratamento de efluentes. Esses processos, ditos sustentáveis, devem ser caracterizados por mínima oxidação de DQO juntamente com máxima formação de metano (através da conversão de DQO), mínimo consumo de energia, menores emissões possíveis de gás carbônico (CO_2), mínima produção de lodo e por possibilitar a recuperação de nutrientes, dentre os quais fosfato.

2.2 Uso de biodigestores para o tratamento de dejetos de suínos

Atualmente, os biodigestores anaeróbicos de dejetos de suínos estão sendo utilizados sob dois enfoques principais: a produção de gás combustível e a venda de créditos de carbono; embora o emprego como tratamento dos dejetos e geração de biofertilizante, erroneamente, ainda ocorra.

O combustível refere-se ao gás metano (CH_4), cujo processo de produção depende essencialmente da presença e ação de bactérias acidogênicas, acetogênicas e metanogênicas capazes de converter carga orgânica (DQO) em biogás (CH_4). O metano gerado é levado, então, à combustão para fornecer energia. No caso de haver sobra de energia na propriedade,

este processo passa a ser considerado como gerador de renda, através de venda da energia excedente.

No entanto, a utilização atual de biodigestores está direcionada à obtenção de renda através da venda de créditos de carbono, conforme estabelece o Protocolo de Kyoto. Esta “venda de créditos” é considerada pelo fato de diminuir o efeito poluidor da atmosfera pelo CH_4 já que o mesmo é convertido a CO_2 durante a sua combustão e, ainda, devido ao CO_2 ser cerca de 20 vezes menos poluente do que o metano.

Percebe-se que, atualmente, a utilização de biodigestores está baseada, principalmente, na obtenção de renda. Pouca atenção tem sido dada sobre a presença de elevada concentração de poluentes, sejam químicos ou biológicos, no efluente resultante da biodigestão. É importante enfatizar a necessidade de tratamento posterior à digestão anaeróbica de dejetos de suínos, pois grande parte dos poluentes, dos patógenos e dos maus-odores permanecem após esse processo. Ou seja, o sistema de digestão anaeróbica não pode ser considerado como um sistema de tratamento, mas somente como um processo que propicia a conversão parcial de formas orgânicas de carbono (C) em inorgânicas, principalmente CH_4 (aproximadamente 70 % do C mineralizado) e CO_2 .

Os valores para os diferentes parâmetros dos efluentes da biodigestão anaeróbica, apresentados nas Tabelas 3 e 4, indicam que os mesmos apresentam níveis elevados de microrganismos patogênicos, de carga orgânica (DQO) e de nutrientes.

A população de bactérias do grupo coliformes totais e de *Escherichia coli*, indicadores potenciais de microrganismos patogênicos de origem fecal, foi avaliada por Cheng et al. (2004) nos dejetos líquidos de suínos *in natura* e nos efluentes da biodigestão anaeróbica (Tabela 3). Observa-se que embora o processo de biodigestão anaeróbica foi capaz de reduzir a população dos microrganismos indicadores, a população remanescente ainda é elevada, evidenciando a necessidade de tratamento subsequente.

Tabela 3 – Análise de coliformes totais e de *E. coli* nos dejetos de suínos *in natura* e na água residual da biodigestão anaeróbica.

Amostra	Coliformes Totais NMP/100 mL	<i>Escherichia coli</i> NMP/100 mL
Dejetos líquidos de suínos <i>in natura</i>	$4,11 \times 10^9$	$2,82 \times 10^8$
Efluente de biodigestor anaeróbico	$5,00 \times 10^6$	$1,70 \times 10^6$

Fonte: modificado de Cheng et al.(2004).

A Tabela 4 mostra a manutenção de elevados teores para alguns parâmetros presentes na água residual da digestão anaeróbica de dejetos de suínos. A redução de metais – cobre e zinco – deve-se, provavelmente, à precipitação com o fosfato solúvel, o qual possui níveis elevados tanto nos dejetos líquidos de suínos quanto no efluente do biodigestor.

A Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) do Rio Grande do Sul, embasada nos padrões de emissão divulgados pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA, 2006), estabelece como limite máximo para o lançamento de efluentes contendo fósforo, com vazão superior a $100 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$, o valor de $3,0 \text{ mg P total L}^{-1}$ (Tabela 2). Este valor é ultrapassado em aproximadamente 34 vezes pelo efluente do digestor anaeróbico (Tabela 4).

Tabela 4 – Valores médios (mg L^{-1}) de alguns parâmetros avaliados nos dejetos líquidos de suínos *in natura* e na água residual de biodigestor anaeróbico.

Parâmetros	Dejetos de suínos <i>in natura</i>	Efluente de biodigestor
NTK	1.603,0	1.166,0
N-NH ₄ ⁺	958,0	988,0
P total	357,0	101,0
P-PO ₄ ⁻	176,0	87,0
DQO	17.247,0	1.102,0
COT	2.818,0	365,0
ST	12.500,0	3.000,0
SV	7.994,0	886,0
K	808,0	576,0
Cu	1,3	0,1
Zn	15,0	0,8
pH ¹	7,1	7,4

Fonte: modificado de Cheng et al. (2004). ¹ Adimensional.

A legislação brasileira, através do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece como padrão de emissões de nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺) nos efluentes líquidos o valor de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2005). O nível de N amoniacal no efluente do biodigestor (Tabela 4) também é superior, em cerca de 50 vezes ao permitido para o descarte de efluentes.

Estes resultados apresentados por Cheng et al. (2004) reforçam a necessidade de encontrar formas de tratamento de águas residuais de digestores anaeróbicos.

Em trabalho realizado por Scherer et al. (1996), foram avaliadas 98 amostras de dejetos líquidos de suínos da região Oeste de Santa Catarina, em diferentes sistemas de armazenamento e, nestas, foi constatada uma variação na proporção de nitrogênio amoniacal na faixa de 40 a 60% do nitrogênio total. Esta proporção de $N-NH_4^+$ em relação ao N total foi verificada, também, nos dejetos *in natura* de suínos por Cheng et al. (2004).

Entretanto, nos efluentes da digestão anaeróbica de dejetos de suínos a proporção de $N-NH_4^+$ é ainda maior. Na Tabela 4 percebe-se que ela foi próxima a 85% do nitrogênio total, o que causa maiores problemas para o manejo correto dos efluentes de biodigestor, já que o N na forma amoniacal é solúvel e por isso, apresenta elevado potencial de poluição do ambiente. Esses teores elevados de N mineral do efluente de biodigestor se devem à mineralização de parte do nitrogênio orgânico dos dejetos de suínos *in natura* durante o processo de biodigestão anaeróbica, já que durante o processo ocorre redução dos teores de N Total Kjeldhal (Tabela 4).

Na digestão anaeróbica de dejetos de suínos, muitos compostos voláteis são gerados. Ácidos graxos voláteis, compostos fenólicos e amônia são exemplos de gases gerados e que estão associados a odores desagradáveis e a riscos de danos à saúde. Também são gerados óxidos de nitrogênio, metano, dióxido de carbono e compostos de enxofre, aos quais estão associados os problemas ambientais de destruição da camada de ozônio, efeito estufa e chuva ácida.

Importante informação a ser extraída da Tabela 4 é a grande redução de carga orgânica pelo processo de digestão anaeróbica. No entanto, além de não reduzir a DQO a níveis que possibilitem o descarte direto dos efluentes de biodigestores, esta redução acarreta em diminuição do conteúdo de C, de forma desproporcional à diminuição do conteúdo de N. Este desbalanço proporciona aos efluentes de digestores anaeróbicos a característica de possuírem baixa relação carbono:nitrogênio ($C/N = 0,35$), o que dificulta o tratamento biológico desse tipo de efluente, pois prejudica o crescimento microbiano pela pouca disponibilidade em C.

Outro problema associado aos efluentes da digestão anaeróbica é a baixa biodegradabilidade do material orgânico resultante no efluente final, dificultando a decomposição completa dos resíduos orgânicos e a assimilação dos nutrientes pelos microrganismos (OBAJA et al., 2003).

Deng et al. (2006) encontraram pouca eficiência no tratamento de efluentes da biodigestão anaeróbica de dejetos de suínos diretamente por processo microbiano aeróbico.

Na pesquisa desenvolvida por estes autores, o uso de reator seqüencial em batelada no tratamento de efluentes de biodigestor foi pouco eficiente na diminuição de carga orgânica, removendo apenas 7,5% da DQO. Este reator, no entanto, atingiu níveis de remoção de DQO próximos a 90% após a mistura de dejetos de suínos *in natura* com os efluentes da digestão anaeróbica, na proporção de 1:2. Os autores atribuem estes resultados ao pequeno teor de material orgânico biodegradável restante após a digestão anaeróbica e, também, à baixa relação DQO/N-NH₄⁺ nesse efluente. Através da adição de dejetos de suínos *in natura* foi possível elevar os níveis de biodegradabilidade e da relação DQO/N-NH₄ dos efluentes do reator anaeróbico, e melhorar a eficiência de remoção de carga orgânica e de nitrogênio. Entretanto, é importante salientar que o trabalho de Deng et al. (2006) foi desenvolvido com lodo ativado e não com biogrânulos, os quais podem apresentar dinâmica diferente de reações no RSB.

2.3 Potencial do uso de biogrânulos no tratamento de efluentes

2.3.1 Desenvolvimento de biogrânulos para tratamento de efluentes

Biogranulação é um processo que envolve o agrupamento de microrganismos “livres” em um tipo especial de biofilme, organizado e composto somente por bactérias; esses agregados bacterianos compactos, sob condições específicas, adquirem formato arredondado, até atingirem o estado maduro de um grânulo. Liu; Tay (2004) fazem, ainda, referência aos grânulos como sendo uma comunidade microbiana contendo milhões de indivíduos bacterianos, de diversos grupos, e que, dessa forma, constituem um micro-ecossistema.

Os biogrânulos permitem elevada retenção de biomassa em um reator (6 a 12 g L⁻¹) e o tratamento rápido de efluentes com elevada carga poluidora. Outra característica dos biogrânulos é a capacidade de serem fácil e rapidamente separados do efluente por sedimentação ou por peneiramento. A Figura 1 mostra algumas imagens de biogrânulos, as quais possibilitam visualizações fotográficas de vários grânulos e microscópicas de alguns grânulos com grande ampliação (Fig. 1a e 1b), da estrutura externa e interna do grânulo (Fig. 1c e 1d) e de seções de um grânulo (Fig. 1e e 1f) diferenciando os grupos bacterianos presentes.

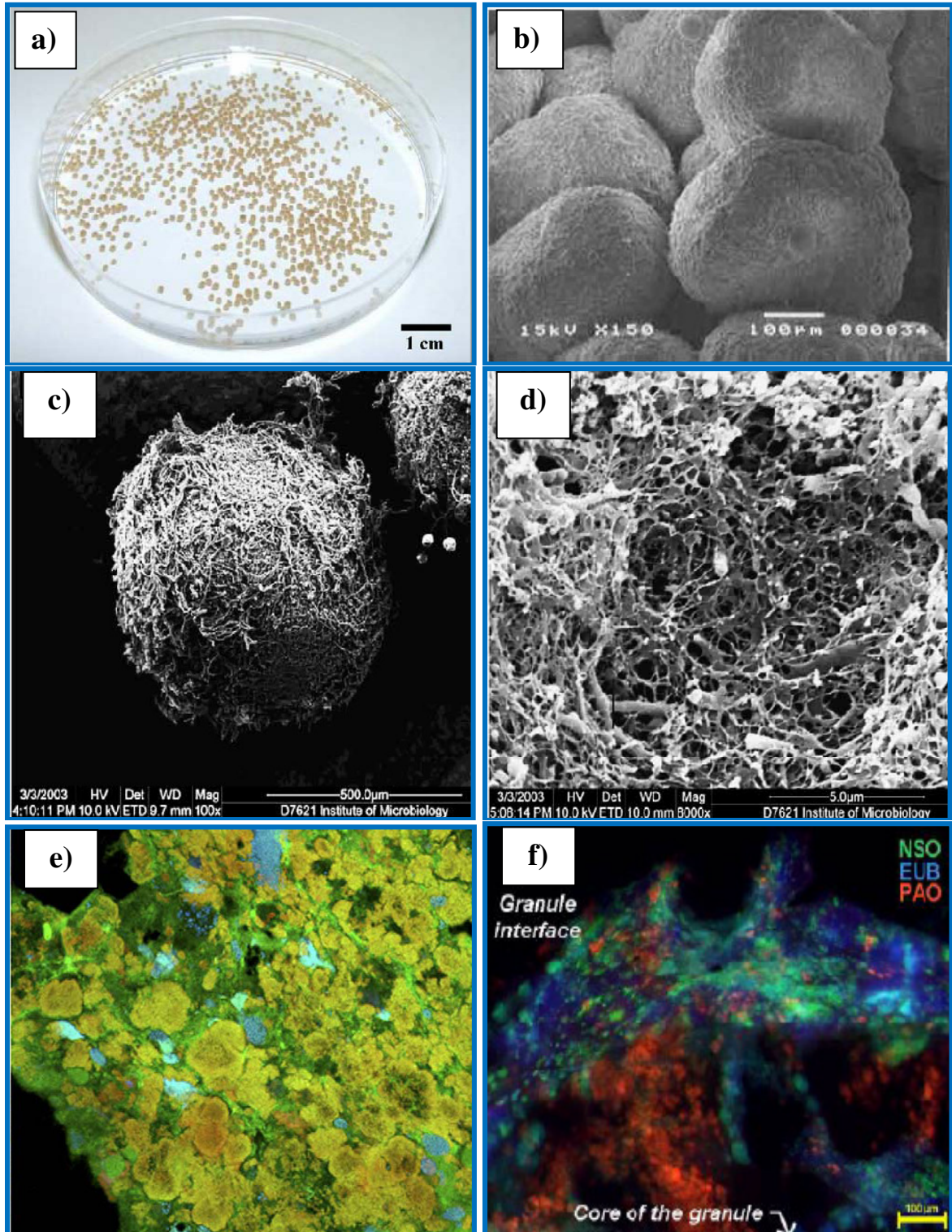


Figura 1 – Imagem fotográfica de grânulos aeróbicos (a) e de microscopia eletrônica de varredura (b), Tsuneda et al. (2003). Morfologia externa (c) e estrutura interna de grânulo aeróbico (d), Linlin et al. (2005). Micrografia de varredura a laser de seção do grânulo através de hibridização fluorescente in situ (FISH), mostrando organismos oxidantes de amônio em azul, oxidantes de nitrito em amarelo e outras bactérias em verde (e), Carvalho et al. (2006). Análise FISH de uma seção de um grânulo, mostrando em verde os organismos nitrificantes, em azul os heterotróficos e em vermelho os organismos acumuladores de fosfato (f), de Kreuk (2006).

A morfologia de biogrânulos aeróbicos é completamente diferente de qualquer outro tipo de biofilme, como dos biofilmes de lodos ativados na forma de flocos. A forma de um biogrânulo aproxima-se de esférica à arredondada, e a superfície externa possui coloração clara (LIU; TAY, 2004). Já o diâmetro médio varia de 0,2 a 5,0 mm, embora alguns autores cite diâmetros de grânulos aeróbicos de até 8,0 mm (MISHIMA; NAKAMURA, 1991).

Os biogrânulos podem ser formados em condições aeróbicas e anaeróbicas. A primeira referência à formação de grânulos anaeróbicos é de Lettinga (1980), em reator anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB). Já a ocorrência de granulação aeróbica foi relatada por Mishima; Nakamura (1991), trabalhando em um bioreator aeróbico de fluxo ascendente contínuo. Posteriormente, Morgenroth et al. (1997) foram os primeiros a utilizarem biogrânulos aeróbicos, no tratamento de efluentes do processamento de beterraba açucareira, em reatores seqüenciais em batelada (RSB).

RSB são reatores operados em batelada, isto é, a entrada do resíduo (afluente) se dá por um determinado período (alimentação) e, esta, somente ocorre após o término da etapa anterior de descarga do resíduo tratado ou, saída do efluente. Porém, alimentação e descarga (entrada e saída) nunca ocorrem simultaneamente. Assim, esta operação é seqüencial, bem como as demais operações do sistema.

Em uma revisão sobre o processo de biogranulação e o potencial dos grânulos aeróbicos e anaeróbicos no tratamento de diversos tipos de efluentes, Liu; Tay (2004) constataram que os grânulos desenvolvidos aerobicamente possuem maior eficiência que grânulos anaeróbicos, principalmente, na remoção de nutrientes dos efluentes.

Alguns autores citam, ainda, a possibilidade de utilizar processos combinando as fases anaeróbica e aeróbica em um mesmo ciclo de operação do RSB (ARROJO et al., 2004; CASSIDY; BELIA, 2005; de KREUK et al., 2005; ERGÜDER; DEMIRER, 2005), visando a remoção simultânea de carga orgânica e de alguns nutrientes, como N e P.

Também é relatada a viabilidade de realizar a alimentação do reator durante a fase anaeróbica do ciclo e no sentido base-topo, isto é, de baixo para cima (de KREUK et al., 2005) oportunizando, assim, a movimentação dos grânulos em um fluxo ascendente e manutenção de suas principais características morfológicas: forma arredondada do grânulo, tamanho pequeno, dentre outras.

Convém destacar que a maioria destas pesquisas, com biogrânulos, foi desenvolvida utilizando substrato sintético, o que difere do tratamento de efluentes oriundos das dejeções de animais, os quais possuem material particulado, podendo implicar em maiores dificuldades

para o seu tratamento. O processo de degradação do material orgânico pode ser alterado na presença de partículas.

2.3.2 Biogranulação aeróbica em RSB no tratamento de efluentes contendo material orgânico particulado

A composição de um grânulo diz respeito a interações de diversas espécies bacterianas arrançadas de forma muito densa, possuindo geralmente milhões de organismos por grama de biomassa (LIU; TAY, 2004). Esta diversidade em um único grânulo permite a coexistência de populações com diferentes papéis na degradação de resíduos de constituição complexa.

As primeiras referências na literatura sobre o tratamento de efluentes contendo material orgânico particulado são recentes. Morgenroth et al. (1997) e Schwarzenbeck et al. (2004) desenvolveram pesquisas com resíduos de beterraba açucareira e com efluentes derivados do processamento de cevada, respectivamente.

Schwarzenbeck et al. (2005) foram os primeiros pesquisadores a utilizar grânulos aeróbicos, em reator seqüencial em batelada, no tratamento de efluentes derivados da criação de animais, os quais contém material orgânico particulado.

Seguindo a linha de pesquisa desenvolvida por Schwarzenbeck et al. (2005), Hübner et al. (2006) realizaram trabalho de pesquisa visando a formação de grânulos aeróbicos a partir de material orgânico particulado como substrato. Este foi o primeiro trabalho objetivando o tratamento de dejetos de suínos *in natura* com o uso de biogrânulos, em RSB, no Brasil.

Enquanto Schwarzenbeck et al. (2005) utilizaram como substrato os efluentes da bovinocultura leiteira, Hübner et al. (2006) utilizaram dejetos líquidos de suínos. Ambos os trabalhos, não só atingiram o objetivo de formação de biogrânulos como, evidenciaram o potencial de grânulos aeróbicos no tratamento de efluentes contendo material particulado.

Há pouco tempo, Zhang et al. (2005) utilizaram biogrânulos aeróbicos para o tratamento de efluente de reator UASB e obtiveram elevada eficiência no tratamento. Embora o substrato para o desenvolvimento dos grânulos, dessa pesquisa, tenha sido um substrato sintético, os biogrânulos demonstraram potencial para uso como inóculo para o tratamento de outros tipos de substratos, diferentes do qual haviam sido desenvolvidos.

2.3.3 Performance dos biogrânulos na remoção e recuperação de carga orgânica e de nutrientes

A maior parte das pesquisas realizadas atualmente com biogrânulos aeróbicos visa a utilização destes no tratamento de efluentes sintéticos, com o objetivo de avaliar a eficiência

dos biogrânulos na remoção de nutrientes e o potencial de aplicação do processo no tratamento de resíduos. Poucos são os trabalhos que buscam a utilização simultânea de biogrânulos para remoção e recuperação desses nutrientes, e mais raros ainda são os estudos envolvendo o uso de biogrânulos no tratamento de resíduos da criação de animais.

Na pesquisa desenvolvida por Hao; van Loosdrecht (2003), foi proposto o sistema BNR (Biological Nutrients Removal) para a remoção biológica de nutrientes. Através desse sistema foi possível remover parte da DQO presente na amostra, recuperar DQO como metano, possibilitando a geração de energia, além de recuperar fosfato.

Assim como Schwarzenbeck et al. (2005) e Zhang et al. (2005), que utilizaram grânulos aeróbicos, em RSB, no tratamento de efluente contendo material orgânico particulado, recentemente Pujol et al. (2006) comprovaram a eficiência dos biogrânulos na remoção de carga orgânica e de nutrientes dos efluentes avaliados. Os substratos utilizados nesses trabalhos foram os respectivos efluentes da indústria de laticínios e da indústria açucareira (processo de extração de açúcares) e os dejetos líquidos de suínos. Enquanto na pesquisa de Schwarzenbeck et al. (2005) a remoção de DQO atingiu níveis de 90%, os valores obtidos por Zhang et al. (2005) e Pujol et al. (2006) foram superiores, chegando a 95% e 94%, respectivamente.

O nitrogênio total (N total) foi reduzido em 80% no trabalho de Schwarzenbeck et al. (2005) e em 86% naquele de Pujol et al. (2006), onde houve depleção total do N amoniacal. Para atingir níveis mais elevados de remoção, também, de N total é possível utilizar de forma seqüencial as fases anaeróbica/aeróbica/anóxica, ou fases combinadas sem aeração, com aeração e sem aeração, no mesmo ciclo de operação do RSB, favorecendo os processos microbianos de nitrificação e desnitrificação (SOEJIMA et al., 2006).

Remoção simultânea de DQO, N e P foi obtida por de Kreuk et al. (2005), utilizando ciclo com combinação das fases anaeróbica/aeróbica. Trabalhando com substrato sintético e sem a presença de material particulado, a eficiência de remoção de nitrogênio foi superior em relação àquela obtida por Pujol et al. (2006). A remoção de N total obtida por de Kreuk et al. (2005) foi de 94%, além de ter ocorrido depleção total de $N-NH_4^+$. A remoção de DQO e $P-PO_4$ foi de 100% e 94%, respectivamente.

Pelo exposto, observa-se que a maioria dos sistemas de tratamento de efluentes preconiza somente a remoção de nutrientes. Todavia, paralelamente a isso, um sistema de remoção de nutrientes com potencial poluidor, pode se tornar, também, uma fonte de gases poluentes à atmosfera, com destaque para o óxido nitroso (N_2O), o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4). No caso da emissão de N_2O , ela pode ocorrer em sistemas que utilizem os

processos de nitrificação e desnitrificação, objetivando a remoção de nitrogênio do efluente através da conversão do nitrato (NO_3^-) à N-gasoso (N_2). Diversos fatores podem interferir na ocorrência do processo de desnitrificação e, se o processo não for completo, desde NO_3^- até N_2 , poderá ocorrer a formação, acumulação e emissão para a atmosfera de intermediários gasosos, como o N_2O .

O processo de desnitrificação, e a conseqüente produção de óxidos de N e N_2 , pode ocorrer mesmo em reatores aeróbicos. Em trabalho envolvendo a alternância de fases aeróbicas e anaeróbicas de tratamento de efluentes, foram observadas emissões de N_2O em ambas as fases (PARK et al., 2000). Isto, deve-se à presença de zonas anaeróbicas no centro dos biogrânulos (de KREUK et al., 2005), onde bactérias desnitrificantes podem estar presentes.

