

# GESTÃO E CONTROLE AMBIENTAL

## UTILIZAÇÃO DE LODO ANAERÓBIO COMO FONTE EXTERNA DE CARBONO NO PROCESSO DE DESNITRIFICAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

José Tavares de Sousa<sup>1</sup> e Eugênio Foresti<sup>2</sup>

### RESUMO

O processo de desnitrificação reduz, de forma geral, nitrato a nitrogênio molecular; essa redução acontece associada ao ganho de elétrons. Na desnitrificação, as bactérias heterotróficas utilizam carbono orgânico como fonte doadora de elétrons. No caso de esgotos sanitários já tratados (tratamento secundário) e como estes não dispõem de carbono orgânico suficiente exigem, portanto, uma fonte externa de carbono orgânico. Assim sendo, o objetivo desta pesquisa foi avaliar o potencial de desnitrificação de uma coluna preenchida com lodo anaeróbio sem o uso de outra fonte externa de carbono; esta coluna foi carregada pelo topo superior com lodo e, por meio de bomba peristáltica, o aflente nitrificado alimentava a coluna em fluxo ascendente. Durante 30 semanas de operação, a eficiência de remoção na coluna de desnitrificação permaneceu em torno de 72%, o lodo anaeróbio se comportou como fonte externa de carbono adequada para o processo e a maior eficiência de remoção de nitrato ocorreu quando a coluna foi operada com maior concentração de sólidos suspenso voláteis (SSV); portanto, a eficiência de remoção de nitrato é função da concentração de SSV e, conseqüentemente, da massa de lodo na coluna.

**Palavras-chave:** desnitrificação, lodo anaeróbio, fonte de carbono

### UTILIZATION OF ANAEROBIC SLUDGE AS AN EXTERNAL CARBON SOURCE FOR THE DENITRIFICATION PROCESS IN WASTE WATER

### ABSTRACT

In the denitrification process nitrate is reduced to nitrogen gas. This reduction develops associated to an electron gain. In the denitrification process heterotrophic bacteria use organic carbon as an electron donor. Since organic carbon is not available in treated waste water (secondary treatment) therefore an external source is required. The objective of the present investigation is to evaluate the denitrification potential of a column filled with anaerobic sludge without the use of an external carbon source. The column was filled at the top with anaerobic sludge while nitrified influent was fed in upflow stramby. During 30 weeks of operation the removal efficiency of the denitrification column remained about 72%. The anaerobic sludge behaved as a suitable external carbon source for the process. The highest efficiency of nitrate removal occurred when the column was operated with the highest volatile suspended solids (VSS) concentration, thus the nitrate removal efficiency is a function of the VSS concentration and hence of the sludge mass in the column.

**Key words:** denitrification, , anaerobic sludge, carbon source

<sup>1</sup> Doutor em Hidráulica e Saneamento e Professor Titular da Universidade Estadual da Paraíba, UEPB, Rua Basílio Araújo 836, Catolé, Campina Grande, CEP 58104-693, E-mail: jtavares@paqtc.rpp.br

<sup>2</sup> Doutor em Hidráulica e Saneamento e Professor Titular da Escola de Engenharia de São Carlos – USP. Av. Dr. Carlos Botelho 1465, CEP 13560-000, São Carlos, SP

## INTRODUÇÃO

A desnitrificação biológica é um processo que, na ausência de oxigênio molecular ( $O_2$ ) e na presença de doadores de elétrons, reduz o nitrato ( $NO_3^-$ ) a óxido nitroso ( $N_2O$ ) e gás nitrogênio ( $N_2$ ) e, eventualmente, a N-amoniacal ( $NH_4^+ - NH_3$ ).

De forma simplificada, a redução do nitrato ocorre em etapas sequenciais, conforme a Equação (1):

Estado de oxidação (+5) (+3) (+2) (+1) (0)



As duas etapas iniciais são bastante estudadas; a primeira é a redução de nitrato para nitrito, mediada pela enzima nitrato redutase e a segunda é a redução do nitrito pela enzima nitrito redutase. Na verdade, a completa conversão de  $NO_3^-$  a nitrogênio molecular se processa através de uma microbiota desnitrificante constituída de grupos de microrganismos (Mansell & Schroeder, 1998).

A desnitrificação pode ser realizada por considerável número de gênero de bactérias. Rittman & Langeland (1985) apresentaram os seguintes gêneros de bactérias que realizam desnitrificação: *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Hiphomicrobium*, *Chromobacterium*, *Halobacterium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Azospirillum*, *Rhodopseudomonas*, *Thiobacillus*, *Vibrio*, *Xanthomonas* e *Klebsiella*.

Muitas bactérias heterotróficas que oxidam anaerobiamente matéria orgânica, usando  $NO_3^-$  como receptor terminal de elétrons, funcionam como facultativas desnitrificantes. As bactérias desnitrificantes utilizam preferencialmente o oxigênio molecular, que compete com o nitrato na função de receptor de elétrons. Desta forma, a desnitrificação ocorre na ausência de oxigênio e na presença de nitrato, ou seja, em ambiente anóxico.

No tratamento de esgoto sanitário, a desnitrificação ocorre, geralmente, por ação de bactérias heterotróficas que, neste caso, apresentam maior taxa de crescimento assumindo, assim, um tempo de retenção celular menor quando comparadas com as bactérias autótroficas.

Os principais fatores que controlam o processo de desnitrificação são: temperatura, pH, concentração de oxigênio dissolvido, presença de carbono orgânico, presença de bactérias facultativas, concentração de nitrato, tempo de retenção celular e presença de substâncias tóxicas.

A temperatura tem influência na taxa de crescimento dos microrganismos. A desnitrificação ocorre a temperatura na faixa de 0 a 50°C, enquanto a taxa de desnitrificação é reduzida quando o pH do meio se mantém abaixo de 6 e acima de 9, tendo-se que o pH ótimo está na faixa de 6,5 a 8,0; já a concentração de oxigênio dissolvido no meio inibe tanto a atividade como a síntese de enzimas desnitrificantes. A concentração de oxigênio dissolvido maior que 1 mg L<sup>-1</sup> afeta o processo de desnitrificação.

Bode et al. (1987) operaram reatores de mistura completa e observaram que a massa da demanda química de oxigênio (DQO) removida por unidade de massa de  $N-NO_3^-$  removida cresceu diretamente com a relação  $DQO / N-NO_3^-$ . Çeçen & Gönenç (1992) utilizaram melão como fonte de carbono e concluíram que, experimentalmente, a maior taxa de remoção de nitrogênio oxidado ocorre quando a relação  $DQO / N-NO_3^-$  é maior ou igual a 5.

Traverso apud Campos (1989) adverte que apenas a fração dissolvida da  $DBO_{5,20}$  é disponível para os organismos desnitrificantes; desta forma, não se deve generalizar conclusões de relação ideal ( $DBQ_{5,20} / N-NO_3^-$ ); enfatizar, ainda, que a fração é independente do tempo de detenção hidráulico.

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi investigar o desempenho de um sistema de desnitrificação, utilizando lodo anaeróbio como fonte de carbono (DQO), verificando a eficiência de