Assim, é possível trabalhar com biogrânulos aeróbicos sob diferentes concentrações de oxigênio em um mesmo ciclo, com o intuito, não só, de remover nitrogênio e fósforo da fração líquida do efluente (sobrenadante), mas também incorporá-los na biomassa de células (ERGÜDER; DEMIRER, 2005).

Não são apenas os biogrânulos que são capazes de remover nutrientes de efluentes, mas também os demais tipos de biofilmes. Seviour et al. (2003) demonstraram a eficiência de microrganismos arranjados em biofilmes em remover fósforo do efluente e acumular como poli-fosfato após uma fase sem aeração (anaeróbica) seguida de uma fase com aeração (aeróbica), em lodo ativado.

Entretanto, os microrganismos organizados em grânulos possuem elevado potencial de remoção de nutrientes, podendo superar em eficiência os biofilmes convencionais. É importante salientar que os biogrânulos aeróbicos possuem grande potencial em incorporar o fósforo removido do efluente líquido na biomassa de grânulos. Resultados obtidos por Lin et al. (2003), mostraram que os biogrânulos são capazes de incorporar, na biomassa de grânulos, até 9,3% de fósforo do efluente líquido. No trabalho de Dulekgurgen et al. (2003), também ficou comprovado o potencial dos biogrânulos em remover fósforo, já que os níveis deste elemento no efluente foram inferiores a $0,1 \text{ mg de P-PO}_4^- \text{ L}^{-1}$.

De acordo com Seviour et al. (2003), durante a fase anaeróbica, os microrganismos, organizados em um tipo de biofilme, ao metabolizarem compostos orgânicos, como acetato, produzem poli-hidróxi-alcanoato (PHA) e degradam o fosfato armazenado na célula na forma de poli-fosfato liberando, com isso, fósforo inorgânico para a solução. Na fase aeróbica, o fósforo liberado na solução (P-PO_4^-) anteriormente é, agora, incorporado na célula microbiana, como grânulo de poli-fosfato. Isso ocorre quando a biomassa microbiana é

exposta a um período de fome, isto é, na ausência de substrato biodegradável. Então, há necessidade de retirar a energia armazenada na célula, como PHA.

Todavia, sempre que possível, deve-se procurar realizar conjuntamente a remoção e a recuperação de nutrientes, do material a ser tratado. Dos nutrientes a serem recuperados, a ênfase principal é dada ao fósforo e ao nitrogênio, em função do elevado potencial poluente dos mesmos e da possibilidade de reutilização. Além de P e N, algumas pesquisas evidenciam a capacidade de microrganismos removerem e recuperarem a carga orgânica presente em efluentes na geração de energia, através da conversão de DQO a CH₄ (HAO; van LOOSDRECHT, 2003). Porém, ainda com poucos estudos a respeito de sua reutilização, a água deveria ser o primeiro recurso a ser reciclado.

Hao; van Loosdrecht (2003) propuseram um sistema de tratamento de efluentes e obtiveram resultados significativos para remoção e recuperação de carga orgânica e de fósforo. Esse sistema preconiza a utilização de seqüência de fases distintas, desde uma fase anaeróbica até uma fase aeróbica passando, entretanto, por fase anóxica e mista. Além dessa variação de fases, os autores citam a necessidade de recirculação do resíduo para aproveitamento pleno do processo.

O desenvolvimento de grânulos a partir de uma mistura de culturas microbianas aeróbicas e anaeróbicas foi obtido por Ergüder; Demirer (2005) sob condições alternadas de anaerobiose e aerobiose. Além de comprovarem a eficiência do sistema, os autores citam algumas vantagens do uso de reator com sistema combinado anaeróbico/aeróbico: menor requerimento de energia para operação, menor produção de sólidos, menor valor de DBO, menor custo de investimento inicial e maior rapidez de recuperação a “choques”, devido ao excesso de carga orgânica.

2.3.4 Potencial dos biogrânulos na remoção de coliformes

Uma característica relevante observada por Hübner et al. (2006) em reator de grânulos aeróbicos foi a presença, em elevada concentração, de protozoários no RSB, principalmente junto com os grânulos e flocos existentes no reator. Acredita-se que estes cumpram um importante papel na redução de microrganismos que estiverem livres na solução do reator.

De acordo com Hahn; Höfle (2001) os protozoários, ao realizarem a predação de células bacterianas, podem influenciar a estrutura morfológica, a composição taxonômica e o estado fisiológico de comunidades bacterianas em ambientes aquáticos. Acredita-se que, da mesma forma, no reator seqüencial em batelada os protozoários possam atuar na remoção de

bactérias presentes no afluente, dentre as quais, as bactérias entero-patogênicas. Dessa forma, o número de coliformes fecais presente nos efluentes de biodigestores anaeróbicos tenderá a ser reduzido. Todavia, não foram encontradas informações de pesquisa em que esse aspecto tenha sido objeto de estudo.

2.3.5 Uso da biogranulação aeróbica no tratamento de efluentes de biodigestor

Foram encontrados vários trabalhos de pesquisa utilizando água residual da suinocultura como substrato para o tratamento biológico (OSADA et al., 1995; OBAJA et al., 2003; OBAJA et al., 2005; PUJOL et al., 2006; DENG et al., 2006; VANOTTI et al., 2007; HAN et al., 2008; DENG et al., 2008; ANEJA et al., 2008). Contudo, estes trabalhos diferem em alguns pontos.

Destes trabalhos, somente Han et al. (2008) e Pujol et al. (2006) trataram água residual suína através do uso de biogrânulos, embora no primeiro trabalho tenha sido utilizado um consórcio de lodo ativado e biogrânulos, enquanto Deng et al. (2008), Deng et al. (2006), Obaja et al. (2005) e Obaja et al. (2003) objetivaram o tratamento de água residual suína digerida anaerobicamente, mas contendo lodo ativado como inóculo. Já os trabalhos de Aneja et al. (2008) e Vanotti et al. (2007) não faziam uso de biogrânulos e nem de reator seqüencial em batelada, mas sim de diversos tanques, cada um representando uma unidade de tratamento diferente, como: separação de sólidos, nitrificação, desnitrificação, separação de fósforo e clarificação.

O único trabalho encontrado na literatura científica que envolve a utilização de grânulos aeróbicos, em RSB, no tratamento de água residual do processamento anaeróbico é o de Zhang et al. (2005). Porém, estes autores usaram como substrato no reator aeróbico de grânulos a água residual de reatores UASB, os quais diferem dos biodigestores anaeróbicos e, neste caso, que estavam realizando o tratamento do efluente de uma indústria extratora de açúcares.

Portanto, em busca realizada na literatura científica disponível e acessível nenhum trabalho foi observado considerando o uso de reator seqüencial em batelada, com biogrânulos aeróbicos, no tratamento de água residual da digestão anaeróbica de dejetos de suínos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local do experimento

O sistema de tratamento foi manejado no Laboratório de Microbiologia do Solo e do Ambiente, no Departamento de Solos, Centro de Ciências Rurais (CCR), da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria – RS, Brasil. Todas análises laboratoriais também foram realizadas no mesmo local.

3.2 Período de realização

A pesquisa com grânulos aeróbicos, em reator seqüencial em batelada (RSB), foi realizada durante 88 dias. O período total do experimento se estendeu de 10 de março a 06 de junho de 2007, tendo início logo após a coleta dos efluentes da biodigestão anaeróbica de dejetos de suínos.

A primeira coleta da água residual da digestão anaeróbica de dejetos de suínos (efluente de biodigestor) ocorreu em 09 de março de 2007 e no dia seguinte, 10 de março, foi adicionado no reator o primeiro substrato, constituído da água residual da biodigestão anaeróbica.

Além da água residual coletada em 09 de março, foi realizada uma segunda coleta de efluente de biodigestor em 16 de abril (descrito no item 3.7, na seqüência).

3.3 Características do reator

Uma coluna de vidro borossilicato foi utilizada como reator seqüencial em batelada (RSB). O reator possui 28,27 cm² de área e 120 cm de altura total, porém foi utilizado apenas 80 cm de altura útil, perfazendo um volume útil de 2.262 mL.

A construção de um protótipo do reator utilizado neste estudo teve início durante o desenvolvimento da pesquisa de Tese de Doutorado de André Paulo Hübner, no Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), em outubro de 2005. Desde então, vêm-se trabalhando com RSB de biogrânulos aeróbicos no Laboratório de Microbiologia do Solo e do Ambiente da UFSM considerando, inclusive, o reator aqui descrito.

O reator foi operado com uma taxa de troca de 50%, isto é, a cada ciclo de operação era retirada e posteriormente adicionada a metade do volume útil (1.131 mL). A aeração foi suprida por três bombas de aquário (bomba de ar, modelo AC 6600), impulsionando o fluxo de ar a uma taxa específica de 16 m h^{-1} , nos primeiros 30 dias, e de 23 m h^{-1} , nos subseqüentes (Figura 2). A entrada de ar no reator ocorria por um difusor de ar poroso, semelhante aos difusores usados em aquários. O esquema e a foto do reator são apresentados na Figura 3.

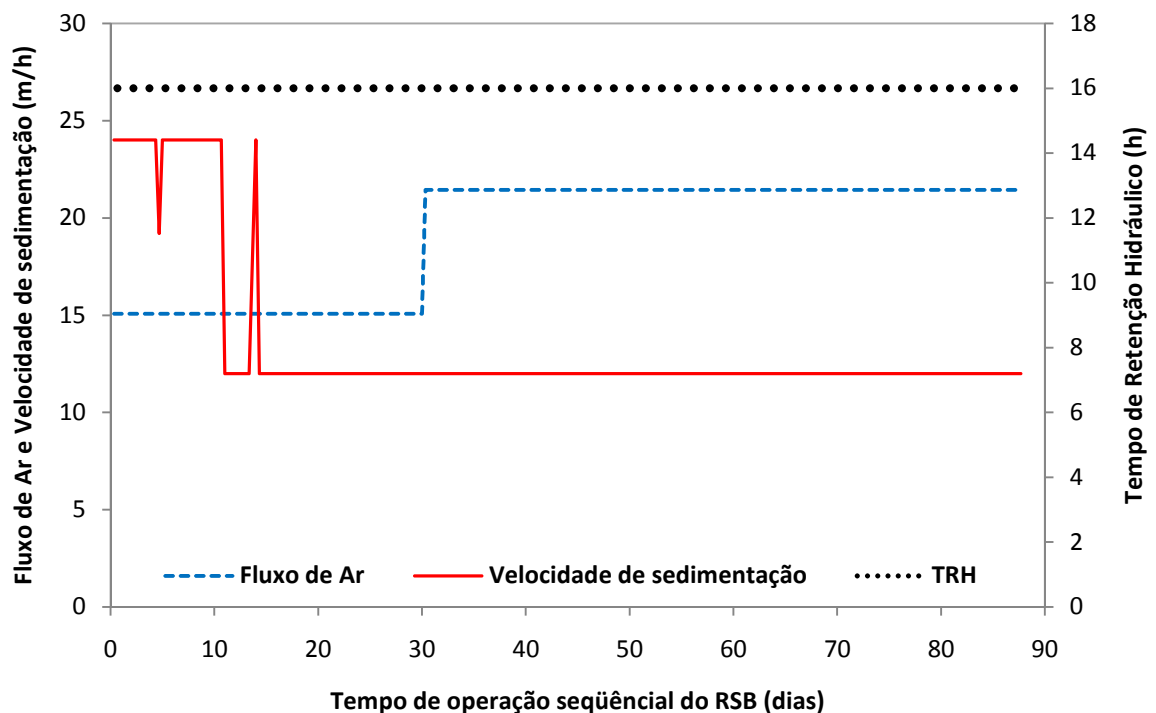


Figura 2 – Fluxo de entrada de ar no reator, velocidade de sedimentação da biomassa e tempo de retenção hidráulico (TRH).

Outro parâmetro definido e mantido constante durante período experimental foi o tempo de sedimentação da biomassa no reator. Como o reator vinha sendo operado com um tempo de sedimentação de um minuto (min), em experimento anterior, optou-se por manter esse mesmo tempo de sedimentação nos ciclos iniciais do tratamento de água residual da biodigestão. Posteriormente, no dia 11, o tempo de sedimentação foi alterado para 2,0 min para potencializar a sedimentação da biomassa flocosa existente no reator e evitar perdas excessivas da mesma através da descarga de efluente.

Na Figura 2, ainda, é mostrada a velocidade de sedimentação dos grânulos no RSB utilizado neste estudo, a qual é função do tempo de sedimentação aplicado no reator. Assim, tempos de sedimentação de 1,0 e 2,0 min correspondem a velocidades de sedimentação de 24,0 e 12,0 m h⁻¹, respectivamente, no reator aeróbico de biogrânulos. Durante todo período, o tempo de retenção hidráulico (TRH) não foi alterado, mantendo-se constante em 16 horas.

A Figura 3a mostra a abertura lateral para a descarga (saída) do efluente do processo no reator. Na mesma, foi acoplada uma seringa, adaptada, para retirada do efluente.

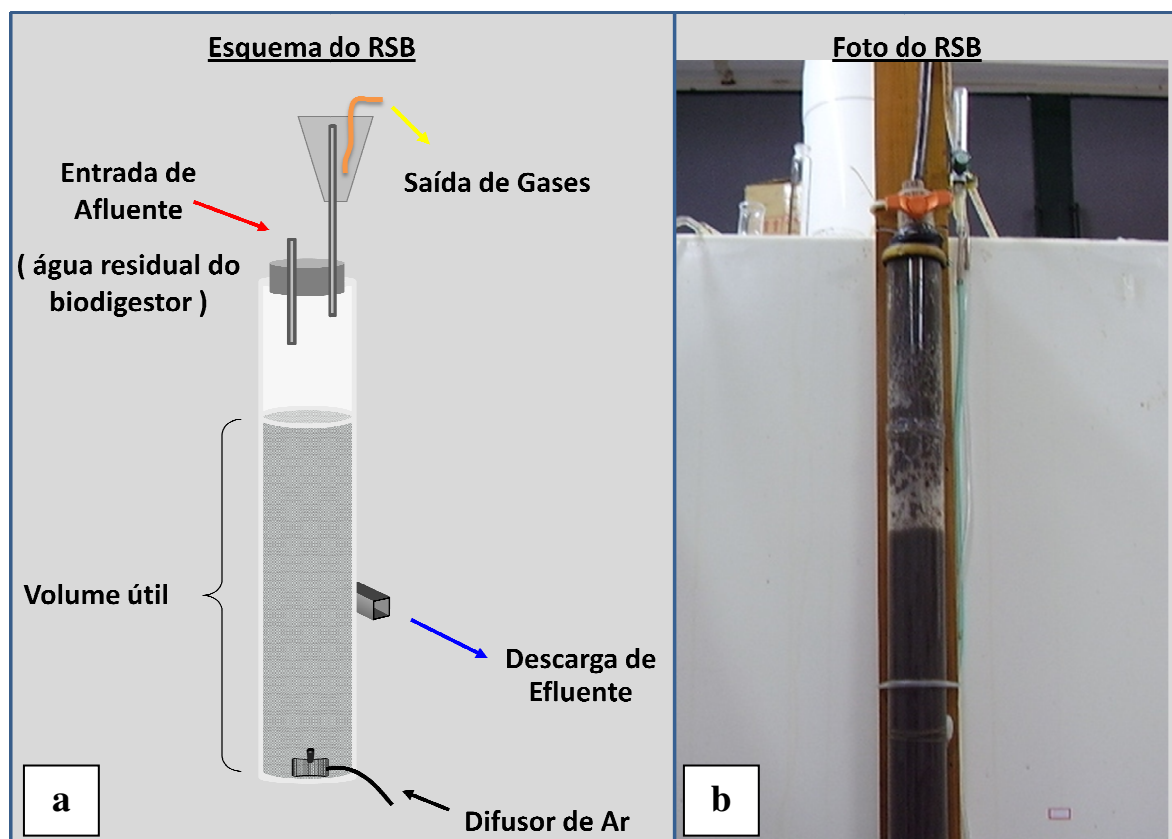


Figura 3 – Esquema do reator seqüencial em batelada (a) e fotografia parcial do reator aeróbico de biogrânulos utilizado no experimento (b).

Já a entrada do afluente era realizada pela parte superior do reator (Figura 3a), onde também havia um sistema acoplado para a retenção de espuma, o que permitiria a coleta de gases gerados no processo. O difusor de ar foi mantido no fundo do reator, sendo que somente era acionado, pela bomba de ar, quando iniciava a etapa/fase aerada de um ciclo.

3.4 Etapas de operação do RSB

O reator foi operado sequencialmente, da seguinte forma: alimentação concomitante com a fase sem aeração inicial do sistema (120 minutos), movimentação da biomassa granular através da fase aeróbica (324 min), fase sem aeração final (30 min), ressuspensão e pressão de seleção com uma aeração (2 min), sedimentação (2 min) e descarga do efluente (2 min). A seqüência e os respectivos horários em que era realizada cada etapa da operação estão apresentados na Tabela 5, e o desenho esquemático dessas operações pode ser visualizado na Figura 4.

Tabela 5 – Tempo e horário de cada etapa de operação no RSB de grânulos aeróbicos, demonstrando a seqüência de operações para os três ciclos iniciais.

ETAPAS		DURAÇÃO	CICLO 1	CICLO 2	CICLO 3
		-- min --	----- horário -----		
Sem aeração	(SAEi/ALI ¹)	120	07:32	15:32	23:32
Aeróbica	(AER)	324	09:32	17:32	01:32
Sem aeração	(SAEf)	30	14:56	22:56	06:56
Aeração	(AE)	2	15:26	23:26	07:26
Sedimentação	(SE)	2	15:28	23:28	07:28
Descarga	(DE)	2	15:30	23:30	07:30
Total		480 min. = 8,0 h			

¹ ALI = alimentação do sistema, etapa simultânea ao início da 1ª fase sem aeração; i = inicial; f = final.

Para realizar o controle e a mudança das etapas foi utilizado um timer digital. No entanto, em cada etapa de descarga e alimentação do reator era necessário a presença de um operador, possibilitando assim, em cada ciclo, a coleta do efluente descarregado e a observação do pH e da temperatura do afluente, antes da sua adição.

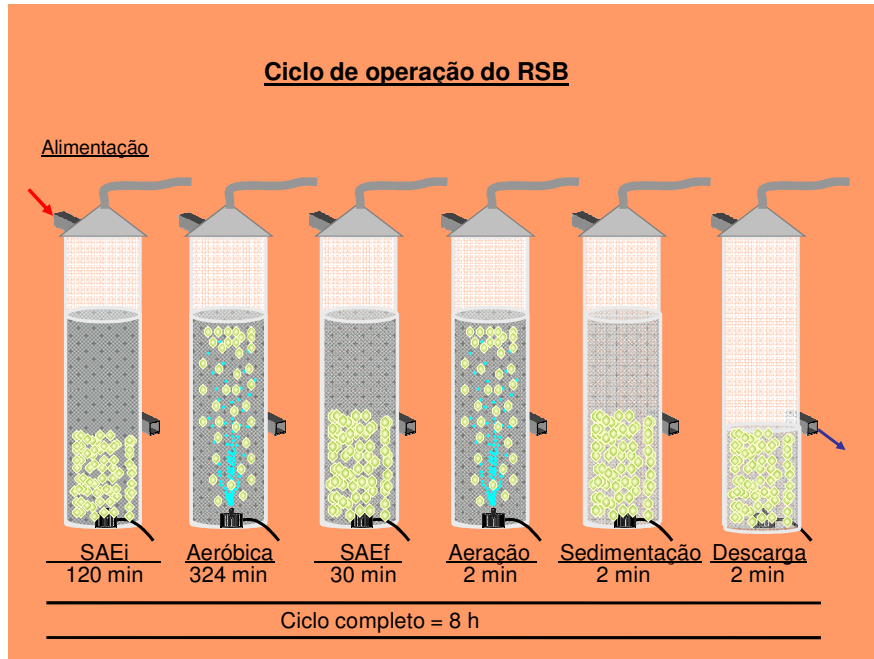


Figura 4 – Diagrama das etapas de operação de um ciclo típico completo do reator seqüencial em batelada (RSB).

3.5 Origem do inóculo

Os grânulos aeróbicos utilizados neste projeto são provenientes do trabalho de Hübner et al. (2006) em RSB, tendo como substrato dejetos líquidos de suínos. Os biogrânulos foram obtidos em um momento em que já estavam estabilizados (Figura 5).

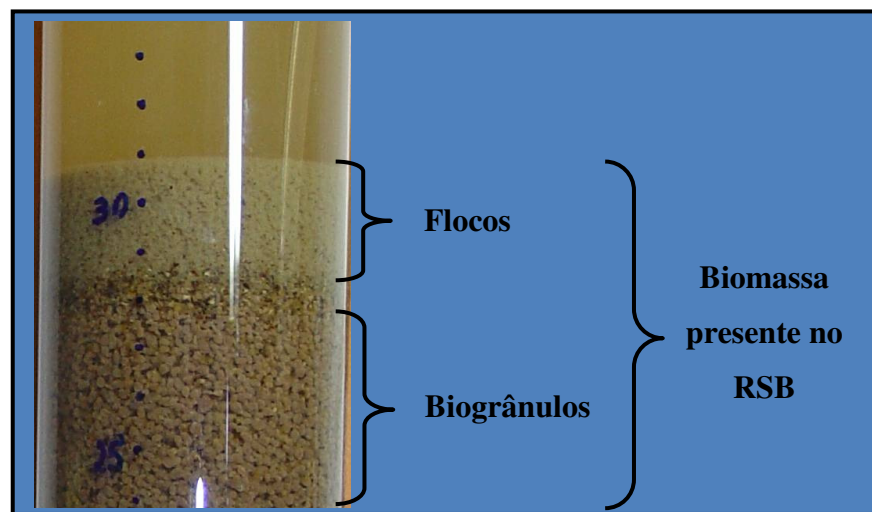


Figura 5 – Visualização da biomassa de grânulos e flocos utilizada como inóculo no RSB para o tratamento do efluente de biodigestor anaeróbico (Hübner, 2008).

Vale ressaltar que esta biomassa bacteriana, desenvolvida por Hübner et al. (2006), provém do solo de mata nativa, algo inédito no desenvolvimento de grânulos aeróbicos, geralmente provenientes de lodos ativados.

3.6 Características dos biogrânulos

A biomassa de grânulos já estava estabilizada e em operação anteriormente, no entanto, estava sendo usada para o tratamento de dejetos líquidos de suínos *in natura*. Portanto, o reator em que foi conduzido este trabalho, com a água residual de biodigestor anaeróbico alimentado com dejetos de suínos, teve como inóculo a mesma biomassa granular que vinha sendo utilizada no trabalho anterior.

As características gerais da biomassa na forma de grânulos eram o aspecto pouco gelatinoso, grânulos bastante consistentes e resistentes, além de apresentarem formato arredondado e de tamanho médio entre 0,8 e 2,5 mm.

3.7 Origem e composição do substrato

O afluente do reator aeróbico de biogrânulos, substrato³ a ser decomposto pelos microrganismos presentes nos biogrânulos, foi obtido em uma granja de suínos, localizada no município de Santa Rosa, noroeste do Estado do RS. A granja de suínos, de ciclo completo, gera 200 m³ dia⁻¹ de efluentes e foi selecionada devido ao sistema de biodigestão anaeróbica já estar em operação há alguns anos, o que garante boa representatividade para amostras de efluentes de biodigestor anaeróbico.

Na granja em questão, existem três biodigestores em seqüência (Figura 6), sendo que a coleta de efluente (água residual) foi realizada em dois locais e momentos diferentes. A primeira coleta (09 de março de 2007) deu-se no tanque de coleta de efluentes (Fig. 6), cujo tanque capta e armazena temporariamente a água residual do terceiro biodigestor. No segundo momento (16 de abril de 2007), coletou-se o efluente na tubulação de saída do tanque de decantação (Figura 7), o qual recebe o material proveniente do tanque de coleta de efluentes.

³ Neste estudo, os termos água residual e efluente são considerados sinônimos, indicando o material resultante de um processo de tratamento. No caso, a água residual da digestão anaeróbica de dejetos de suínos constituiu o material a ser adicionado no reator de grânulos aeróbicos (afluente) e, portanto, o material a ser degradado pela biomassa microbiana presente nos biogrânulos (substrato). Então, afluente e substrato são, também, considerados sinônimos do material que entra no reator.

Portanto, a água residual da biodigestão anaeróbica de dejetos de suínos, coletada nessa granja, provém de uma seqüência de três biodigestores e um tanque de coleta (1ª amostra de água residual) e, além dos demais, um tanque de decantação (2ª amostra). Assim, no momento da 1ª coleta não foi realizada nenhuma separação de sólidos; enquanto na 2ª coleta, porém, a água residual havia passado por separação de sólidos, em decantador.



Figura 6 – Vista dos três biodigestores anaeróbicos em seqüência. Seta em vermelho indica o terceiro biodigestor, do qual sai o material para o tanque de coleta de efluentes (indicado pela seta em amarelo), onde foi coletada a primeira amostra.

A coleta da segunda amostra de água residual foi necessária para permitir maior número de avaliações do sistema e o local diferenciado deve-se ao fato de já ter ocorrido a descarga do material, presente no tanque de coleta de efluentes, no momento em que se chegou à granja.



Figura 7 – Tanque de decantação do efluente de biodigestor (a) e detalhe da tubulação de saída (b), onde foi coletada a 2ª amostra de água residual da digestão anaeróbica de dejetos de suínos.

Alguns parâmetros da água residual dos biodigestores anaeróbicos são apresentados na Tabela 6. A composição química da água residual da digestão anaeróbica de dejetos de suínos foi relativamente próxima entre os dois momentos e locais de coleta.

A partir dos dados presentes na Tabela 6 pôde-se calcular a relação carbono:nitrogênio (C/N) da água residual. O cálculo foi realizado conforme a equação 1.

$$C/N = \frac{DQO \text{ (mg L}^{-1}\text{)}}{2,666667} \times \frac{1}{NTK \text{ (mg L}^{-1}\text{)}} \quad (1)$$

A C/N da água residual dos biodigestores anaeróbicos foi de 0,84 na 1ª amostra e 0,82 na 2ª amostra.

Tabela 6 – Composição da água residual da biodigestão anaeróbica de dejetos de suínos, em dois momentos de coleta.

Coleta	DQO ¹	NTK	N orgânico	N amoniacal	N nítrico	P total	ST	SS	pH
	----- $mg L^{-1}$ -----					----- $mL L^{-1}$ -----			
1 ^a	2.506,6	1.116,3	185,7	930,6	0,0	189,8	4.307	31,0	7,77
2 ^a	2.369,5	1.089,6	197,7	891,9	0,0	177,0	3.650	13,0	7,60

¹ DQO = demanda química de oxigênio; NTK = Nitrogênio Total Kjeldahl; P total = fósforo total; ST = sólidos totais; SS = sólidos sedimentáveis.

3.8 Processamento e armazenamento do substrato

Em cada coleta foram levados para o laboratório aproximadamente 70,0 L de água residual dos biodigestores. O acondicionamento da água residual foi realizado em sacos de polietileno. Posteriormente, os sacos foram colocados em isopor com gelo, para resfriar as amostras e minimizar as biotransformações microbianas.

O transporte da água residual até o laboratório de Microbiologia deu-se imediatamente após a coleta. No laboratório, as amostras foram homogeneizadas e armazenadas em galões plásticos em incubadora, sob refrigeração contínua a uma temperatura aproximada de 1°C.

Momentos antes da alimentação do reator o efluente de biodigestor (substrato do sistema RSB) foi retirado do refrigerador e aquecido lentamente, em forno de microondas, até atingir temperatura aproximada à temperatura interna no reator. Esse procedimento foi adotado para evitar choques e desestabilização na biomassa de grânulos presente no reator. Durante o experimento, a temperatura no laboratório oscilou de 15 a 34 °C (Figura 8).

A Figura 8 mostra, também, o valor de pH do afluente do reator. O pH de entrada no reator foi praticamente constante durante todo o período experimental, tendo como valor médio pH 7,84.

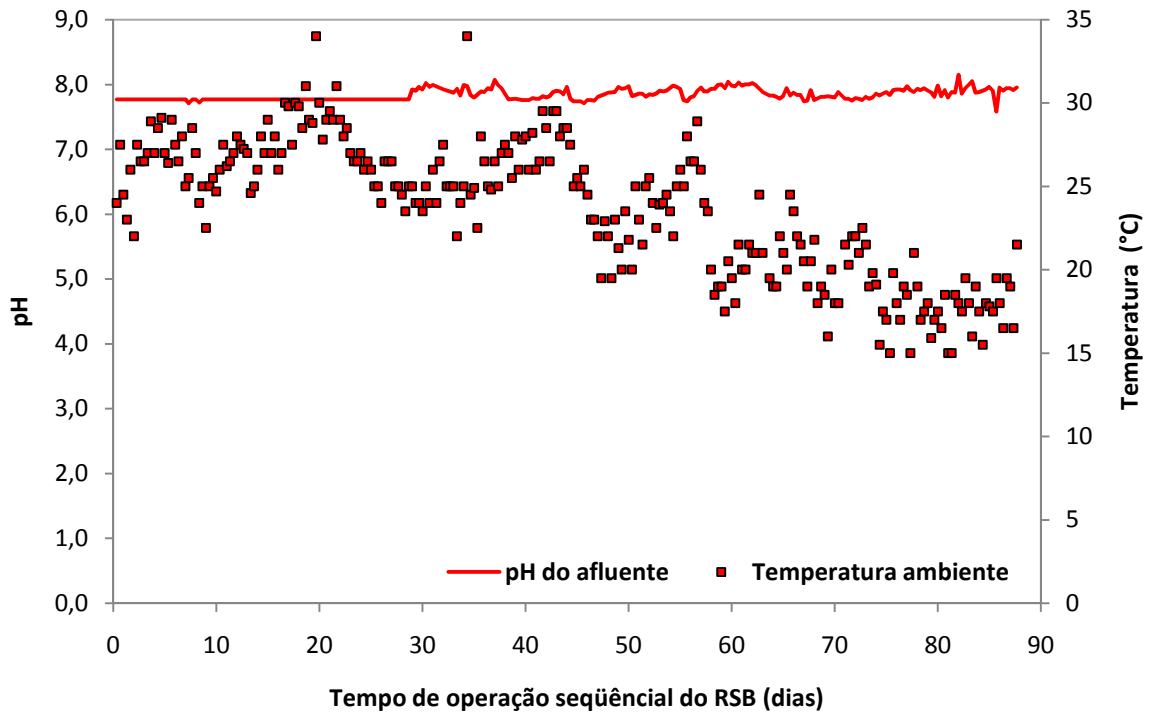


Figura 8 – Temperatura ambiente no laboratório e pH do substrato durante o estudo com reator aeróbico de biogrânulos.

3.9 Adequação da biomassa de grânulos à carga do afluente

A entrada da água residual no RSB foi realizada de forma gradual, nos ciclos iniciais, para evitar choque e colapso de biogrânulos pela mudança abrupta de substrato e de carga orgânica e amoniacal aplicada.

Nos dois primeiros ciclos de operação, como o reator vinha sendo operado com dejetos de suínos, foram utilizadas as proporções de 1:1,78 e 1:2,85 para dejetos de suínos:efluente de biodigestor. O restante, para completar o volume de troca do reator, era completado com água de torneira. A partir do 3º ciclo não foi mais adicionado dejetos de suínos, mas somente o efluente de biodigestor diluído em água de torneira na proporção de 1:1,1 (efluente:água), com aumento progressivo de efluente adicionado. As diluições durante todo o período de estudo, sempre, foram realizadas com água de torneira.

O que definiu a concentração de entrada no reator foi o teor de nitrogênio amoniacal do substrato. Assim, foi necessário realizar diluição do substrato em virtude da elevada concentração de N amoniacal na água residual de biodigestores (Figura 9), já que em

concentrações elevadas a amônia (N-NH_3) pode ser tóxica às bactérias nitrificantes. Os valores de N amônia apresentados na Figura 9 foram estimados através de cálculo.

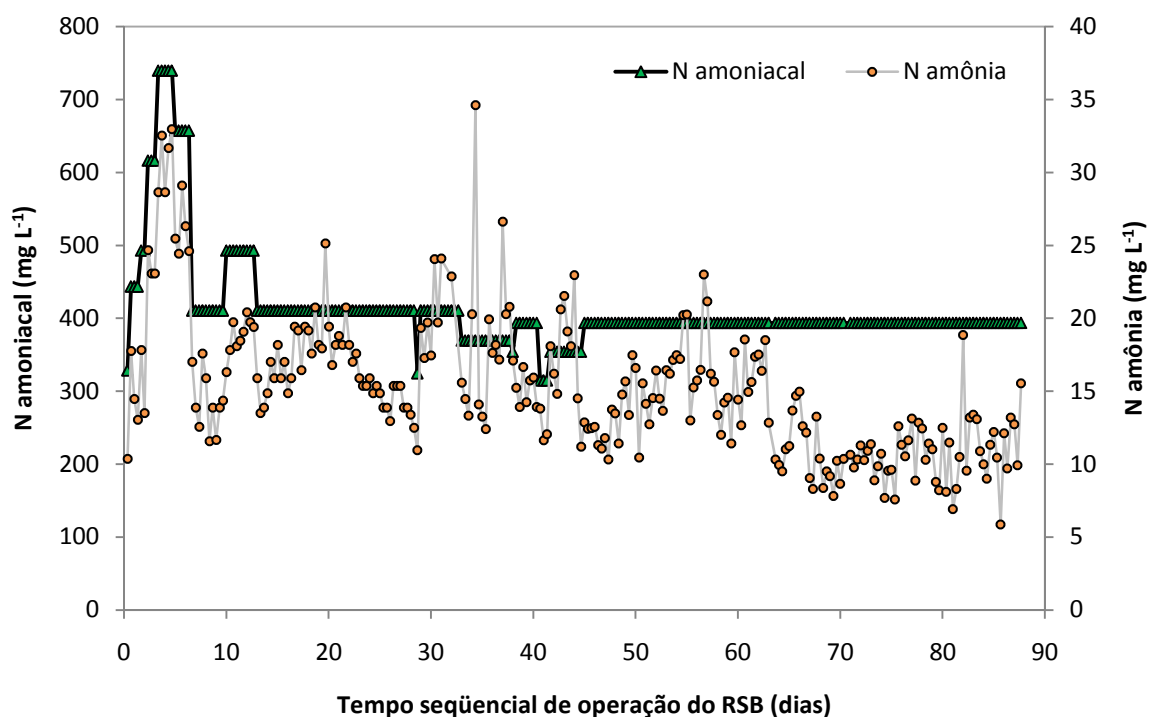


Figura 9 – Concentração de nitrogênio amoniacal ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NH}_3$) e N amônia (N-NH_3) no afluente do reator de biogrânulos aeróbicos.

Com a realização de diluição do afluente, a média durante todo período para carga orgânica ficou em torno de $1,7 \text{ g de DQO L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, valor inferior à carga de $5,0 \text{ g de DQO L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ usada por Zhang et al. (2005). Porém, a carga orgânica não pôde ser maior, devido à elevada concentração de N amoniacal. Através da Figura 9, pode-se calcular que a carga máxima de N amoniacal utilizada ($1,1 \text{ g de N amoniacal L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$) foi aplicada entre o 3º e o 4º dia de operação do sistema RSB. Concomitante com a carga máxima de N amoniacal, obteve-se também a carga de $3,0 \text{ g de DQO L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$.

Assim, a carga de $3,0 \text{ g de DQO L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ e de $1,1 \text{ g de N amoniacal L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ foi reduzida, para evitar uma possível toxicidade à biomassa de nitrificadoras presentes, pois com essa carga orgânica a concentração de amônia livre atingiu o valor de $35 \text{ mg de N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$, considerado extremamente tóxico para as bactérias oxidantes de amônio (YANG et al., 2004).

3.10 Estudos realizados

3.10.1 Observação do comportamento da biomassa

Diariamente foram realizadas três coletas de efluentes do reator. Após cada coleta, foi realizada a observação e a avaliação da biomassa de grânulos e de flocos.

A avaliação da biomassa consistiu em visualizar e registrar o espaço ocupado por biogrânulos e flocos no reator. O resultado foi expresso em percentual de biomassa em relação à altura útil do reator. Também foi avaliado o tamanho médio da biomassa de grânulos ao fim do período experimental.

3.10.2 Parâmetros avaliados em cada ciclo de operação

Em cada momento de “alimentação” do sistema RSB foram analisados o pH, a temperatura, e o odor no afluente e no efluente do reator. As análises de sólidos sedimentáveis (SS) e de sólidos totais (ST) foram feitas somente nos efluentes coletados.

Avaliou-se a temperatura no interior do reator e a temperatura ambiente, isto é, a temperatura da atmosfera externa ao reator. A análise da temperatura interna foi realizada logo depois da descarga do efluente, submergindo um termômetro em um cone Imhoff contendo o efluente do reator. Já para avaliar a temperatura ambiente foi mantido um termômetro próximo da estrutura do reator e realizada a leitura da temperatura externa ao reator em cada momento de alimentação do sistema.

O odor também foi avaliado na entrada e na saída do reator, ou seja, no afluente e efluente, respectivamente. A análise foi apenas qualitativa, fazendo-se uso da sensação ao olfato para avaliar se havia odores desagradáveis.

A análise de sólidos foi realizada conforme metodologia descrita em APHA (1998). Na Figura 10 é mostrado o esquema de descarga de efluente do reator e posterior separação das frações sobrenadante e sólidos. O efluente do reator era, então, descarregado diretamente em um cone Imhoff, do qual se retirava uma amostra do sobrenadante para a realização de análises químicas (DQO, NTK, N inorgânico e P total), enquanto o lodo restante no cone foi armazenado para posterior análise de sólidos totais. A coleta do sobrenadante do efluente, no cone Imhoff, foi realizada após um tempo de sedimentação de 15 minutos, sendo a amostra coletada levada imediatamente para congelamento, em freezer.

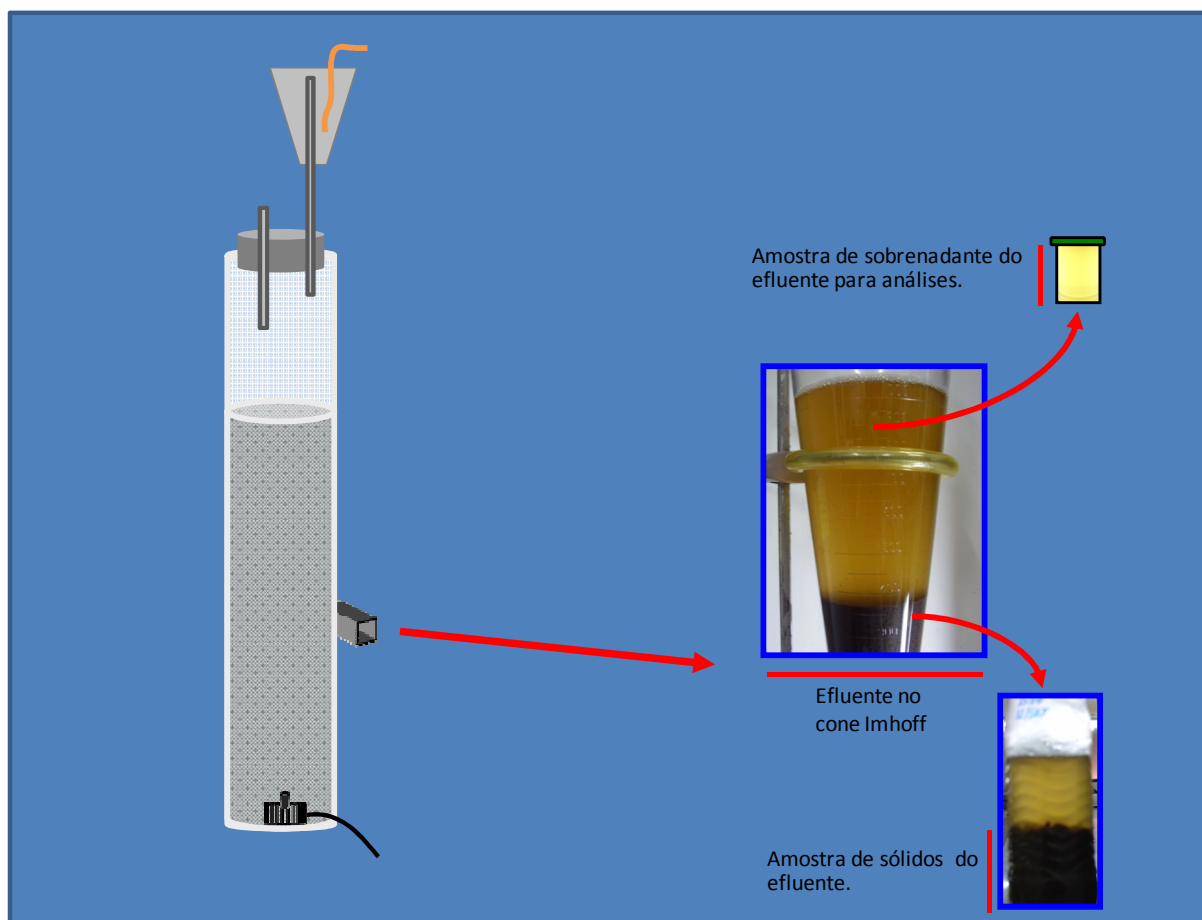


Figura 10 – Esquema da descarga de efluente do reator para cone Imhoff e posterior separação das frações sobrenadante e sólidos do efluente, após 15 min de sedimentação no cone.

Os sólidos totais foram, também, determinados a partir da coleta do efluente do reator em um cone Imhoff, posterior sedimentação por 15 min, retirada da fração sobrenadante e deposição do material do fundo do cone em garrafas plásticas (PET, de 600 mL), como mostrado no esquema da Figura 10. As garrafas PET eram, então, mantidas sob refrigeração (1°C , ± 2) por aproximadamente duas semanas, quando o material era levado à estufa, em béqueres, para secagem (105°C , ± 5) durante 48h. O valor de ST foi corrigido para um volume de 1,0 L, obtendo-se ST em g L^{-1} .

3.10.3 Avaliações do reator aeróbico de biogrânulos na remoção de poluentes

As amostras de efluente foram retiradas do RSB em cada ciclo de operação. No entanto, para realizar análises químicas foram preservadas apenas as amostras retiradas a cada cinco ciclos. Todas as amostras para análises químicas foram acondicionadas em potes de plástico, de 100 mL, e mantidas no freezer, congeladas.

Essas amostras, conservadas sob congelamento, foram analisadas para alguns dos poluentes presentes na água residual da digestão anaeróbica de dejetos de suínos. Foram avaliados a Demanda Química de Oxigênio (DQO), o Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), o nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+ + N-NH_3$), o nitrogênio nítrico ($N-NO_3^- + N-NO_2^-$) e o fósforo total (P total).

Para a realização das análises, as amostras foram parcialmente descongeladas em aparelho de microondas doméstico e, depois, mantidas em bandejas com gelo para o descongelamento gradual e total inibindo, assim, a ocorrência de transformação microbiana, a evaporação d'água e a volatilização de amônia. As amostras de efluente foram retiradas dos potes plásticos por seringas calibradas e dispostas diretamente nos tubos de análise.

Cabe salientar que a amostragem do afluente do reator foi realizada de forma diferenciada. Para essa amostragem, foi desenvolvido um sistema de coleta/sucção das amostras para maximizar o padrão de amostragem e garantir a homogeneidade de cada repetição amostral, visto que os afluentes possuem mais partículas que os efluentes e, portanto, seria fácil de subestimar o teor de DQO, NTK, N orgânico e P total. Cada amostra integral do afluente foi analisada com 4 repetições. O sistema de sucção empregado foi composto por uma seringa de vidro (5,0 mL) acoplada a uma pipeta graduada (5,0 mL), sem a ponta, permitindo a sucção do material particulado.

A análise de DQO foi realizada pelo método do refluxo fechado, através de digestão ácida, seguida de titulação, conforme descrito em APHA (1998), e o resultado da análise foi expresso em mg de $O_2 L^{-1}$.

Todas as análises de nitrogênio (NTK, N amoniacal e N nítrico) foram realizadas seguindo metodologia de Tedesco et al. (1995).

O nitrogênio total (NT) foi estimado a partir da equação 2, já que o Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) considera as formas de nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal (CONSEMA, 2006), mas não contabiliza integralmente o N nítrico, na metodologia de conversão de N total para $N-NH_4^+$ (Tedesco et al., 1995). Também conforme APHA (1998), parte do N nítrico pode vir a ser recuperado eventualmente, porém neste estudo considerou-se o cálculo mostrado na equação 2.

$$NT \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = NTK \text{ (mg L}^{-1}\text{)} + N \text{ nítrico (mg L}^{-1}\text{)} \quad (2)$$

Na equação 3 aparece o cálculo de nitrogênio orgânico das amostras. Nesta, foi considerado que o valor de NTK subtraído do valor de N inorgânico resulta no teor de N orgânico.

$$\text{N orgânico (mg L}^{-1}\text{)} = \text{NTK (mg L}^{-1}\text{)} - \text{N inorgânico (mg L}^{-1}\text{)} \quad (3)$$

O nitrogênio inorgânico (N mineral) corresponde à soma das formas de N amoniacal e de N nítrico. O nitrogênio amoniacal leva em conta a soma das formas ionizada e livre do N, ou seja, a soma de N como o íon amônio (N-NH_4^+) e N como o gás amônia (N-NH_3), respectivamente. Essas duas formas de N inorgânico reduzido existem em equilíbrio, dependendo, principalmente, do pH e também da temperatura da solução. A Lei de Chatelier descreve esse equilíbrio como uma reação reversível em que ao exercer uma ação sobre um sistema em equilíbrio, o sistema desloca-se no sentido de minimizar os efeitos da ação sofrida, sendo chamado de “equilíbrio químico”.

A análise realizada para N amoniacal não dispunha de alternativa para obtenção do valor de N amônia. Então, devido a importância de conhecer a concentração de amônia livre, a amônia foi estimada através de uma fórmula proposta por Ford et al. (1980, apud YANG et al., 2004). A equação 4 mostra o cálculo usado para a obtenção do valor de N amônia:

$$\text{N-NH}_3 \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{[\text{N amoniacal}] \times 10^{\text{pH}}}{\text{Exp} [6334/(273,15 + T)] + 10^{\text{pH}}} \quad (4)$$

Sendo N amoniacal a concentração de amônio e amônia na amostra ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NH}_3$); e, T a temperatura, em grau Celsius ($^{\circ}\text{C}$). Nesta equação, verifica-se que, como citado acima, a concentração de N-NH_3 é fortemente influenciada pelo pH do meio e, também, pela temperatura.

A expressão “N nítrico”, anteriormente usado por Giacomini (2005), se refere à soma dos teores de nitrogênio nas formas de nitrito (N-NO_2^-) e nitrato (N-NO_3^-). Nesta pesquisa, o N nítrico também será representado da seguinte forma: N-NO_x^- , referindo-se aos dois ânions, nitrato e nitrito, analisados simultaneamente, como realizado por Third (2003), Meyer et al. (2005), de Kreuk (2006), Wang et al. (2006) e Li et al. (2007).

Para análise de NTK por digestão úmida, a metodologia foi aquela descrita por Tedesco et al. (1995), com exceção da não utilização de água oxigenada, para evitar o

extravasamento de material do tubo e perda de amostra durante a fase inicial da digestão, como proposto por Almeida (2000).

As análises de N amoniacal e N nítrico foram realizadas a partir do descongelamento das amostras, sucção de um volume definido e posterior disposição em tubos de destilação. Para analisar o N amoniacal foi adicionado MgO para elevar o pH e proporcionar que a reação ocorresse no sentido de gerar amônia, a qual volatiliza e é arrastada junto ao vapor d'água para um copo de coleta, contendo ácido bórico. Após o contato da amônia dissolvida com o ácido bórico é gerado borato de amônio e o mesmo é titulado com ácido sulfúrico diluído.

Após a destilação da amostra do tubo contendo N amoniacal, o mesmo foi colocado em recipiente contendo gelo para permitir o rápido resfriamento da amostra. Então, o tubo resfriado foi usado para análise de N nítrico. Para tanto, adicionou-se Liga de Devarda – para propiciar a redução de N nítrico à N amoniacal – ao tubo contendo a amostra e destilou-se novamente.

O fósforo total (P total) foi obtido através da metodologia descrita em APHA (1998), envolvendo duas etapas: a conversão das formas de fósforo para ortofosfato dissolvido e a determinação colorimétrica do ortofosfato.

Para converter todas as formas de fósforo, orgânicas e inorgânicas adsorvidas, à ortofosfato dissolvido ($P-PO_4^{-3}$) foi realizado inicialmente a digestão das amostras, em bloco digestor, nas temperaturas sequenciais de 150, 180 e 250 °C por 0,5, 2,0 e 2,0 h, respectivamente. Ao fim do tempo, verificou-se a redução do volume, no tubo digerido, para aproximadamente 1,0 mL e a completa descoloração da amostra.

Após esfriamento e adição de água destilada no tubo, realizou-se a correção do pH usando NaOH e/ou HCl, dependendo da necessidade, para obter um valor de pH maior que 10 e inferior a 12.

Depois de corrigido o pH das amostras em cada tubo, foi adicionada a solução de Vanadato-molibdato para reagir com ortofosfato e formar o ácido vanado-molibdico-fosfórico. Somente depois desses procedimentos as amostras estavam prontas para serem lidas por espectrofotometria. No entanto, na metodologia de APHA (1998) não há um valor de comprimento de onda pré-determinado para ser utilizado na leitura das amostras, mas apenas uma faixa de leitura recomendada de 400 a 490 nm.

Para determinar o comprimento de onda (λ) ideal para a determinação do fósforo das amostras foi realizado um ensaio prévio com diferentes amostras de efluentes. Após o procedimento anteriormente descrito, de digestão das amostras, foi realizada uma varredura

das amostras-teste em uma faixa de λ de 400 a 500 nm (Figura 11), em espectrofotômetro UV-visível.

A seleção do comprimento de onda ideal para análise do fósforo das amostras testadas foi obtida pela determinação do pico de leitura de fósforo. E, como o pico foi o mesmo para todas as amostras definiu-se, então, o λ de 462 nm como o comprimento de onda ideal para a determinação de fósforo.

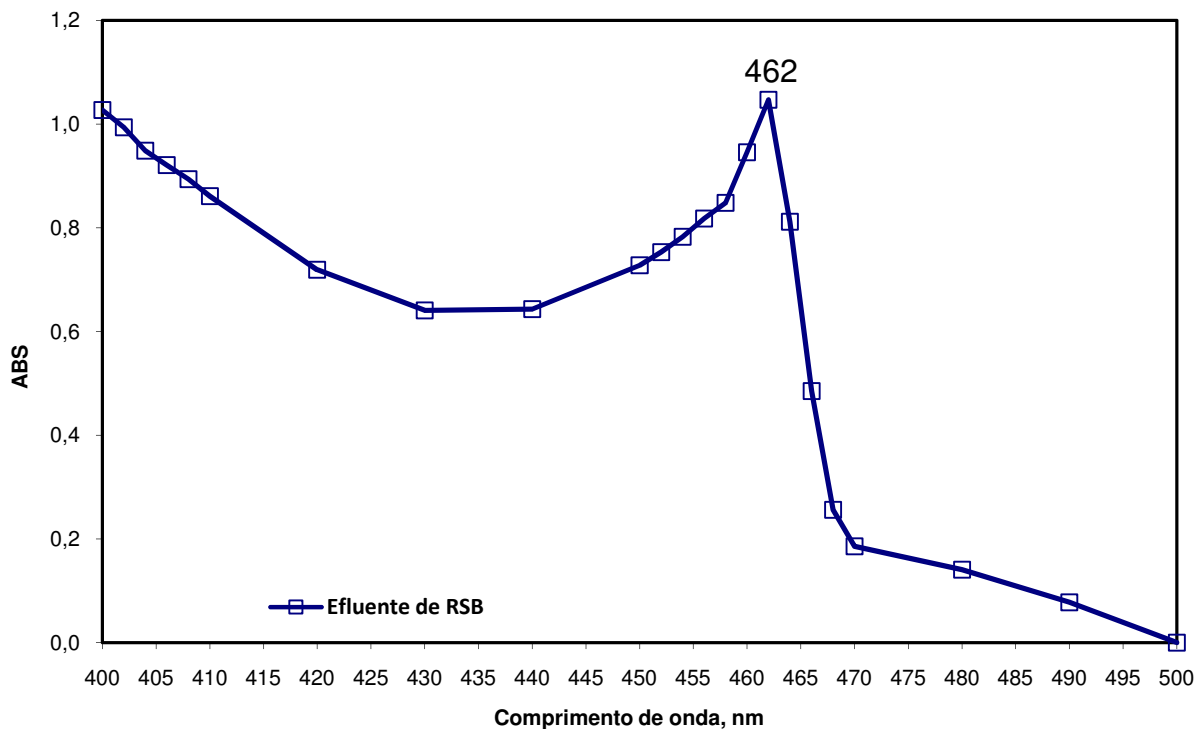


Figura 11 – Varredura espectrofotométrica de fósforo em amostra de efluente do reator seqüencial em batelada (RSB), de biogrânulos aeróbicos, para determinação do comprimento de onda (λ) ideal para a leitura de P total.

Embora na Figura 11 seja mostrada apenas a varredura realizada para uma amostra, no ensaio foram utilizadas seis amostras diferentes de água residual de biodigestor anaeróbico, efluentes de RSB e de frigorífico de abate de suínos (dados não apresentados).

3.10.4 Avaliação da dinâmica de reações em um ciclo operacional do reator

O reator foi operado por 88 dias ininterruptos, sendo armazenadas amostras para análises químicas e avaliação do processo de tratamento da água residual de digestores anaeróbicos, contendo dejetos de suínos, no RSB com biogrânulos aeróbicos. Porém, para

avaliar a dinâmica dos processos químicos e biológicos no reator, foi analisado de forma intensiva um único ciclo do reator, no 77º dia de operação, após ter sido realizado experimento em que havia adição de álcali.

Foram realizadas 15 amostragens (Tabela 7) de material no reator aeróbico de biogrânulos, para avaliar a dinâmica das reações bioquímicas em um ciclo de oito horas e verificar a influência das diferentes fases de operação nos processos.

Tabela 7 – Cronograma de análise da cinética das reações durante um ciclo típico de operação do RSB de grânulos aeróbicos.

Amostragens		Tempo de operação do reator	
nº	descrição	minutos	horas
1	Afluente	-	-
2	Início da fase sem aeração	3,0	0,05
3	Início da fase aeróbica	120,5	2,00
4	Fase aeróbica	140,0	2,33
5	Fase aeróbica	180,0	3,00
6	Fase aeróbica	240,0	4,00
7	Fase aeróbica	270,0	4,50
8	Fase aeróbica	300,0	5,00
9	Fase aeróbica	340,0	5,67
10	Fase aeróbica	370,0	6,17
11	Fase aeróbica	400,0	6,67
12	Final da fase aeróbica	447,0	7,45
13	Início da fase sem aeração	450,0	7,50
14	Final da fase sem aeração	479,0	7,98
15	Efluente, após sedimentação	485,0	8,25

A amostragem inicial foi do afluente do reator. Deste, foi retirado em torno de 50 mL logo antes de ser introduzido no reator, sendo que do volume coletado foram utilizadas diversas sub-amostragens para a realização de repetições, em cada análise.

Para cada uma das demais amostragens foi retirada uma amostra integral de 100 mL do reator, com leitura imediata da temperatura e do pH, e depositada em proveta por apenas cinco minutos. Durante esse tempo a proveta era mantida dentro de uma bandeja contendo água e gelo. Após os 5 min era vertida a fração sobrenadante da proveta (aproximadamente 40 mL) para frascos plásticos estéreis de 100 mL, enquanto o restante era reintegrado ao reator. Na mesma bandeja eram armazenados, temporariamente, os frascos contendo as amostras a fim de mantê-las resfriadas para o posterior congelamento em freezer.

As 15 amostras obtidas de um ciclo típico de operação do reator seqüencial em batelada (RSB) foram analisadas quanto a: pH, temperatura, nitrogênio (N amoniacal e N nítrico) e fósforo total. As determinações dos parâmetros avaliados foram realizadas da mesma forma que citadas anteriormente.

3.10.5 Avaliação de SST, SSV e da atividade microbiana nitrificante

A atividade das bactérias nitrificantes foi estimada através de cálculo obtido pela avaliação do teor de sólidos suspensos voláteis e da nitrificação ocorrida durante um ciclo de operação do reator.

No 70º dia de operação do reator, ciclo 212, foi realizada a análise de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) da biomassa de grânulos e da porção sobrenadante mais flocos que permanecem no reator após a retirada de efluente, segundo metodologia descrita em APHA (1998).

Após descarga do efluente do reator, foi desligado o sistema e retirada toda porção restante do reator, contendo a biomassa flocosa e a biomassa granular. Este volume retido no reator foi, então, vertido em uma proveta e o volume de cada fração (grânulos e sobrenadante + flocos) foi mensurado.

Após, utilizando uma parte da fração de grânulos – a qual foi pesada em balança de precisão – foi realizada a filtração da amostra em filtro de fibra de vidro, sob vácuo, e colocada sobre uma lente de vidro. A lente, contendo o filtro e a amostra da biomassa granular, foi levada à estufa na temperatura de 105 °C ($\pm 5,0$) por 2 h. Depois de retirada da estufa, a lente com o resíduo seco foi colocada em dessecador e, posteriormente, pesada para obter o valor de SST.

As mesmas lentes, uma contendo o filtro e o resíduo seco a 105 °C e a outra somente o filtro, após pesagem e determinação de SST foram levadas à mufla a temperatura de 550 °C por 1 h. Depois de retirar as lentes da mufla, levar ao dessecador, pesar, retornar novamente à mufla, deixar mais 30 min e repetir o procedimento de resfriamento e pesagem, para ter certeza de que o peso estava constante, obteve-se o valor de SSV pelo cálculo da massa perdida no procedimento de secagem a 550°C em relação à secagem a 105°C.

O valor de sólidos suspensos voláteis é utilizado por oferecer uma boa aproximação da quantidade de material orgânico presente na fração sólida de efluentes e, assim, poder estimar a biomassa presente, bem como a atividade microbiana.

A partir da obtenção do valor de SSV, foi estimada a capacidade da biomassa granular em oxidar o nitrogênio amoniacal, através do acompanhamento intensivo de um ciclo de operação do RSB (item 3.10.4) e cálculo da atividade específica de conversão de N amoniacal em N nítrico, sendo expresso em mg de N/ g de SSV/ h (equação 5).

$$\text{Cinética de nitrificação} = \frac{(\text{NO}_x^- \text{ f.} - \text{NO}_x^- \text{ i.})}{\text{SSV}} \times \frac{1}{\Delta t} \quad (5)$$

Sendo,

Cinética de nitrificação = atividade de nitrificação específica, mg N g⁻¹ SSV h⁻¹

NO_x⁻ f. = N nítrico formado no final do período considerado, mg N-NO_x⁻ L⁻¹

NO_x⁻ i. = N nítrico presente no início do período considerado, mg N-NO_x⁻ L⁻¹

SSV = sólidos suspensos voláteis, g SSV L⁻¹

Δ t = tempo considerado entre o início e o fim da formação de N nítrico, h

3.10.6 Adição de álcali no reator para controle de pH

O experimento de adição de base no afluente do reator seqüencial em batelada visou propiciar a correção e manutenção do pH dos efluentes do reator próximos a neutralidade e, com isso, viabilizar a ocorrência da reação completa de nitrificação. Também, buscou-se avaliar a obtenção de um efluente do RSB capaz de ser emitido para o ambiente, em termos de pH, considerando as exigências de órgãos de fiscalização ambiental (CONAMA, CONSEMA e FEPAM).

Para realizar a avaliação das alterações do pH nos efluentes foi adicionado Carbonato de Cálcio (CaCO_3) durante 15 ciclos consecutivos de operação do reator seqüencial em batelada (RSB), com biogrânulos aeróbicos (Tabela 8). Esses 15 ciclos representam cinco dias seqüenciais, exatamente do 73º dia até, aproximadamente, o 78º dia de operação.

A adição de carbonato ocorreu conforme cronograma apresentado na Tabela 8, onde é demonstrada a repetição de uma mesma concentração de CaCO_3 por cinco ciclos consecutivos ou, com 5 repetições. Pode ser visualizado que o aumento das concentrações de carbonato foi realizado duplicando o valor adicionado inicialmente, para tentar potencializar as alterações ocorridas após a correção do pH.

Tabela 8 – Planejamento e quantidades de carbonato de cálcio adicionado ao afluente.

Amostra			CaCO_3 adicionado	
(nº)	(ciclo)	(dia)	(g)	(mg L^{-1})
1	219	73,0	0,2003	176,8
2	220	73,3	0,2004	176,9
3	221	73,7	0,2003	176,8
4	222	74,0	0,2005	177,0
5	223	74,3	0,2001	176,6
6	224	74,7	0,4009	353,8
7	225	75,0	0,4003	353,3
8	226	75,3	0,4005	353,5
9	227	75,7	0,4001	353,1
10	228	76,0	0,4000	353,0
11	229	76,3	0,8000	706,1
12	230	76,7	0,8002	706,3
13	231	77,0	0,8000	706,1
14	232	77,3	0,8002	706,3
15	233	77,7	0,8001	706,2

O carbonato foi adicionado no afluente após a correção da temperatura, no microondas, em relação a temperatura observada no interior do reator, para evitar a adesão do reagente nas paredes do béquer contendo o afluente. Após a homogeneização e dissolução completa do CaCO_3 no béquer, o afluente corrigido foi colocado no reator, no momento da alimentação.

Em cada ciclo em que foi adicionado carbonato, foram verificados os valores de pH do afluente e, posteriormente, do efluente do reator. Assim, foi possível comparar as modificações propiciadas pela adição de carbonato de cálcio ao afluente do reator. Esse comparativo foi realizado entre os ciclos antecessores e posteriores à adição.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Acompanhamento do sistema RSB de biogrânulos no período avaliado

4.1.1 Evolução do pH e da temperatura

No processamento, em reator aeróbico de biogrânulos, da água residual da suinocultura digerida anaerobicamente não foi realizada nenhuma intervenção no pH e na temperatura, mas somente o monitoramento de ambos.

A Figura 12 mostra a evolução do pH do 30º dia de operação do reator até o fim do experimento. A visualização dos valores de pH, somente, a partir do dia 30 dá-se devido a não ter sido realizado o monitoramento diário antes desse período. O pH do afluente do reator manteve-se praticamente constante durante todo período avaliado. A oscilação máxima observada não ultrapassou 0,57 unidades de pH, variando de 7,58 a 8,15. O pH médio foi 7,84. Esses valores de pH são próximos daqueles encontrados para água residual da suinocultura digerida anaerobicamente em outros estudos (OBAJA et al., 2003; CHENG et al., 2004; OBAJA et al., 2005).

Quanto ao pH do efluente do reator seqüencial em batelada, observa-se na Figura 12 que ele foi inferior ao do afluente, além de ser mais variável. Os valores máximos e mínimos de pH no efluente foram de 7,79 e 5,26, com um valor médio de 5,79. As oscilações, por vezes, bruscas do pH foram resultado de problemas operacionais junto ao reator, como falta de energia elétrica, atrasos no momento de inserir o afluente no reator e realização de algumas análises durante todo período de um ciclo de operação. A ausência de aeração nesses períodos não permitiu a ocorrência da nitrificação do N amoniacal do afluente, fazendo com que o pH do efluente atingisse valores relativamente elevados.

Observa-se na Figura 12, ainda, que após o 73º dia de operação há uma elevação do valor de pH do efluente do reator, a qual é justificada pela realização de experimento a partir desse dia com a adição de alcalinizante, o qual será discutido no item 4.3. O valor médio do pH efluente sem e com adição de álcali foi 5,59 e 6,30, respectivamente. Também no item 4.3 será discutida a possibilidade de ajuste do pH e a sua relação com a nitrificação.

As temperaturas internas e externas ao reator são mostradas na Figura 13. Observa-se que a temperatura no interior do reator seguiu a dinâmica de oscilações da temperatura atmosférica (ambiente, ou externa ao reator), atingindo média de 26,6°C nos 40 dias iniciais e

uma tendência à redução para aproximadamente 18,3°C nos 20 dias finais de operação do reator.

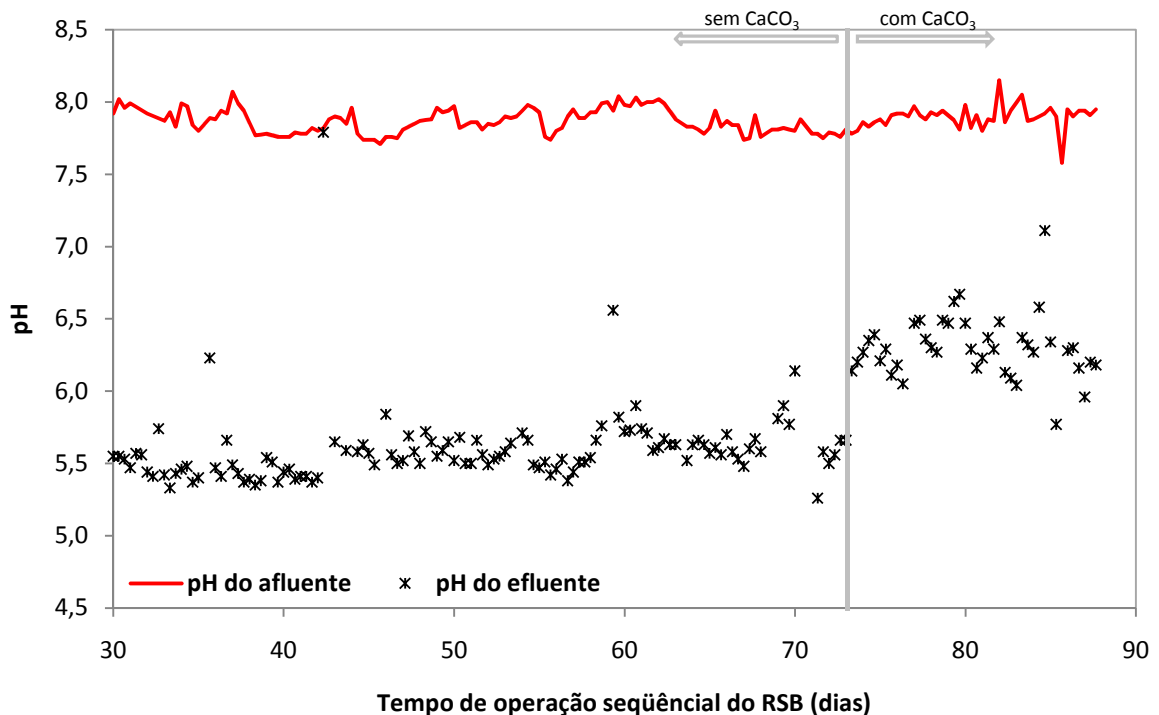


Figura 12 – Evolução do pH no afluente e efluente do RSB durante parte do experimento. A linha vertical (cinza) indica a separação entre o período sem adição e com adição de carbonato de cálcio (adição de 0,2 a 0,7 g L⁻¹).

A temperatura não pareceu influenciar diretamente aos processos microbianos, pois embora a temperatura mínima observada, no interior do reator, tenha sido de 15°C, isso só ocorreu em quatro ciclos operacionais e, já, no fim do período experimental. Em todos os demais ciclos de operação do RSB a temperatura manteve-se superior a 16°C. Temperaturas acima de 16°C são consideradas ideais para a obtenção de elevadas taxas (maiores que 95%) de remoção de nitrogênio amoniacal e nítrico (OBAJA et al., 2003).

A redução na temperatura, principalmente, após o 40º dia de operação do RSB esteve associada ao clima subtropical do Rio Grande do Sul, pois a partir da metade de abril tiveram início as baixas temperaturas observadas em todo estado. Com isso, enfatiza-se o fato de que a temperatura interna ao reator esteve relacionada à temperatura ambiente, sem sofrer alterações ou correções.

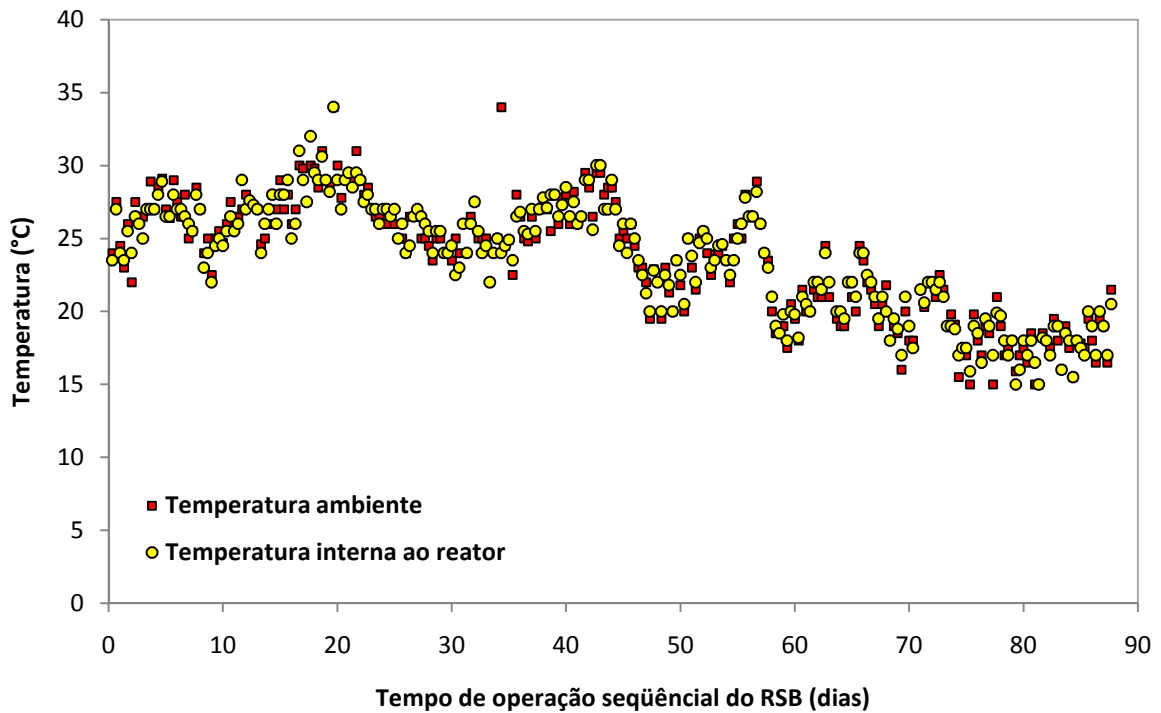


Figura 13 – Evolução da temperatura atmosférica e interna ao reator aeróbico de biogrânulos durante o experimento.

Esses resultados levam a crer que a operacionalidade de um RSB em escala piloto (à campo) estará relacionada a capacidade em fornecer aquecimento externo ao sistema, já que a temperatura interna do reator esteve associada a temperatura ambiente (externa), mesmo em experimento realizado em laboratório. Pesquisas nesse sentido devem ser realizadas para permitir a adequação e a manutenção da temperatura interna do reator em condições ótimas para o crescimento dos microrganismos presentes em biogrânulos.

4.1.2 Evolução da biomassa do reator aeróbico de biogrânulos

A biomassa bacteriana avaliada no reator (composta das frações granular e flocosa) teve um comportamento semelhante. A avaliação da biomassa de grânulos e de flocos é uma maneira de obter a resposta microbiana à carga orgânica e de nutrientes, bem como o potencial das mesmas em assimilar os poluentes presentes na água residual de digestores anaeróbicos. A Figura 14 mostra o comportamento de grânulos e flocos durante todo período experimental.

Como no início da operação do reator de biogrânulos o tempo de sedimentação para posterior descarga do efluente foi de um minuto (tempo que vinha sendo empregado em

estudo anterior) houve um considerável favorecimento à rápida perda de biomassa nos primeiros dias de operação. O referido tempo de sedimentação corresponde à velocidade de sedimentação de $24,0 \text{ m h}^{-1}$ no reator utilizado neste estudo.

É importante mencionar que esta mesma biomassa de grânulos estava estabilizada e operando no mesmo RSB, porém no estudo anterior a biomassa teve como substrato dejetos líquidos de suínos *in natura*. Nesse estudo anterior, o reator estava sendo operado com uma carga orgânica (DQO) variável entre 3.148 e $7.595 \text{ g m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ durante o último mês. Já no estudo atual, com a água residual da biodigestão anaeróbica de dejetos de suínos, a carga orgânica adicionada ao reator, além de possuir carbono facilmente assimilável em menor proporção aos dejetos de suínos, foi inferior a $3.000 \text{ g m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, tendo como média em todo período experimental $1.652 \text{ g de DQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$. Assim, com carga orgânica média 78% inferior ao que a biomassa estava sendo submetida anteriormente, necessária para evitar toxicidade de amônia às nitrificadoras, a redução inicial de biogrânulos no reator era esperada. No entanto, como este trabalho se propunha avaliar o potencial da biogranulação aeróbica em tratar, diretamente, a água residual de digestor anaeróbico de dejetos de suínos não se optou pela adição de outra fonte de carbono.

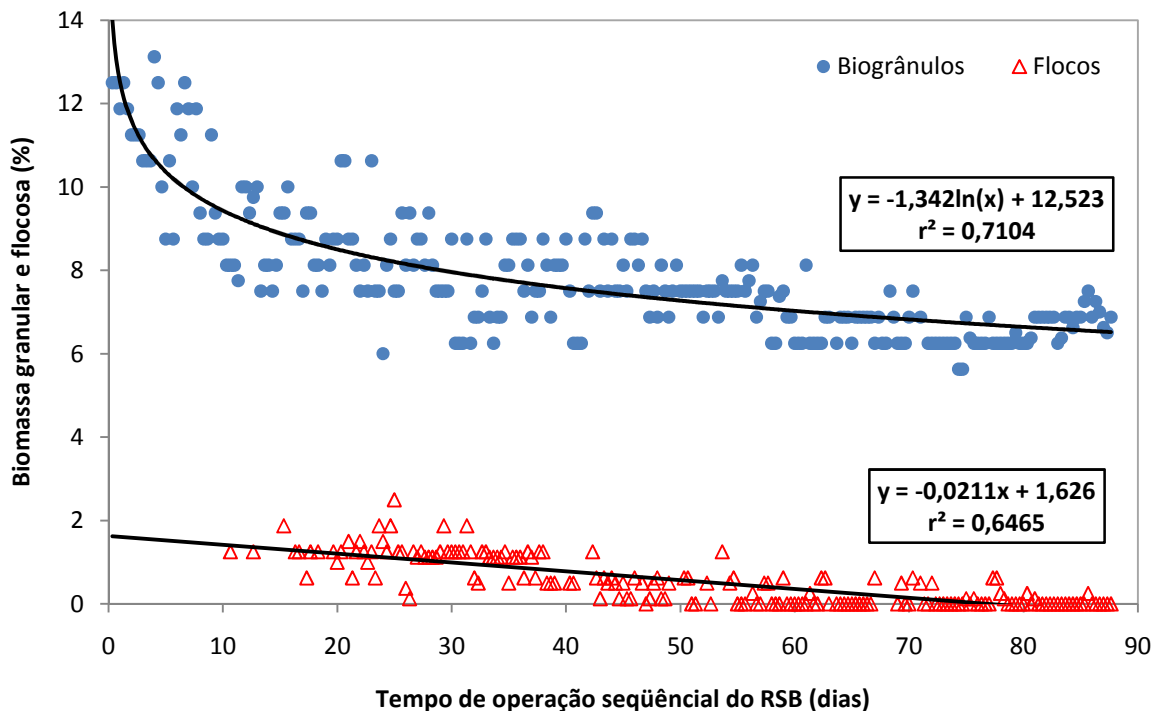


Figura 14 – Percentual de biomassa de grânulos e flocos em relação à altura útil do reator durante o período experimental.

A redução da carga do afluente foi necessária para evitar a possível toxicidade de amônia livre (N-NH₃) às bactérias nitrificadoras presentes nos biogrânulos. Essa elevada concentração de amônia é mostrada na Figura 9, na qual se observa valores de N-NH₃ próximos a 35,0 mg L⁻¹ quando a carga amoniacal foi de 1.109 g de N amoniacal m⁻³ dia⁻¹, enquanto um valor médio de 13,0 mg L⁻¹ de N-NH₃ foi obtido com carga inferior a 600 g de N amoniacal m⁻³ dia⁻¹.

Considerando a evolução da biomassa na Figura 14, observa-se que tanto para biogrânulos quanto para flocos a tendência geral é de redução do percentual de biomassa em relação à altura útil do reator. Ao considerar a tendência das biomassas, através da linha de tendência logarítmica, obteve-se r² de 0,71 para a redução da biomassa de grânulos no reator e de 0,65 para a biomassa flocosa.

A inclinação da curva relativa à biomassa de biogrânulos é maior nos primeiros dez dias de operação, o que corresponde ao período em que a velocidade de sedimentação foi mais elevada. A partir do 11º dia a velocidade de sedimentação foi reduzida para 12,0 m h⁻¹, o que equivale ao aumento do tempo de sedimentação para dois minutos. A partir do 11º dia, assim como a velocidade de sedimentação, também a perda de biomassa granular foi reduzida. Com isso, a redução no percentual de grânulos foi mais lenta.

Mesmo que a linha de tendência para os biogrânulos (Figura 14) pareça continuar decrescendo, influenciada pelo alto percentual inicial, pode-se visualizar que após o 60º dia esta biomassa manteve um volume constante. No período final de operação do reator, posterior ao 60º dia, a biomassa de grânulos mostrou pequena variação, apresentando um valor médio de 6,6% em relação à altura útil do reator, e aproximando-se de um valor constante. É possível que a partir desse momento a biomassa granular tenha se estabilizado ao substrato e à carga utilizada no sistema RSB.

Ao fim do período experimental, embora os biogrânulos tenham reduzido o volume total, eles mantiveram o mesmo aspecto morfológico e tamanho de grânulos do início do experimento (Figura 15). O tamanho médio da biomassa de grânulos foi de aproximadamente 1,7 mm.

Embora seja relatada a ocorrência de grânulos maiores que os observados neste trabalho (MISHIMA; NAKAMURA, 1991; PRATT et al., 2007), o tamanho médio de biogrânulos na maioria das publicações nessa área situa-se em torno de 1,0 a 3,0 mm (YANG et al., 2003; ARROJO et al., 2004; LIU; TAY, 2004; CASSIDY; BELIA, 2005; de KREUK et al., 2005; QIN; LIU, 2006). Além do que, o diâmetro médio de grânulos que possibilitou a

maior eficiência na remoção de nitrogênio no trabalho realizado por de Kreuk et al. (2005) foi entre 1,1 e 1,8 mm, faixa esta muito próxima da observada nesta pesquisa.

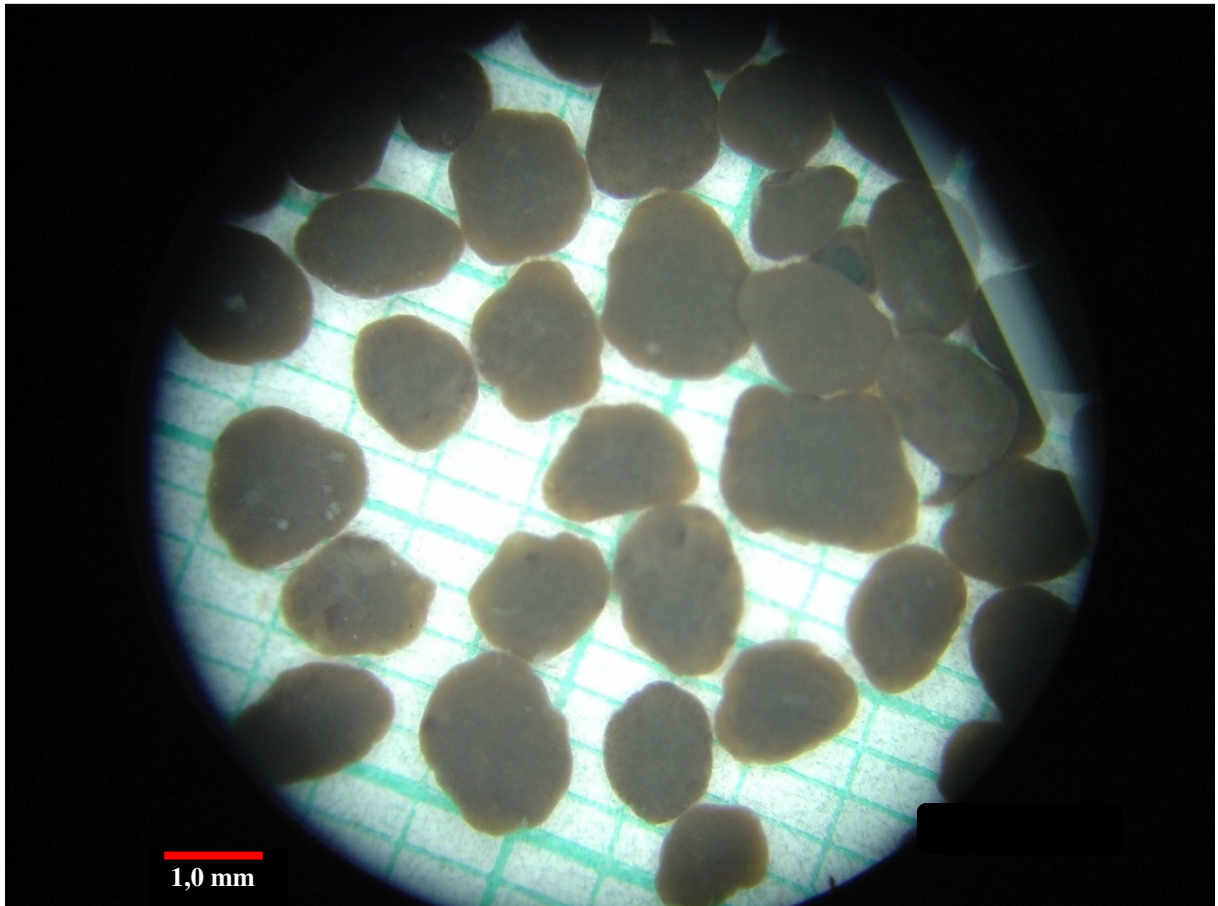


Figura 15 – Fotografia da biomassa de grânulos utilizada no reator seqüencial em batelada para o tratamento da água residual de biodigestor.

A biomassa de flocos apresentou pouca variação inicialmente, mantendo um percentual médio de 1,2% em relação à altura útil do reator até o 38º dia de operação. Após esse período, a biomassa flocosa diminuiu seu percentual no reator para níveis próximos a zero obtendo-se, inclusive, ausência total de flocos em vários dos últimos 20 dias de experimento.

4.2 Desempenho do reator aeróbico de biogrânulos na remoção de poluentes

4.2.1 Remoção de DQO

A concentração de DQO do afluente adicionado ao reator variou entre 553,1 e 1.991,1 mg L^{-1} (Figura 16). Da mesma forma, o efluente do reator apresentou grande variação, desde 293,3 mg L^{-1} nas menores cargas de afluente até 1.040,9 mg L^{-1} nas cargas mais elevadas. Com isso, no período correspondente ao estudo, a eficiência de remoção da carga orgânica também foi variável, de 35,6 até 70,5%, com um valor médio de 52,1%.

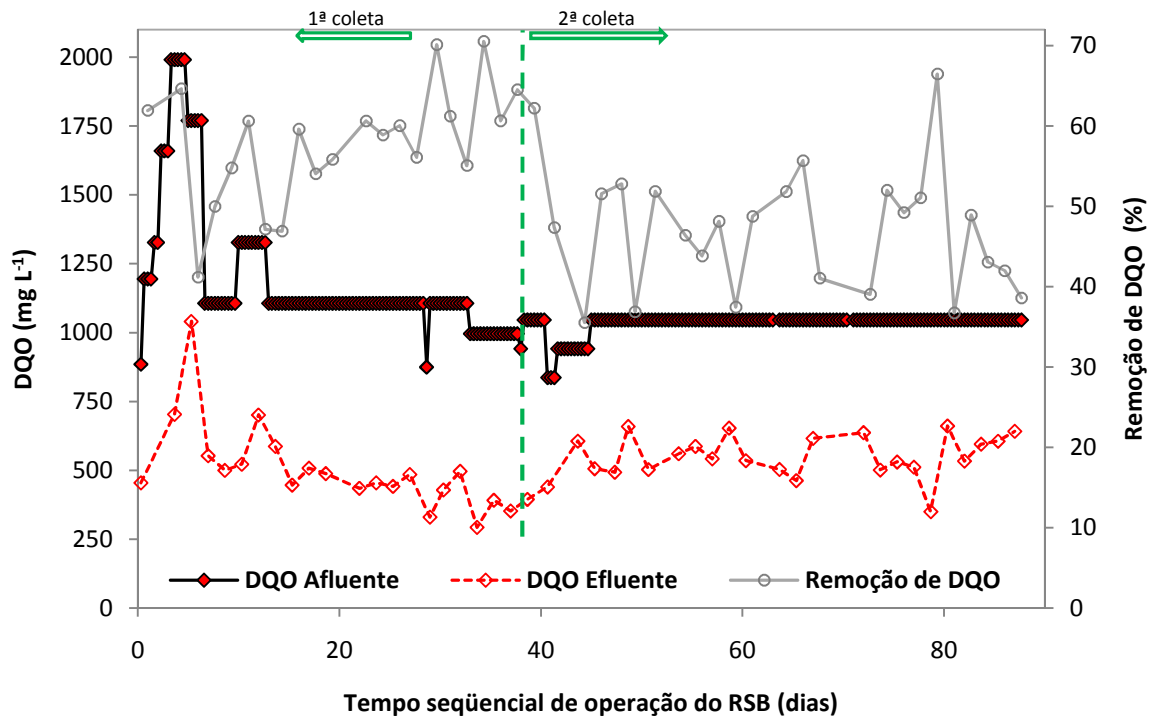


Figura 16 – Demanda Química de Oxigênio (DQO) durante o tratamento de efluente de biodigestor em reator aeróbico de biogrânulos. A linha vertical tracejada (em verde) define o momento a partir do qual passou a ser utilizado substrato da 2ª coleta de efluente de biodigestor.

Na Figura 16, percebe-se que a eficiência de remoção de DQO foi maior nos primeiros 38 dias de operação do reator. Isto evidencia que melhor eficiência foi obtida no tratamento da amostra da 1ª coleta de efluente de biodigestor (média de 58%) em relação à amostra da 2ª coleta, com 47% de eficiência média de remoção da DQO. Possivelmente, esse fato deve estar relacionado à diferença no teor de sólidos entre as duas amostras coletadas. A 2ª amostra de

efluente de biodigestor apresentou menor teor de sólidos, pois a mesma foi coletada após a separação de sólidos em um decantador, enquanto a 1ª amostra foi coletada antes da decantação. O maior teor de sólidos (partículas) na 1ª amostra pode representar maior percentual de material orgânico e, conseqüentemente, de carbono, explicando a redução superior de DQO na 1ª amostra.

Assim, possivelmente, a maior contribuição à redução dos teores de DQO deve-se ao processo de sedimentação das partículas, embora seja considerado que a biomassa presente no reator possa atuar na indução da floculação e da rápida sedimentação do material orgânico particulado, atribuindo esta remoção de DQO à um efeito físico/biológico.

O residual médio de DQO do efluente ($527,4 \text{ mg L}^{-1}$) é ainda elevado, relativamente à concentração máxima de 330 mg L^{-1} que o efluente deve conter para poder ser destinado em cursos d'água, de acordo com a legislação estadual (CONSEMA, 2006).

Essa concentração de DQO no efluente, ainda elevada deve-se, possivelmente, ao tempo muito reduzido de decantação de sólidos (sedimentação). Enquanto que nas condições deste trabalho a separação do lodo foi estabelecida em apenas 15 minutos, em outros trabalhos a amostra de análise foi obtida após um tempo maior, de 120 minutos (SCHWARZENBECK et al., 2005) ou mesmo após centrifugação (DANGCONG et al. 1999; ZHANG et al., 2006). Obviamente, após centrifugação ou tempo de decantação elevado, o teor de sólidos orgânicos suspensos é muito menor do que após o curto período avaliado neste estudo. Assim, embora não avaliado, seria razoável presumir que a eficiência de remoção poderia ser melhorada caso a decantação fosse realizada em uma unidade com TRH maior.

Embora o residual médio de DQO seja elevado, quando comparado à exigência ambiental estadual, ele foi semelhante ou inferior ao residual de DQO observado em outros trabalhos. No estudo de Deng et al. (2006) a eficiência de remoção da DQO do afluente foi de apenas 7,5%, restando mais de 800 mg L^{-1} de DQO no efluente do reator. Baixa taxa de remoção de DQO (entre 10 e 44%) também foi observada por Su et al. (1999, apud DENG et al., 2006), quando utilizaram reator seqüencial em batelada para o tratamento de águas residuais suínícolas digeridas. Em trabalho recente realizado por Deng et al. (2008), novamente a DQO residual (em torno de 600 mg L^{-1}) foi superior aquela obtida no presente estudo. Porém, mesmo no trabalho de Obaja et al. (2003), onde foi possível obter elevada eficiência na remoção de DQO (70%) em um dos ensaios realizados, o residual foi próximo a $400 \text{ mg de DQO L}^{-1}$.

A baixa eficiência na remoção de DQO encontrada por Deng et al. (2008) foi atribuída à redução do pH durante o processamento das águas residuais no RSB. Esses autores citam

que o pH ótimo para crescimento de bactérias (presentes nos grânulos) situa-se entre 6,5 e 7,5, enquanto a remoção de material carbonáceo tem pH tolerável na faixa de 6,0 a 9,0; já a máxima performance para remoção de carbono ocorre em pH próximo a neutralidade. Deng et al. (2006) enfatizam, ainda, que valores de pH inferiores a 5,5 podem inibir a atividade bacteriana. Como observado na Fig. 12, na maior parte deste estudo, o pH foi reduzido a valores inferiores a 6,0 o que pode ter prejudicado a remoção da DQO.

Segundo Obaja et al. (2003), ainda, o material carbonáceo após sofrer digestão anaeróbica apresenta DQO remanescente com características refratárias e recalcitrantes, portanto com pouca biodegradabilidade e baixo potencial de remoção. Ao avaliarem a biodegradabilidade da água residual suína tratada anaerobicamente, Deng et al. (2006) encontraram valores da relação DBO_5/DQO inferiores a 0,2 o que, segundo os autores, define uma biodegradabilidade muito pobre, sendo imprópria para o tratamento biológico. Em novo estudo, novamente Deng et al. (2008) encontraram valores da relação DBO_5/DQO muito próximos ao trabalho anterior (0,22), confirmado a hipótese de que o material orgânico rapidamente biodegradável já havia sido removido durante a digestão anaeróbica. Este parece ter sido o principal fator responsável pela deficiente remoção da DQO no presente estudo, pois além de se tratar de efluente da digestão anaeróbica o procedimento adotado na propriedade onde foi realizada a coleta desse efluente incluía a digestão seqüencial em três biodigestores anaeróbicos. Somente o efluente do 3º biodigestor foi coletado, evidenciando ser um material de pobre biodegradabilidade.

Outro fator a ser considerado na comparação da eficiência de remoção de DQO deste trabalho com aquela referida em outros trabalhos, diz respeito à forma como o substrato do reator foi manejado. No trabalho de Obaja et al. (2003) o efluente da digestão anaeróbica foi centrifugado para remover sólidos suspensos, enquanto procedimentos de peneiramento e sedimentação foram utilizados por Deng et al. (2008) e Deng et al. (2006), respectivamente. Em contrapartida, no presente trabalho, o efluente de biodigestor foi adicionado ao reator sem nenhuma operação adicional.

4.2.2 Remoção de nitrogênio

As maiores taxas de remoção observadas no sistema reator aeróbico de biogrânulos foram obtidas para os poluentes nitrogenados (N orgânico, NTK e N amoniacal). Durante todo período experimental, a taxa média de remoção de N orgânico foi de 75%, enquanto para NTK e N amoniacal foram verificadas eficiências próximas a 72%.

A concentração de NTK do afluente do reator foi demasiadamente elevada no início das operações (próxima a 890 mg L^{-1}) e precisou ser reajustada para uma concentração menor, em torno de $493,0 \text{ mg L}^{-1}$, o que ocorreu a partir do 7º dia de operação (Figura 17). Mesmo após a redução, a concentração do afluente corresponde a uma carga de nitrogênio extremamente elevada para sistemas biológicos de tratamento, da ordem de $739,5 \text{ g de N m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$. Apesar de a carga ser elevada, a eficiência de remoção média de NTK foi satisfatória (72,4%), o que equivale a uma remoção diária de $535,4 \text{ g m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ de NTK.

Em relação a outras pesquisas de pós-tratamento de efluentes da digestão de dejetos de suínos, a remoção obtida neste trabalho foi elevada. A remoção de NTK é similar àquela encontrada por Deng et al. (2006) em RSB não granular. Contudo, faz-se ressalva ao resultado alcançado neste estudo devido à utilização única e exclusiva de água residual da suinocultura digerida anaerobicamente, enquanto a remoção obtida por Deng et al. (2006) só ocorreu após a adição, no reator, de dejetos de suínos *in natura* na proporção 1:2.

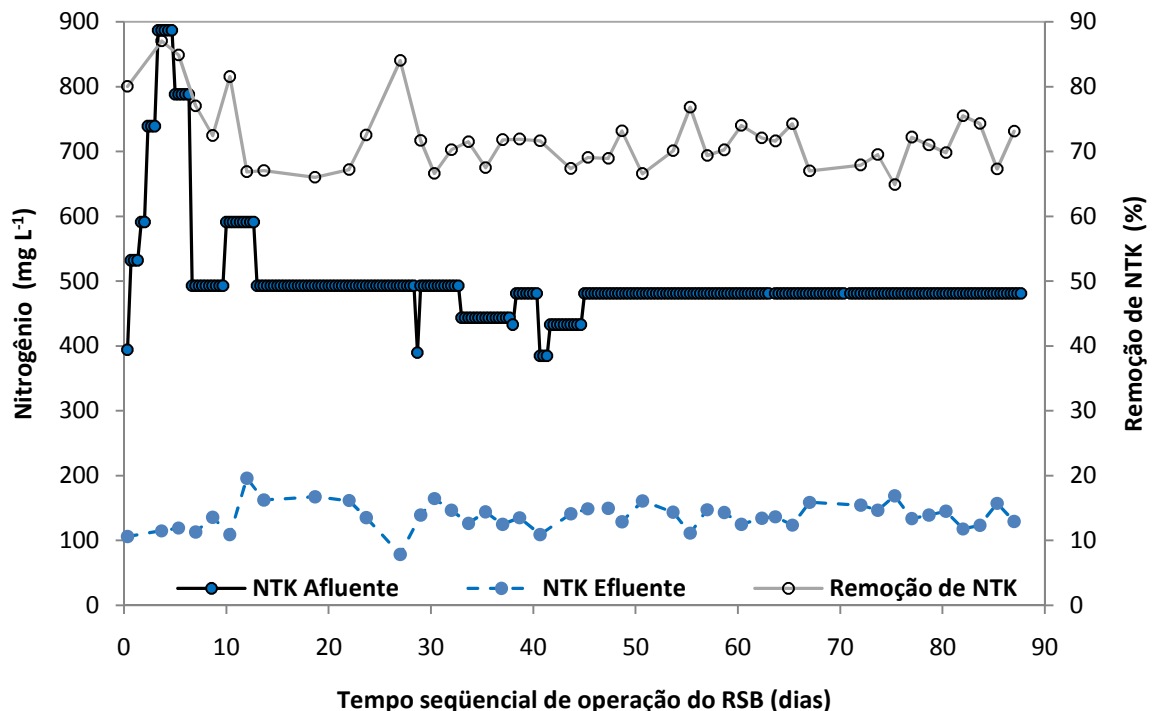


Figura 17 – Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) na água residual da digestão anaeróbica de dejetos de suínos (afluente) e após tratamento em reator aeróbico de biogrânulos (efluente).

A eficiência de remoção de NTK deste estudo foi superior também àquela encontrada por Su et al. (1999, apud DENG et al., 2006) ao realizarem o tratamento direto da água residual da suinocultura digerida anaerobicamente. Os autores obtiveram remoção de NTK variando de 43 a 71%, enquanto no presente estudo essa variação foi de 65 a 87%.

Embora o reator tenha sido operado com eficiência sempre superior a 65%, mesmo sob carga elevada, os teores residuais de NTK no efluente permaneceram elevados, com concentração variável de 78,7 a 196,0 mg L⁻¹. A concentração média de NTK residual (137,8 mg L⁻¹) é aproximadamente 7 vezes superior ao limite máximo permitido para a emissão de efluentes, segundo a legislação estadual (CONSEMA, 2006). Dentre as formas residuais de NTK contidas no efluente, o maior percentual do NTK (84%) é devido ao N amoniacal, enquanto que o N na forma orgânica corresponde a apenas 16%. Torna-se evidente, portanto, que a eficiência de remoção de NTK foi limitada pelos processos de remoção de N amoniacal.

A remoção desta forma de N inorgânico, que constituiu a maior parte do NTK das águas residuais da digestão anaeróbica (83%), é mostrada na Figura 18. Nas condições de elevada carga de N amoniacal (618 g m⁻³ dia⁻¹), aplicadas diariamente ao reator, um valor médio de aproximadamente 72% pôde ser removido da solução.

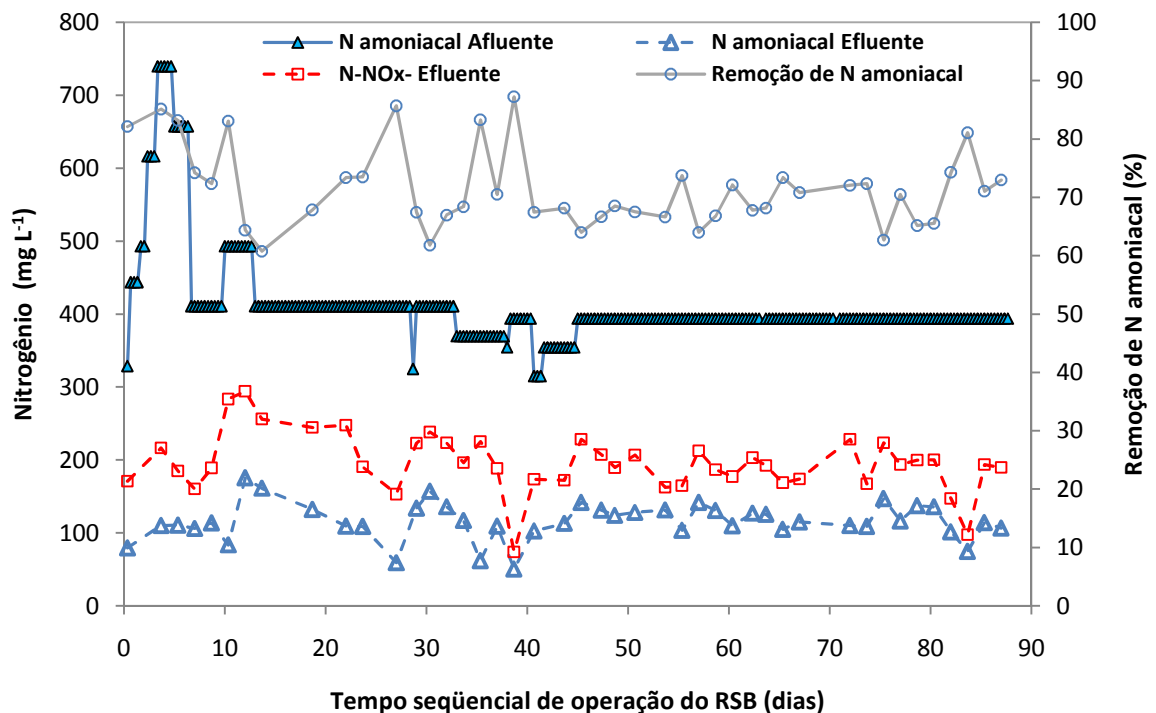


Figura 18 – Nitrogênio amoniacal (afluente e efluente), acúmulo de N nítrico (N-NO_x) e remoção de N amoniacal em reator aeróbico de biogrânulos.

A maior parte do N amoniacal foi convertido a $N-NO_x^-$, através do processo de nitrificação. Os valores de $N-NO_x^-$ do efluente correspondem a 66% de todo o N amoniacal removido da solução, o que evidencia que a nitrificação foi o principal processo de remoção desse poluente. Embora não avaliado, o restante da remoção do N amoniacal deve ter ocorrido pelos processos de nitrificação/desnitrificação e/ou por imobilização pela biomassa microbiana (lodo). Além disso, parte do N amoniacal pode ter sido perdido por volatilização, especialmente no início da fase inicial de cada ciclo de operação do reator.

Em um ciclo característico de operação do reator sequencial em batelada, a dinâmica de transformações do N amoniacal foi monitorada mais intensivamente. As concentrações de ambas as formas de N inorgânico (N amoniacal + $N-NO_x^-$), durante um ciclo de operação de 8 horas, são mostradas na Figura 19.

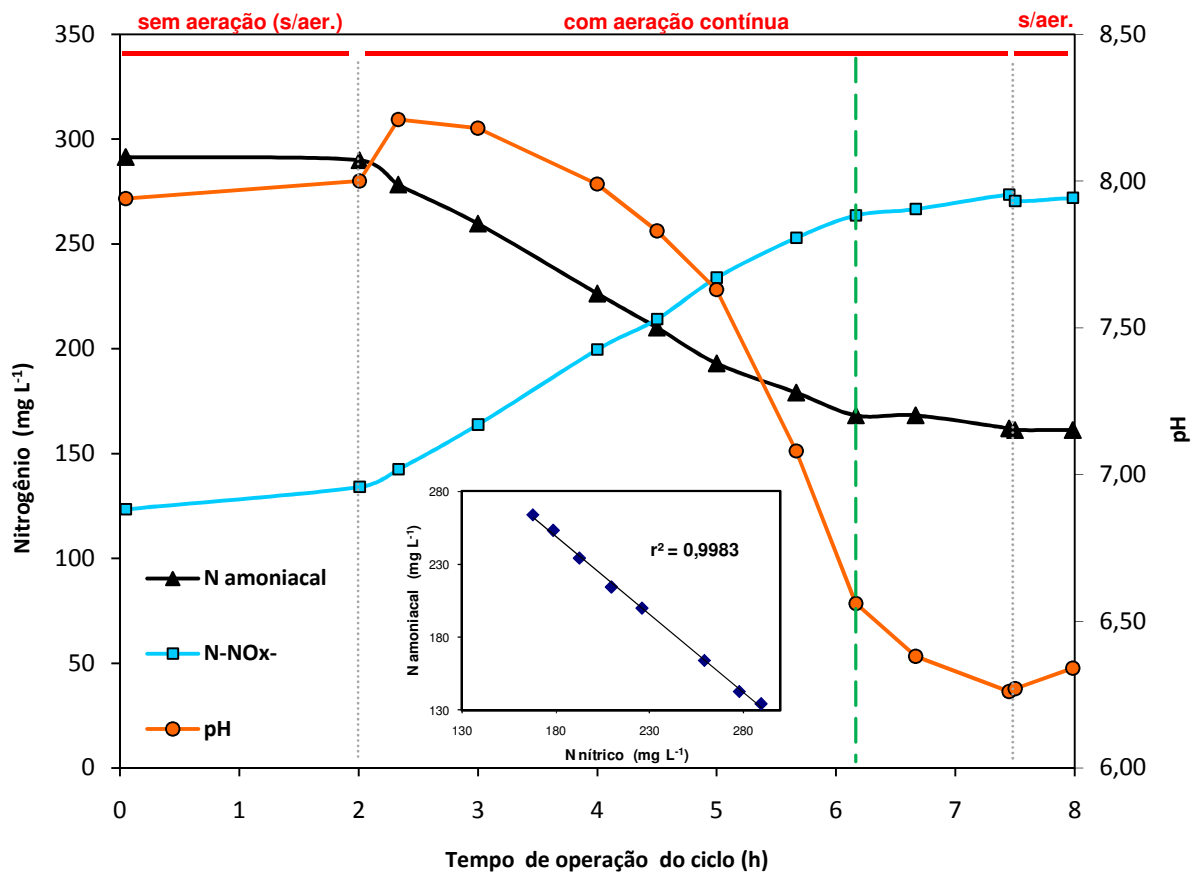


Figura 19 – Dinâmica das transformações do nitrogênio inorgânico durante um ciclo de operação típico (dia 77,7) do reator aeróbico de biogrânulos. A linha vertical tracejada (em verde) indica o pH (6,5) a partir do qual a nitrificação é afetada.

Observa-se que a concentração de N amoniacal se manteve constante durante as duas horas em que o reator permaneceu sem aeração e foi reduzida linearmente desde o início da fase aeróbica, até decorridas 6 horas de operação do reator. Após esse período o teor de N amoniacal se manteve próximo a 165 mg L^{-1} . Uma dinâmica inversa é observada para o N-NO_x^- , o qual aumentou gradativamente até 265 mg L^{-1} . Esse perfil característico evidencia a oxidação do N amoniacal até N-NO_x^- pelas bactérias nitrificadoras, conforme indicado pela alta correlação linear inversa ($r^2 = 0,99$) entre N amoniacal e N-NO_x^- (Figura 19), avaliado no período entre 2 e 6 horas do início do ciclo.

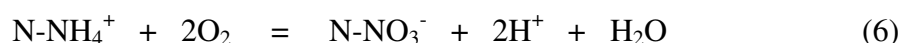
Com a oxidação do N-NH_4^+ para N-NO_x^- houve acúmulo de N-NO_x^- no efluente final do reator, cujos teores variaram de 74 a 294 mg L^{-1} , com média para todo o período experimental de 196 mg L^{-1} . Essa acumulação de nitrato e nitrito no reator, proporcionalmente à diminuição do N amoniacal, indica pouca ou nenhuma desnitrificação. É provável que a quantidade do material orgânico biodegradável do efluente de biodigestor tenha sido insuficiente para atender a demanda de carbono e energia das bactérias desnitrificadoras.

Em cada ciclo operacional do reator aeróbico de biogrânulos era adicionado afluente contendo alta concentração de N amoniacal e com ausência de N-NO_x^- . Mesmo assim, o valor final de N-NO_x^- sempre foi superior àquele de N amoniacal (Fig. 18), evidenciando a nitrificação ocorrida no processamento da água residual de biodigestor anaeróbico. Na Figura 19, verifica-se que o reator possui inicialmente $123 \text{ mg de N-NO}_x^- \text{ L}^{-1}$, remanescentes do ciclo anterior, enquanto na saída possui aproximadamente 270 mg L^{-1} de N-NO_x^- . Considerando a diluição que esta concentração de N-NO_x^- será submetida no próximo ciclo de operação, já que o volume afluente a ser adicionado corresponde a 50% do volume do reator, no início do próximo ciclo o reator teria $135 \text{ mg de N-NO}_x^- \text{ L}^{-1}$. Provavelmente, essa diferença de $12 \text{ mg de N-NO}_x^- \text{ L}^{-1}$ entre o cálculo teórico (135) e o valor observado (123) se deve a ocorrência de mineralização e nitrificação na fase inicial, supostamente sem aeração.

No entanto, levando em conta os elevados níveis de N-NO_x^- na fase sem aeração inicial pode-se inferir que a ausência de desnitrificação no início do período do ciclo esteve, provavelmente, associada a baixa qualidade do C que era adicionado ao reator. Ou seja, embora houvesse presença de nitrato e ausência de oxigênio a pouca biodegradabilidade do material orgânico (dejetos de suínos após digestão anaeróbica) prejudicou a ocorrência do processo de desnitrificação.

A atividade nitrificadora, observada neste trabalho, apresentou clara influência sobre o pH da solução, uma vez que a reação de oxidação do nitrogênio amoniacal libera íons

hidrogênio (prótons H^+) ao meio, como mostrado na equação 6. Assim, na medida em que ocorre a reação de nitrificação há liberação de H^+ à solução e, conseqüentemente, o abaixamento do pH no reator. Em conseqüência da redução gradativa do pH, as bactérias nitrificadoras passaram a ser prejudicadas, estagnando a sua atividade quando o valor de pH foi próximo a 6,5 (indicado na Fig. 19 pela linha vertical tracejada, em verde). Esse valor é coerente com outros resultados da literatura, que indicam que o pH ótimo à nitrificação corresponde ao restrito intervalo de 7,5 a 8,0 (DENG et al., 2008).



A equação 6 representa a reação global de oxidação do N amoniacal (representado, exclusivamente na equação, por $N-NH_4^+$) até N nitrato ($N-NO_3^-$). Através desta equação pode-se perceber que a cada mol de N amoniacal convertido a N nitrato, ou a cada mol de N amoniacal removido do sistema, é requerida significativa quantidade de oxigênio e são gerados dois moles de H^+ , o que resulta em acidificação do meio (FERREIRA, 2000).

A reação que descreve o processo completo de nitrificação, representada na equação 6, ocorre em dois processos distintos: inicialmente, o N amoniacal é oxidado à nitrito ($N-NO_2^-$) pelas bactérias do grupo nitrossomonas e, posteriormente, o nitrito é oxidado a nitrato ($N-NO_3^-$) por bactérias pertencentes ao grupo nitrobacter. Alguns fatores referentes ao ambiente e ao substrato que influenciam na atividade de bactérias nitrificadoras são: pH, temperatura, oxigênio dissolvido (OD), alcalinidade do meio e concentração de amônia livre ($N-NH_3$) e de ácido nitroso (HNO_2). Neste estudo, somente o pH e a temperatura foram monitorados e a concentração de $N-NH_3$ foi estimada.

Bactérias nitrificadoras foram detectadas em diversos trabalhos como constituintes da biomassa de grânulos aeróbicos (JANG et al., 2003; LIU; TAY, 2004; LINLIN et al., 2005; CARVALHO et al., 2006), inclusive possuindo localização definida e preferencial no biogrânulo. A partir dessa constatação e dos resultados obtidos no presente trabalho, em que houve rápida oxidação do N amoniacal, é possível inferir que os biogrânulos aeróbicos presentes no RSB utilizado para tratar água residual da digestão anaeróbica de dejetos de suínos possuem, em sua constituição, bactérias nitrificadoras.

A nitrificação obtida no reator aeróbico de biogrânulos também pode ser expressa em termos cinéticos, conforme ilustrado na Figura 20. A atividade específica de nitrificação, ou cinética de nitrificação, demonstra a eficiência da biomassa nitrificadora em oxidar N amoniacal e $N-NO_2^-$ à $N-NO_3^-$. A eficiência dos microrganismos em realizar essa conversão

pode ser avaliada em termos de produção celular, considerando a relação entre a massa celular produzida e a massa de substrato utilizada, ou seja, massa de sólidos suspensos voláteis (SSV) produzida por massa de N amoniacal ou N nitrito oxidada.

Observa-se que a atividade específica de nitrificação foi elevada logo após o início da aeração e atingiu o máximo de $14,7 \text{ mg de N g}^{-1} \text{ de SSV h}^{-1}$ em pH próximo a 8,0. Na faixa de pH de 7,6 a 8,2, observada neste estudo, essa atividade manteve-se superior a $10,0 \text{ mg de N g}^{-1} \text{ de SSV h}^{-1}$. Em contrapartida, abaixo dessa faixa de pH, a nitrificação diminuiu, sendo reduzida em cerca de 25% quando o pH atingiu valor de 7,4. Já, em pH 6,5 a atividade nitrificadora foi de apenas $2,0 \text{ mg de N g}^{-1} \text{ de SSV h}^{-1}$, o que representa uma taxa inferior a 83% daquela encontrada em condições ótimas de pH. Essa condição ótima é considerada por Carrera et al. (2004) quando o pH é próximo a 8,0.

Quando comparada à atividade relatada por outros autores, a biomassa nitrificante presente no RSB do presente trabalho foi altamente eficiente. A atividade específica de nitrificação obtida neste trabalho foi em média de $0,23 \text{ g de N g}^{-1} \text{ de SSV dia}^{-1}$, enquanto a média observada por Arrojo et al. (2004), no tratamento da água residual de laboratório de análise de produtos lácteos, variou de 0,023 a $0,033 \text{ g de N g}^{-1} \text{ de SSV dia}^{-1}$. Essa diferença, superior a dez vezes, pode vir a ser justificada em função do tempo inferior de operação do ciclo e da utilização de valores de nitrificação obtidos de avaliações de cinética em tempo integral por Arrojo et al. (2004).

No trabalho de Carrera et al. (2004), os valores de atividade nitrificadora diária (na faixa de 0,029 a $0,14 \text{ g de N g}^{-1} \text{ de SSV dia}^{-1}$) foram inferiores em 39 e 87% ao valor médio obtido no presente trabalho ($0,23 \text{ g de N g}^{-1} \text{ de SSV dia}^{-1}$).

A biomassa presente no reator aeróbico de grânulos deste trabalho, avaliada pelo teor de sólidos suspensos voláteis, foi de $2,43 \text{ g de SSV L}^{-1}$, inferior ao valor médio de SSV de $3,6 \text{ g L}^{-1}$ obtido por Carrera et al. (2004). Esses autores verificaram que o percentual de biomassa nitrificadora aumenta proporcionalmente ao conteúdo de SSV produzidos no reator. Já quando avaliada pelo teor de SST, a biomassa do RSB no presente estudo foi de $2,55 \text{ g L}^{-1}$, proporcionando uma relação SSV/SST de 95%. Esse valor percentual é similar ao obtido por Arrojo et al. (2004), onde a relação SSV/SST variou de 87 a 95%.

O valor da relação SSV/SST (0,95) foi considerado elevado, indicando que 95% do total de sólidos suspensos correspondiam aos SSV. Valor elevado da relação SSV/SST para uma parte do período experimental também é relatado por Li et al. (2007). No início do experimento o valor foi próximo a 0,95, diminuindo gradativamente até atingir 0,83. Os autores alegaram que, com o passar do tempo, o material inerte foi se acumulando no reator

de membranas, reduzindo o valor de SSV. Da mesma forma, no RSB de biogrânulos aeróbicos do presente trabalho, acredita-se que houve acúmulo de material particulado inerte junto aos grânulos.

Pode-se inferir sobre a ocorrência de grande produção de biomassa, no presente trabalho, ao considerar que o valor de SSV correspondeu não só a biomassa presente no RSB, mas também ao material orgânico particulado presente no interior de grânulos, como observado em alguns momentos da operação do reator aeróbico de biogrânulos.

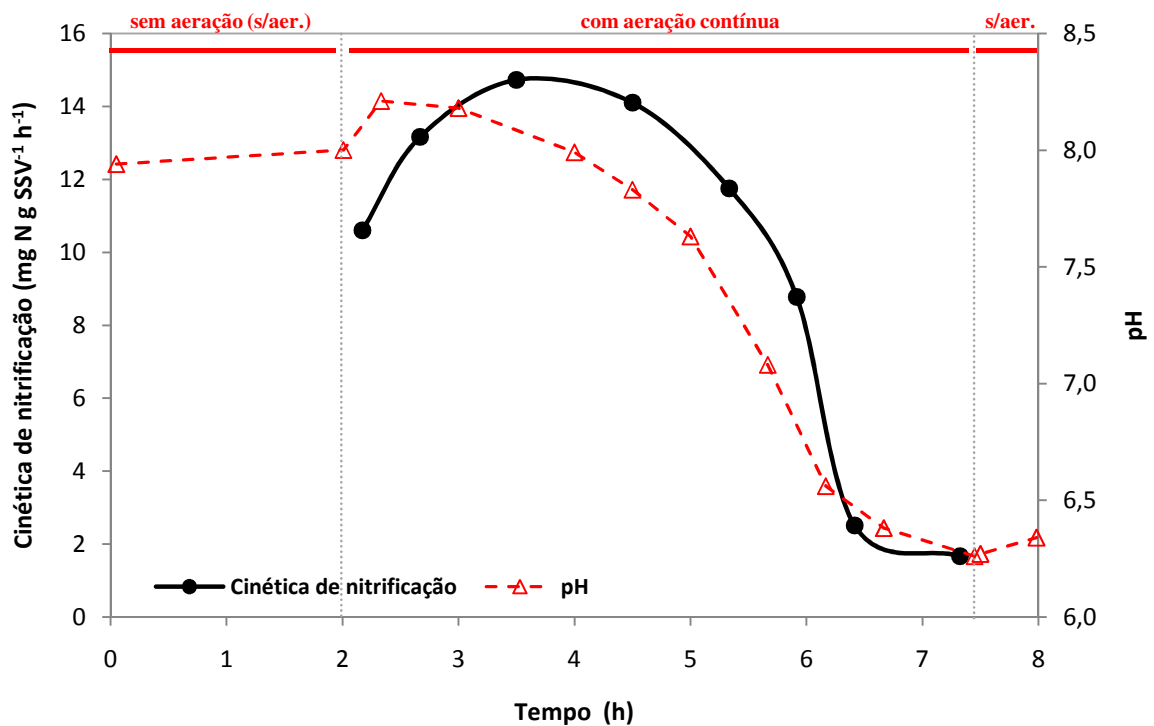


Figura 20 – Cinética de nitrificação em um ciclo típico de operação do reator aeróbico de biogrânulos no tratamento da água residual da suinocultura digerida anaerobicamente.

Considerando o valor médio de atividade nitrificadora deste estudo, de $9,7 \text{ mg de N g}^{-1}$ de SSV h^{-1} , em um reator operado em condições ideais de pH (7,5 a 8,0) e de produção de biomassa ($10 \text{ g de SSV m}^{-3}$), a remoção hipotética de N amoniacal seria de $2.328 \text{ g m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$. Este valor, embora calculado para condições ideais, representa a capacidade potencial de remoção de N, assim como realizado por Obaja et al. (2005), os quais trabalhando com ciclos de quatro horas e TRH de 0,5 dias obtiveram remoção máxima de N amoniacal de $1.800 \text{ g m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$. Han et al. (2008), trabalhando em RSB alimentado em etapas e com lodo híbrido,

encontraram valores de 1.413 g de N inorgânico $\text{m}^{-3} \text{dia}^{-1}$ removidos sob condições ótimas de operação. Esses resultados demonstram o elevado potencial da biomassa de nitrificadoras presente nos biogrânulos em proporcionar a remoção de N amoniacal de águas residuais.

4.2.3 Remoção de fósforo

A remoção de fósforo (P) foi variável, atingindo um valor de eficiência média de 37,4% (46 g de P total $\text{m}^{-3} \text{dia}^{-1}$). Essa eficiência de remoção de P pode ser considerada satisfatória tendo em vista a elevada concentração de P nas águas residuais da digestão de dejetos de suínos (Figura 21) e a relação DQO/P (13,3) extremamente desfavorável. Nos ciclos de eficiência máxima (próxima a 70%), a remoção chegou a 86 g de P total $\text{m}^{-3} \text{dia}^{-1}$.

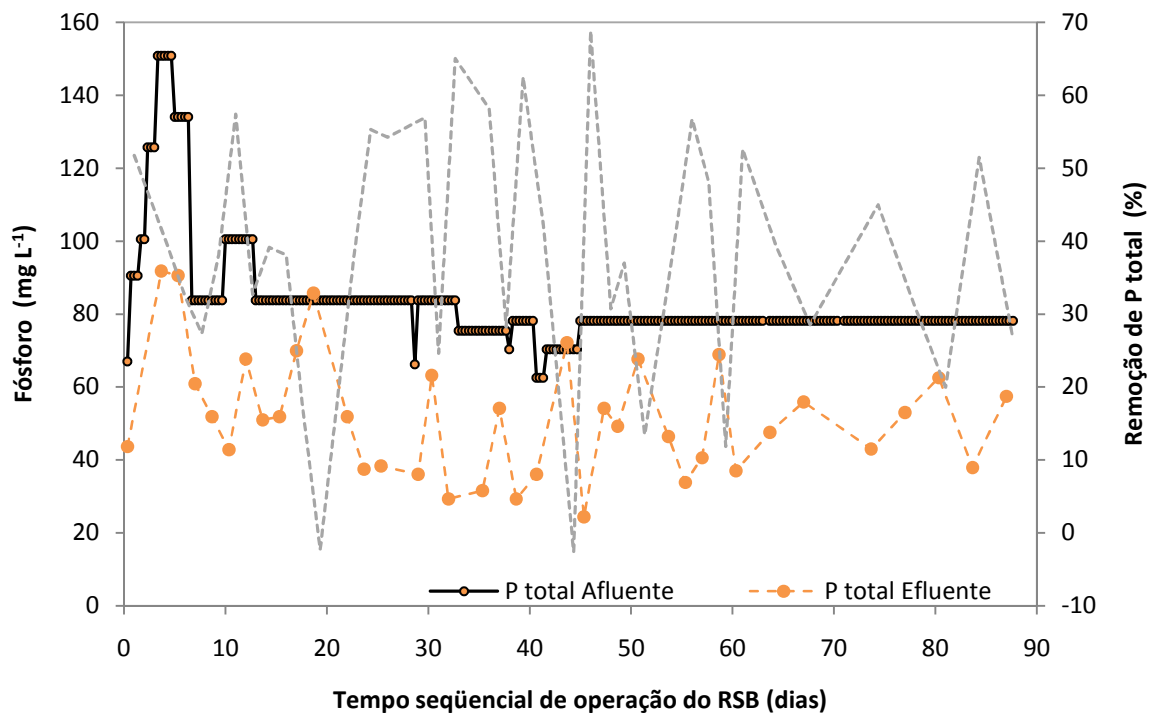


Figura 21 – Fósforo total (afluente e efluente) e remoção do P total em reator aeróbico de biogrânulos.

Deng et al. (2008), obtiveram remoção de fósforo variável desde 10 a mais de 100 mg de P total L^{-1} , o que representou eficiência de remoção máxima de 60%. Entretanto, no trabalho desses autores houve acúmulo de fósforo no efluente do RSB operado com lodo

anaeróbico (inóculo retirado de digestores anaeróbicos), o que representa uma eficiência de remoção de P negativa. Os autores atribuíram a fraca remoção de fósforo à redução do pH observada no estudo. Dessa forma, eles descrevem que o abaixamento do pH provocou a liberação de fosfato inorgânico precipitado para o meio, que estaria formando micro-cristais de fosfato de cálcio, o que se refletiu na acumulação seqüencial de P no reator. Essa teoria apresentada por Deng et al. (2008) pode explicar, também, o comportamento do P no presente estudo, onde ocorreram picos com remoção de P inferior a 20%. É provável que esses ciclos correspondam aos momentos em que ocorreram declínios nos valores de pH no reator.

Deng et al. (2008) citam, ainda, que a remoção de P é sensível ao pH e que o fósforo liberado da célula bacteriana é afetado pelo pH, mas independe da presença de substrato externo. Assim, quanto menor for o pH, maior será a taxa e a quantidade de P liberada no efluente.

Eficiência de remoção de P total superior àquela apresentada neste estudo foi obtida por Obaja et al. (2003). O RSB não-granular removeu em média 97% de fosfato da água residual de suinocultura digerida anaerobicamente. No entanto, no trabalho desses autores foi adicionada uma fonte externa de carbono (acetato) na fase anaeróbica, além do monitoramento e controle do pH (fixado em 8,1) durante todo período experimental. Os autores citam que a liberação de fosfato para o meio na fase anaeróbica é proporcional à quantidade de ácidos graxos voláteis disponíveis. Dessa forma, na fase aeróbica, que segue a anaeróbica, haverá acetato presente nas células bacterianas, permitindo a hiper-acumulação de fósforo.

O processo de hiper-acumulação de P, porém, não foi detectado no tratamento de efluentes de biodigestores deste trabalho. Na Figura 22, observa-se que, embora a concentração de fósforo tenha variado durante as oito horas avaliadas, o teor de P total ao final do ciclo foi similar ao teor inicial indicando, portanto, não ter havido remoção de P. Schwarzenbeck et al. (2005) ao contrário, obtiveram eficiência de remoção de P total de 67%, o que representou a liberação de efluente com concentração de P total inferior a 10 mg L^{-1} . Todavia, nesse caso, além de se tratar de outro tipo de material orgânico particulado (efluente da indústria de laticínios) a relação DQO/P era sete vezes superior à relação utilizada no presente estudo (13,3). Essa relação assume importância porque expressa de maneira geral o carbono disponível para degradação microbiana frente ao fósforo disponível. Assim, relações elevadas DQO/P são favoráveis à remoção de fósforo de águas residuais.

Outra forma de representar a relação entre carbono disponível para a remoção de fósforo é através do cálculo da relação P/C, ou seja de forma inversa à anterior, do fósforo

presente e da sua demanda de carbono para ser removido. Segundo Obaja et al. (2005) o valor ideal para essa relação seria próximo a 0,045. Utilizando essa relação, os referidos autores obtiveram remoção de fósforo de 91%. A relação P/C no trabalho de Schwarzenbeck et al. (2005) foi inferior (0,029) àquela de Obaja et al. (2005), enquanto a relação P/C do presente trabalho foi elevada (0,201) indicando haver excesso de fósforo em relação ao conteúdo de carbono, o que pode explicar a remoção deficiente de P encontrada (Fig. 22).

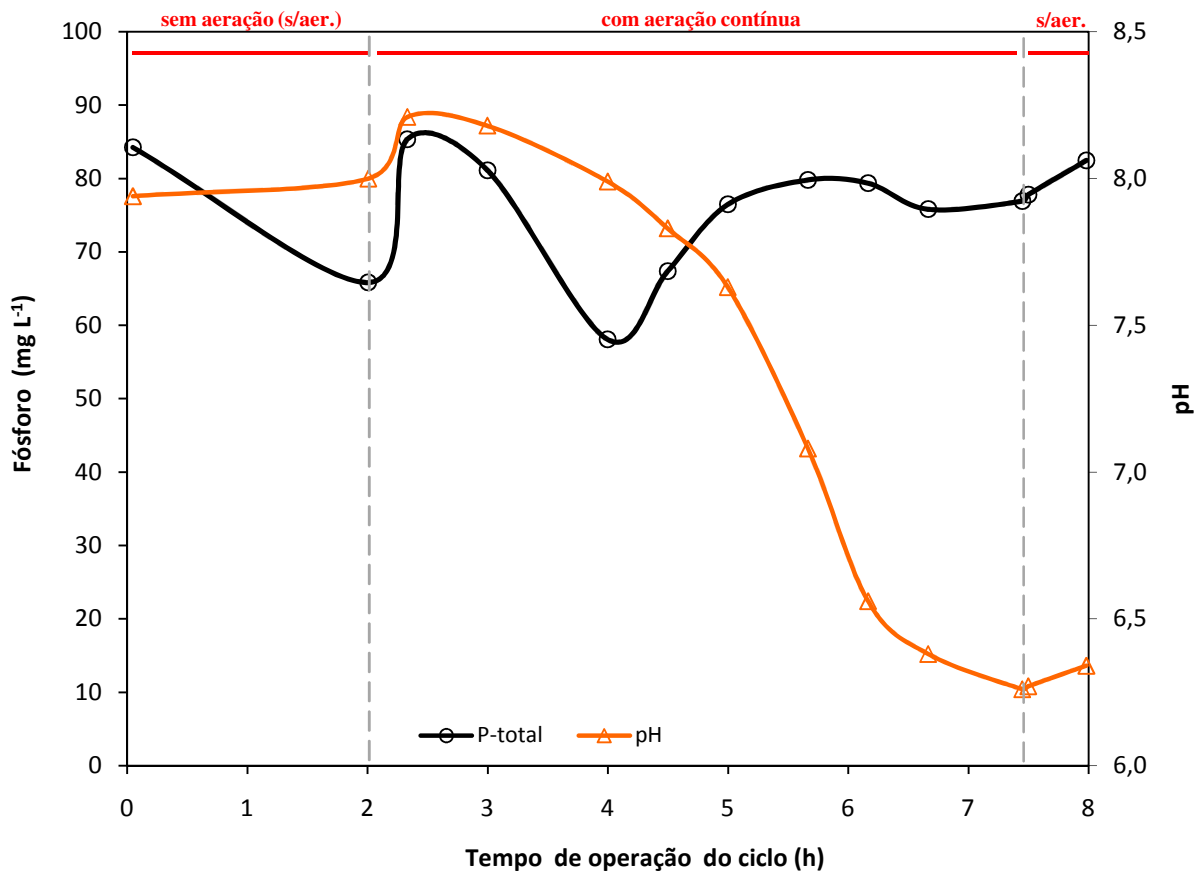


Figura 22 – Remoção de fósforo durante um ciclo de operação típico do reator aeróbico de biogrânulos.

A presença de $N-NO_x^-$ na fase inicial de operação do reator (sem aeração), também pode ter prejudicado a liberação de fósforo pelas células bacterianas presentes nos grânulos, diminuindo ou impedindo a absorção/incorporação de fósforo durante a fase aeróbica seguinte. Essa possibilidade também foi especulada por Barnard (1976, apud Deng et al., 2008), o qual citou o efeito repressor do $N-NO_x^-$.

Akin e Ugurlu (2004), também observaram que o nitrato (NO_3^-) pode afetar a liberação de fosfato e reduzir a eficiência do processo de remoção biológica de fósforo. Os autores obtiveram eficiência máxima de remoção de P inorgânico (80%) somente quando esse processo esteve associado à desnitrificação, ou seja, quando houve redução das concentrações de nitrato do efluente. A explicação dada pelos autores foi que a disponibilidade de acetato na fase anóxica favoreceu a ocorrência do processo de desnitrificação. Eles enfatizam que somente após a redução da concentração de NO_3^- (pela desnitrificação) a um certo nível, foi possível a liberação de fosfato. Assim, fica evidente que a liberação de fósforo na fase sem aeração inicial e a posterior acumulação na fase aeróbica seguinte, do presente estudo, foi limitada já que os níveis de nitrato mantiveram-se elevados devido a deficiência de carbono prontamente disponível para a ação redutora das bactérias desnitrificadoras.

Entretanto, provavelmente o fator determinante da baixa remoção de P tenha sido a, possível, deficiência de acetato no afluente, uma vez que o mesmo é utilizado pela população anaeróbica de bactérias metanogênicas para a sua redução até CH_4 nos biodigestores.

Assim, sugere-se que, em estudos futuros, seja investigada previamente a presença de acetato em efluente de biodigestor, para possibilitar a utilização do sistema RSB com fases alternadas para a remoção de fósforo.

Os resultados deste trabalho evidenciam que a remoção prévia da carga orgânica da água residual da suinocultura pode afetar negativamente a capacidade de processos biológicos em imobilizar P. Como já comentado, as bactérias acumuladoras de poli-fosfato (poli-P) necessitam de ácidos graxos voláteis desde o início da fase anaeróbica (sem aeração) para que possam formar corpos de inclusão (intra-celulares) de poli-hidróxi-alcanoatos (PHA) e poli-hidróxi-butiratos (PHB). Essa formação de inclusões só é possível se além de uma fonte de carbono no meio, estejam armazenados no interior da célula bacteriana corpos de poli-fosfato, os quais servirão como fonte de energia. Assim, ao assimilar o carbono (geralmente acetato) a bactéria terá um gasto energético para sintetizar PHA, o que será suprido pela hidrólise do poli-fosfato presente na célula. No momento em que ocorre a hidrólise de poli-fosfatos, o fosfato inorgânico (P-PO_4^-) é liberado para o meio, durante a fase sem aeração (anaeróbica).

Na fase aeróbica, subsequente a 1ª fase sem aeração, mesmo com ausência de qualquer composto orgânico os organismos acumuladores de poli-fosfato (PAO, Poly-P accumulating organisms) são hábeis em utilizar o PHA armazenado na célula como carbono e fonte de energia para crescer e assimilar fosfato inorgânico para a síntese de poli-P.

Uma descrição completa das reações bioquímicas estudadas até o momento para a hiper-acumulação de P é apresentada por Seviour et al. (2003) para sistema de lodos ativados.

Entre outras peculiaridades do processo apresentadas pelos autores está a necessidade da presença de íons opostos (cátions) para estabilizar e neutralizar a forte carga negativa presente nos poli-fosfatos. No estudo apresentado por Seviour et al. (2003), os dois principais íons liberados e absorvidos simultaneamente ao P-PO_4^{2-} foram Mg^{2+} e K^+ . Por outro lado, os autores relatam que a síntese de poli-P em algumas bactérias ocorre em resposta ao stress osmótico e nutricional a que estão submetidas e, ainda, que poli-P pode atuar como um tampão para a biomassa de PAO sob condições alcalinas, regulando o pH intracelular pela sua degradação.

Embora pouco se conheça ainda sobre a bioquímica da remoção biológica de P, é provável que no presente trabalho, a deficiência de acetato no efluente do biodigestor, tenha limitado a hiper-acumulação de poli-fosfato na fase aeróbica de operação do RSB de biogrânulos.

4.2.4 Remoção de odor

A remoção de odor foi outro resultado obtido neste trabalho, já que esse aspecto foi monitorado continuamente nos ciclos de operação do reator de forma qualitativa (sensorial). Observou-se que, embora o afluente apresentasse mau-odor, o efluente resultante do tratamento no reator aeróbico de biogrânulos teve esse mau-odor significativamente diminuído.

É provável que durante o tratamento tenham sido removidos os compostos voláteis responsáveis pelo mau-odor, característico das águas residuais da suinocultura digeridas anaerobicamente.

4.3 Efeito da adição de carbonato de cálcio no afluente sobre a remoção de poluentes

Considerando a dependência do processo de nitrificação ao pH do meio, conforme discutido anteriormente, realizou-se um experimento com a adição de álcali visando avaliar a influência dessa adição sobre a remoção de poluentes, especialmente do N amoniacal.

A Tabela 9 mostra os resultados obtidos para a remoção percentual média de poluentes e o comportamento do pH em momentos diferentes, anteriormente à adição e após a adição de álcali.

Para a elevação do pH, optou-se pelo uso de carbonato de cálcio (CaCO_3), o qual se comporta como uma base e fornece alcalinidade. Convém relatar que, simultaneamente a este

estudo, foi conduzido um ensaio com a utilização do efluente do reator aeróbico de grânulos como substrato em uma lagoa contendo plantas de aguapé (não apresentado nesta dissertação) e, por isso, havia a preocupação com o pH e a salinidade do efluente do reator, evitando a toxicidade às plantas de aguapé. Assim, como o objetivo era apenas o de tamponar o meio prevenindo o abaixamento do pH para valores aquém do ponto de dissolução do carbonato, teve-se preferência pelo uso de CaCO_3 , preterindo outros compostos como hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e hidróxido de potássio (KOH), os quais facilmente ocasionariam fitotoxicidade aos aguapés.

Tabela 9 – Efeito da adição de carbonato de cálcio ao afluente na remoção de poluentes.

Parâmetros	Sem adição de CaCO_3	Com adição de CaCO_3	Eficiência comparada ¹
Remoção de DQO (% médio)	51,18	45,97	- 10,2
Remoção de NTK (% médio)	70,55	71,83	+ 1,8
Remoção de N amon. (% médio)	69,69	71,65	+ 2,8
Remoção de P total (% médio)	39,18	32,65	- 16,7
Remoção de ST (% médio)	88,07	91,37	+ 3,7
pH do afluente (valor médio)	7,86	7,91	+ 0,05
pH do efluente (valor médio)	5,59	6,32	+ 0,73

¹ comparação das eficiências obtidas antes e após adição de carbonato.

O carbonato de cálcio proporciona a liberação de CO_2 ao meio, o que pode ser benéfico em um sistema biológico de remoção de N amoniacal, já que as bactérias nitrificadoras são autotróficas. Além disso, a constante de dissolução do carbonato é muito baixa, e mesmo que viesse a ocorrer a sua dissolução existem meios químicos para remoção de cálcio (evitando a produção de dureza), diferente da remoção de potássio e sódio.

Os resultados apresentados na Tabela 9, indicam que os valores médios de remoção dos parâmetros praticamente não foram alterados pela adição de CaCO_3 . Embora o pH do efluente tenha sido o atributo que sofreu maior alteração, o valor final não ultrapassou o valor de 6,3. Assim, acredita-se que essa pequena variação no pH explique o porque de não ter havido melhoria na nitrificação, o que necessitaria um valor de pH superior a 7,0. Possivelmente, adições mais elevadas de carbonato poderiam satisfazer a manutenção do pH

do efluente em valores próximos a 7,0, entretanto devido a acumulação de carbonato precipitado no reator, concentrações maiores não foram testadas. Essa manutenção do valor de pH no efluente foi obtido por Deng et al. (2008) ao adicionarem $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de carbonato de sódio ao reator e obterem o pH do efluente com variação média entre 7,0 e 7,5.

A alcalinidade é necessária para a nitrificação, como mostrado na equação 7 (USEPA, 1993).



A partir dessa equação pode-se deduzir que são necessários 7,07 mg de alcalinidade (como CaCO_3) para cada mg de N- NH_4^+ oxidado. A conversão de amônio à nitrato consome alcalinidade, sendo que a alcalinidade na forma de carbonato e bicarbonato funciona como um nutriente às bactérias nitrificantes. Em adição a nutrição, a alcalinidade fornece capacidade tampão ao meio, o que é necessário para prevenir mudanças bruscas no pH devido a produção de ácidos no processo de nitrificação.

No trabalho de Deng et al. (2008) houveram melhorias significativas na remoção de poluentes após a adição de álcali, sendo que a eficiência de remoção de DQO aumentou de 10% para aproximadamente 39%. O melhor resultado encontrado por Deng et al. (2008) refere-se à remoção de N amoniacal, já que com a adição de álcali o teor de N amoniacal no efluente diminuiu de 350 mg L^{-1} para aproximadamente 10 mg L^{-1} .

4.4 Viabilidade do pós-tratamento da água residual de biodigestor em reator aeróbico de biogrânulos

4.4.1 Síntese dos resultados obtidos

A partir dos resultados obtidos para remoção de poluentes da água residual de biodigestor anaeróbico em reator seqüencial em batelada de biogrânulos aeróbicos, foi feita uma síntese, a qual é apresentada na Tabela 10.

A remoção média de DQO (52%) para água residual digerida anaerobicamente foi superior ao encontrado por Deng et al. (2008) para o mesmo substrato, porém tratado em RSB de lodo anaeróbico. Entretanto, estudos futuros e melhorias no processo de remoção de DQO devem ser realizados para propiciar a emissão de efluente em acordo com os valores exigidos pela legislação ambiental.

A eficiência de remoção média para os teores de NTK e N amoniacal foram próximas a 72%, variando relativamente pouco durante todo período experimental (Figuras 17 e 18). Considerando a eficiência de remoção de N orgânico, têm-se os índices mais elevados de remoção de poluentes para as formas nitrogenadas. Destas, apenas $N-NO_x^-$ não foi removido, pelo contrário, acumulou no reator, devido a ausência de material orgânico rapidamente biodegradável na fase sem aeração final, na qual deveria reduzi-lo a N_2 .

A remoção média de fósforo pode ser considerada elevada ao comparar com dados disponíveis na literatura para tratamento de água residual da suinocultura após digestão anaeróbica (DENG et al. 2008).

Outros autores obtiveram eficiência de remoção mais elevada para os parâmetros em geral, porém utilizaram duas etapas de alimentação do RSB (ZHANG et al., 2006; HAN et al., 2008), ou melhorias na remoção por adição de fontes de carbono ou álcali (OBAJA et al., 2005; DENG et al., 2006; DENG et al., 2008), e ainda a utilização de tanque externo de nitrificação (KIM et al., 2008).

Tabela 10 – Remoção média de DQO, N, P e Sólidos Totais da água residual de biodigestor anaeróbico tratada em RSB de biogrânulos aeróbicos.

Parâmetros	DQO	NTK	N orgânico	N amoniacal	$N-NO_x^-$	P total	ST
	----- $mg L^{-1}$ -----						
Afluente	1.101,2	498,9	87,0	411,9	0,0	82,8	1.791,6
Efluente	527,4	137,8	21,9	115,8	195,8	51,8	479,5
Eficiência de remoção (%)	52,1	72,4	74,8	71,9	–	37,4	73,2

Embora a remoção média de sólidos totais do afluente foi de 73%, ela apresentou-se extremamente variável, chegando a 96% nos melhores ciclos e a apenas 14% nos piores, onde a quantidade de ST residual foi elevada, ultrapassando a $2.600 mg L^{-1}$. Embora a variação na remoção de sólidos tenha sido considerável (na faixa de $58,5$ a $2.624 mg L^{-1}$), o resultado é similar ao encontrado em outras pesquisas. A grande variação na remoção de sólidos é natural em sistemas biológicos de tratamento de águas residuais contendo material orgânico particulado. Assim, Arrojo et al. (2004) obtiveram valores de SST no efluente variando de 50 a $800 mg L^{-1}$, enquanto Schwarzenbeck et al. (2005) obtiveram variação de aproximadamente

20 a 250 mL L⁻¹ de sólidos sedimentáveis. Por mais que se trate de frações orgânicas diferentes, percebe-se a grande variação obtida nos seus teores no efluente, após tratamento biológico.

Através da análise dos sólidos suspensos totais (SST) foi possível calcular a produção de lodo específica no RSB, a qual refere-se aos SST descarregados do reator com o efluente em relação à quantidade de DQO removida. Esse cálculo seguiu os passos descritos por di Iaconi et al. (2007). O valor de 0,49 kg de SST kg⁻¹ de DQO removida situa-se na média de outros resultados da literatura (citados por di IACONI et al., 2007) para sistemas convencionais de tratamento biológico, porém superior ao obtido no estudo realizado por di Iaconi et al. (2007), em um RSB de biogrânulos com um sistema de biofiltro acoplado tratando água residual municipal.

Por outro lado, a densidade de biomassa verificada neste estudo foi elevada, sendo superior àquela obtida por di Iaconi et al. (2007). Esses autores obtiveram 15,0 g de SST L⁻¹ de leito de grânulos, inferior em 66% ao valor encontrado neste trabalho (44,6 g de SST L⁻¹ de grânulos). O valor de densidade também foi superior ao obtido por Arrojo et al. (2004) e Beun et al. (1999), de 15,0 g de SSV L⁻¹ de grânulos e 11,9 g de SSV L⁻¹ de grânulos, respectivamente, enquanto neste estudo o valor da densidade calculada em função dos SSV foi 42,6 g L⁻¹ de grânulos. A densidade da biomassa granular foi calculada através do valor de SST ou de SSV em relação ao volume de biogrânulos presente no reator.

A remoção de DQO também foi considerada elevada, em se tratando de material digerido anaerobicamente, apresentando relação C/N muito baixa. Provavelmente, a própria relação C/N explique não ter sido possível obter maiores índices de eficiência. Por exemplo, a relação C/N de entrada (afluente) no reator, cujo valor médio era de 0,83 evidenciando a deficiência de C, foi aumentada para 1,47 no efluente após a remoção de N no reator.

4.4.2 Melhorias possíveis ao sistema para maximizar a remoção de poluentes

Apesar do potencial de remoção de poluentes do reator aeróbico de biogrânulos observado durante o tratamento de água residual da suinocultura, mesmo após sofrer biodigestão anaeróbica, acredita-se que através de poucas melhorias no sistema seria possível elevar mais ainda a sua eficiência.

Como observado em vários trabalhos, o controle do pH e a adição de carbono de alta biodegradabilidade estariam entre algumas dessas melhorias possíveis. O controle e a correção do pH permitem, entre outros benefícios, otimizar a nitrificação do sistema. Quanto a adição de carbono na 2ª fase sem aeração (anóxica), ela poderia propiciar a remoção das

formas nítricas do nitrogênio via desnitrificação, bem como auxiliar, simultaneamente, na remoção de fósforo.

Para o controle do pH, há alguns possíveis problemas que devem ser observados, como o custo da adição de fontes de álcali e a permanência dessa base adicionada na água final, o que poderia implicar em mais custos para a posterior remoção.

Com relação à fonte de carbono, surge como alternativa a ser testada no sistema RSB de biogrânulos aeróbicos a utilização de água residual da suinocultura (dejetos de suínos *in natura*) adicionada em mistura ao efluente de biodigestor. Espera-se que a adição de dejetos de suínos *in natura* estimule a desnitrificação, dessa forma, auxiliando na manutenção do pH no reator.

A remoção de nitrogênio amoniacal também necessita ser melhorada, buscando valores no efluente próximos a zero. Para isso, é necessário melhorar a eficiência de nitrificação, pois com a conversão de N amoniacal para $N-NO_x^-$ evita-se vários problemas: toxidez por amônia em ambientes aquáticos; demanda de oxigênio pelas nitrificadoras em ambientes aquáticos; formação de cloraminas, quando do tratamento da água com cloro; volatilização de amônia.

Ainda, a remoção de alguns poluentes presentes no sobrenadante do efluente, como N total, P total e DQO, poderia ser alcançada facilmente por processo físico de sedimentação, visto que após a descarga do efluente do reator utilizou-se apenas 15 minutos de sedimentação, tempo muito inferior ao praticado em plantas de tratamento de efluentes em grande escala. Até mesmo em trabalhos em escala de laboratório a eficiência de remoção de poluentes poderia ser melhorada, como realizado, por exemplo, por Schwarzenbeck et al. (2005) os quais utilizaram tempo de sedimentação de duas horas e obtiveram concentração de DQO no efluente inferior ao obtido no presente trabalho. Também a remoção de sólidos poderia ser melhorada com o emprego de processo físico de sedimentação por tempos mais longos após o tratamento em reator aeróbico de biogrânulos.

5 CONCLUSÕES

A biomassa granular mostra-se viável para o uso como inóculo em substrato diferente daquele em que foi originalmente desenvolvida;

O processo de biogranulação aeróbica em RSB é eficiente no tratamento da água residual de biodigestores anaeróbicos de dejetos de suínos, caracterizada por elevada carga de nitrogênio e relação C/N muito baixa. Apesar da elevada eficiência de remoção do N amoniacal (72%) da água residual da biodigestão anaeróbica de dejetos de suínos, pelo processo de biogranulação aeróbica, o teor de N amoniacal do efluente tratado ainda permanece elevado, evidenciando a necessidade de tratamento complementar;

O pH influencia a remoção de DQO, N amoniacal e P total, considerando que valores inferiores a 6,5 prejudicam a remoção desses poluentes. O processo de nitrificação, que foi o principal processo de remoção de N amoniacal no RSB, mostrou-se sensível ao pH do meio. A atividade específica de nitrificação foi máxima em valores de pH próximos a 8,0 e praticamente nula quando o pH atingiu valores inferiores a 6,5;

A DQO remanescente da digestão anaeróbica representa possuir baixa biodegradabilidade, limitando uma remoção mais completa da própria DQO, além do N-NO_x^- e do P total;

Houve acumulação de N-NO_x^- no efluente final do reator, indicando que o processo de desnitrificação foi limitado, possivelmente pela baixa disponibilidade de carbono e energia às bactérias desnitrificadoras;

A eficiência média de remoção de P total foi de 37,4%, o que pode ser considerado satisfatório tendo em vista a elevada concentração de fósforo no afluente e a relação DQO/P desfavorável;

Com o tratamento da água residual de biodigestor anaeróbico em reator aeróbico de biogrânulos é possível a redução dos odores desagradáveis.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados obtidos neste trabalho apontam para as seguintes necessidades de pesquisa futuras:

- 1) analisar o efeito de adição de álcali por maior tempo de operação do reator e em maiores concentrações;
- 2) testar a resposta da biomassa desnitrificante à adição de fonte de carbono prontamente disponível (acetato, glicose, metanol, etc);
- 3) testar a mistura de dejetos de suínos *in natura* com efluente de biodigestor anaeróbico e avaliar a possibilidade de incrementar a remoção de poluentes por biogrânulos aeróbicos em reator seqüencial em batelada;
- 4) analisar a dinâmica e realizar o balanço completo de nitrogênio no reator aeróbico de biogrânulos através do uso de N marcado (^{15}N);
- 5) avaliar a emissão de gases poluentes, especialmente CH_4 e N_2O , nas fases sem aeração, após a adição de fonte de carbono externa para implementar a desnitrificação;
- 6) examinar a dinâmica da população de microrganismos potencialmente patogênicos durante o tratamento dos dejetos de suínos digeridos anaerobicamente em RSB;
- 7) avaliar o sistema integrado RSB + lagoa de aguapés na remoção de poluentes e na adequação do efluente (sobrenadante) à descarga em corpos receptores d'água;
- 8) investigar a possibilidade de aplicação no solo dos biogrânulos aeróbicos como fertilizante às culturas comerciais, bem como a mineralização do C e do N presente nos grânulos;
- 9) realizar estudo da diversidade microbiana em biogrânulos, avaliando a fisiologia dos diferentes grupos bacterianos presentes nos grânulos aeróbicos e caracterizar os indivíduos;
- 10) determinar a presença de endosporos e de corpos de inclusão de PHB, glicogênio e poli-fosfato nos biogrânulos;
- 11) melhorias na eficiência de remoção de poluentes podem ser almejadas através do aumento do tempo de decantação de sólidos no efluente, da adição de álcali e controle do pH e da adição de carbono de elevada biodegradabilidade (por exemplo, acetato) durante fase sem aeração (anóxica).

7 REFERÊNCIAS

- AITA, C.; GIACOMINI, S. J.; HÜBNER, A. P. Nitrificação do nitrogênio amoniacal de dejetos líquidos de suínos em solo sob sistema de plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 42, n. 1, p. 95-102, 2007.
- AKIN, B. S.; UGURLU, A. The effect of an anoxic zone on biological phosphorus removal by a sequential batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 94, p. 1-7, 2004.
- ALMEIDA, A. C. R. **Uso associado de esterco líquido de suínos e plantas de cobertura de solo na cultura do milho**. 2000. 144 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 20th ed. Washington, APHA, AWWA, EFA. 1998.
- ANEJA, V. P. et al. Characterizing ammonia emissions from swine farms in eastern North Carolina: Reduction of emissions from water-holding structures at two candidate superior technologies for waste treatment. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 3291-3300, 2008.
- ARROJO, B. et al. Aerobic granulation with industrial wastewater in sequencing batch reactors. **Water Research**, v. 38, p. 3389-3399, 2004.
- BELINE, F.; MARTINEZ, J. Nitrogen transformations during biological aerobic treatment of pig slurry: effect of intermittent aeration on nitrous oxide emissions. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 3, p. 225-228, 2002.
- BELLI FILHO, P. et al. Tecnologias para o tratamento de dejetos de suínos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, p. 166-170, 2001.
- BEUN, J. J. et al. Aerobic granulation in a sequencing batch reactor. **Water Research**, v. 33, p. 2283-2290, 1999.
- CARRERA, J.; VICENT, T.; LAFUENTE, J. Effect of influent COD/N ratio on biological nitrogen removal (BNR) from high-strength ammonium industrial wastewater. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 2035-2041, 2004.

CARVALHO, G. et al. Differential distribution of ammonia- and nitrite-oxidising bacteria in flocs and granules from a nitrifying/denitrifying sequencing batch reactor. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, p. 1392-1398, 2006.

CASSIDY, D. P.; BELIA, E. Nitrogen; phosphorus removal from an abattoir wastewater in a SBR with aerobic granular sludge. **Water Research**, v. 39, p. 4817-4823, 2005.

CHENG, J. et al. Utilization of treated swine wastewater for greenhouse tomato production. **Water Science and Technology**, v. 50, p. 77-82, 2004.

CNA – CONFEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL. **Indicadores rurais**. Ano XI, nº 83, Jan/Fev. de 2008. Disponível em: <www.cna.org.br>. Acesso em: 02 mar. 2008.

CONSEMA – CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Secretaria do Meio Ambiente. CONSEMA, **Resolução 128**. 2006.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA, **Resolução 357**. Capítulo IV: Das Condições e Padrões de lançamento de efluentes. 2005.

COSTA, F. S. et al. Métodos para avaliação das emissões de gases do efeito estufa no sistema solo-atmosfera. **Ciência Rural**, v. 36, n. 2, p. 693-700, 2006.

DANGCONG, P. et al. Aerobic granular sludge – a case report. **Water Research**, v. 33, n. 3, p. 890-893, 1999.

de KREUK, M. K. **Aerobic Granular Sludge Scaling up a new technology**. 2006. 199 f. Thesis (Doctoral in Biotechnology). Delft University of Technology, Delft.

de KREUK, M. K.; HEIJNEN, J. J.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Simultaneous COD, nitrogen and phosphate removal by aerobic granular sludge. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 90, n. 6, p. 761-769, 2005.

DENG, L. et al. Improvement in post-treatment of digested swine wastewater. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3136-3145, 2008.

DENG, L-W.; ZHENG, P.; CHEN, Z-A. Anaerobic digestion and post-treatment of swine wastewater using IC-SBR process with bypass of raw wastewater. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 965-969, 2006.

di IACONI, C. et al. Aerobic granular sludge systems: the new generation of wastewater treatment technologies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 46, n. 21, p. 6661-6665, 2007.

DULEKGURGEN, E. et al. Enhanced biological phosphate removal by granular sludge in a sequencing batch reactor. **Biotechnology Letters**, v. 25, p. 687-693, 2003.

ERGÜDER, T. H.; DEMIRER, G. N. Investigation of granulation of a mixture of suspended anaerobic and aerobic cultures under alternating anaerobic/microaerobic/aerobic conditions. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3732-3741, 2005.

FERREIRA, E. S. Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e desnitrificação biológica. CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27. 2000. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, ABES, 2000.

GIACOMINI, S. J. **Avaliação e modelização da dinâmica de carbono e nitrogênio em solo com o uso de dejetos de suínos**. 2005. 247 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

GRAZIANO, X. Chorume suíno. **O Estado de São Paulo**, São Paulo, 29 jan. 2008. Disponível em: <http://txt.estado.com.br/editorias/2008/01/29/opi-1.93.29.20080129.1.1.xml> . Acesso em: 02 fev. 2008.

HAHN, M. W.; HÖFLE, M. G. Grazing of protozoa and its effect on populations of aquatic bacteria. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 35, p. 113-121, 2001.

HAN, Z. et al. Optimization of main factors associated with nitrogen removal in hybrid sludge sequencing batch reactor with step-feeding of swine wastewater. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 43, p. 161-170, 2008.

HAO, X. D.; van LOOSDRECHT, M. C. M. A proposed sustainable BNR plant with the emphasis on recovery of COD and phosphate. **Water Science and Technology**, v. 48, p. 77-85, 2003.

HÜBNER, A. P. **Visualização da biomassa de grânulos e flocos utilizada como inóculo no RSB para o tratamento do efluente de biodigestor anaeróbico**. 2008. 1 fotografia, color., 4,19 cm x 6,43 cm.

HÜBNER, A. P. et al. **Desenvolvimento de biogrânulos aeróbicos para o tratamento de dejetos líquidos de suínos**. REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 27., REUNIÃO BRASILEIRA SOBRE MICORRIZAS, 11., SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROBIOLOGIA DO SOLO, 9., REUNIÃO BRASILEIRA DE BIOLOGIA DO SOLO, 6., 2006, Bonito. (CD-ROM) FERTBIO, 2006.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. **Produção da Pecuária Municipal**. Rio Janeiro, Brasil, v. 34, p. 1-62. 2006. Disponível no site: <http://www.ibge.gov.br>, acesso em: 18 fev. 2008.

JANG, A. et al. Characterization and evaluation of aerobic granules in sequencing batch reactor. **Journal of Biotechnology**, v. 105, p. 71-82, 2003.

JANTALIA, C. P. et al. Em busca da mitigação da produção de óxido nitroso em sistemas agrícolas: avaliação de práticas usadas na produção de grãos no sul do país. *In*: ALVES, B. J. R. (Org.) **Manejo de sistemas agrícolas: impacto no sequestro de C e nas emissões de gases de efeito estufa**. 216p., 2006.

KIM, D. et al. Treatment of low carbon-to-nitrogen wastewater using two-stage sequencing batch reactor with independent nitrification. **Process Biochemistry**, (*in press*) doi:10.1016/j.procbio.2008.01.003, 2008.

KORTSTEE, G. J. J. et al. Biology of phosphate-accumulating bacteria involved in enhanced biological phosphorus removal. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 15, p. 137-153, 1994.

LETTINGA, G. Use of upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment especially for anaerobic treatment. **Biotechnological Bioengineering**, v.22, p. 699-734, 1980.

LI, X. et al. Characteristics of aerobic biogranules from membrane bioreactor system. **Journal of Membrane Science**, v. 287, p. 294-299, 2007.

LIN, Y. M.; LIU, Y.; TAY, J. H. Development and characteristics of phosphorous-accumulating granules in sequencing batch reactor. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 62, p. 430-435, 2003.

LINLIN, H. et al. The formation and characteristics of aerobic granules in sequencing batch reactor (SBR) by seeding anaerobic granules. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 5-11, 2005.

LIU, Y.; TAY, J. H. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment. **Biotechnology Advances**, v. 22, p. 533-563, 2004.

MEDRI, W. **Modelagem e otimização de sistemas de lagoas de estabilização para tratamento de dejetos de suínos**. 1997. 206 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MEYER, R. L. et al. Challenges for simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal in microbial aggregates: mass transfer limitation and nitrous oxide production. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 52, p. 329-338, 2005.

MISHIMA, K.; NAKAMURA, M. Self-immobilization of aerobic activated sludge – a pilot study of the aerobic upflow sludge blanket process in municipal sewage treatment. **Water Science and Technology**, v. 23, p. 981-990, 1991.

MORGENROTH, E. et al. Aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor. **Water Research**, v. 31, p. 3191-3194, 1997.

OBAJA, D.; MACÉ, S.; MATA-ALVAREZ, J. Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggery wastewater. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 7-14, 2005.

OBAJA, D. et al. Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in piggery wastewater using a sequencing batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 103-111, 2003.

OSADA, T.; KURODA, K.; YONAGA, M. Reducing nitrous oxide gas emissions from fill-and-draw type activated sludge process. **Water Research**, v. 29, n. 6, p. 1607-1608, 1995.

PALHARES, J. C. P. Biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos: aprendendo com o passado para entender o presente e garantir o futuro. In: **I Curso sobre Uso de Biodigestores no Tratamento de Dejetos de Suínos**. Concórdia, SC, 20 nov. 2007.

PARK, K. Y. et al. Emission and control of nitrous oxide from a biological wastewater treatment system with intermittent aeration. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 90, p. 247-252, 2000.

PERDOMO, C. C.; de LIMA, G. J. M. M.; NONES, K. **Produção de suínos e meio ambiente**. 9º Seminário Nacional de Desenvolvimento da Suinocultura. Gramado, RS, 25 a 27 de abril, 2001.

PRATT, S. et al. Development and examination of a granular nitrogen-fixing wastewater treatment system. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 5, p. 863-872, 2007.

PUJOL, S. B. et al. **Eficiência do tratamento de dejetos líquidos de suínos em reator aeróbico de biogrânulos na remoção de DQO e N**. REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 27., REUNIÃO BRASILEIRA SOBRE MICORRIZAS, 11., SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROBIOLOGIA DO SOLO, 9., REUNIÃO BRASILEIRA DE BIOLOGIA DO SOLO, 6., 2006, Bonito. (CD-ROM) FERTBIO, 2006.

QIN, L.; LIU, Y. Aerobic granulation for organic carbon and nitrogen removal in alternating aerobic–anaerobic sequencing batch reactor. **Chemosphere**, v. 63, p. 926-933, 2006.

SCHERER, E.E.; AITA, C.; BALDISSERA, I.T. **Avaliação da qualidade do esterco líquido de suínos da região Oeste Catarinense para fins de utilização como fertilizante**. Florianópolis, SC. EPAGRI, 1996. 46p. (Boletim Técnico, 79).

SCHWARZENBECK, N.; BORGES, J. M.; WILDERER, P. A. Treatment of dairy effluents in an aerobic granular sludge sequencing batch reactor. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 66, p. 711-718, 2005.

SCHWARZENBECK, N.; ERLEY, R.; WILDERER, P. A. Aerobic granular sludge in an SBR-system treating wastewater rich in particulate matter. **Water Science and Technology**, v. 49, p. 41–46, 2004.

SEVIOUR, R. J.; MINO, T.; ONUKI, M. The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 27, p. 99-127, 2003.

SILVA, F. C. M. **Tratamento dos dejetos de suínos utilizando lagoas de alta taxa de degradação em batelada**. 1996. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SOEJIMA, K. et al. Effects of acetate and nitrite addition on fraction of denitrifying phosphate-accumulating organisms and nutrient removal efficiency in

anaerobic/aerobic/anoxic process. **Bioprocess and Biosystems Engineering.**, v. 29, p. 305-313, 2006.

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais.** Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia. UFRGS. Porto Alegre, RS. (Boletim técnico, nº 5) 2ª ed. 215 p., 1995.

THIRD, K. **Oxygen management for optimization of nitrogen removal in a sequencing batch reactor.** 2003. 222 f. Thesis (Doctoral in Biotechnology). Murdoch University, Western Australia.

TSUNEDA, S. et al. Simultaneous nitrogen and phosphorus removal using denitrifying phosphate-accumulating organisms in a sequencing batch reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, p. 191-196, 2006.

TSUNEDA, S. et al. Characterization of nitrifying granules produced in an aerobic upflow fluidized bed reactor. **Water Research**, v. 37, p. 4965-4973, 2003.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Inventory of United States greenhouse gas emissions and sinks: 1990-2005**, Executive Summary (2007).
Extraído de:

http://www.regulations.gov/search/search_results.jsp?No=0&sid=118A0E5E777F&Ne=2+8+11+8053+8054+8098+8074+8066+8084+8055+8&Ntt=wastewater%20standard%20emission&Ntk=All&Ntx=mode+matchall&N=4294967141&css=0&Ns=P_FRPublish_Datell , em 11 de março de 2008. EPA-HQ-OAR-2006-0173-6405.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Manual nitrogen control.** Office of Research and Development, Washington, DC. EPA/625/R-93/010. 2003.

VANOTTI, M. B. et al. Development of environmentally superior treatment system to replace anaerobic swine lagoons in the USA. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 3184-3194, 2007.

WANG, M. et al. Rural industries and water pollution in China. **Journal of Environmental Management**, v.86, p. 648-659, 2008.

WANG, Z-W. et al. The influence of short-term starvation on aerobic granules. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 2373-2378, 2006.

WILSENACH et al. From waste treatment to integrated resource management. **Water Science and Technology**, v. 48, n. 1, p. 1-9, 2003.

YANG, S-F.; TAY, J-H.; LIU, Y. Inhibition of free ammonia to the formation of aerobic granules. **Biochemical Engineering Journal**, v. 17, p. 41-48, 2004.

_____. A novel granular sludge sequencing batch reactor for removal of organic and nitrogen from wastewater. **Journal of Biotechnology**, v. 106, p. 77-86, 2003.

ZHANG, Z. et al. A two-step fed SBR for treating swine manure. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 892-900, 2006.

ZHANG, L. L. et al. Application of aerobic granular sludge in polishing the UASB effluent. **Environmental Technology**, v. 26, p. 1327-1334, 2005.

ZHU, J.; WILDERER, P. A. Effect of extended idle conditions on structure and activity of granular activated sludge. **Water Research**, v. 37, p. 2013-2018, 2003.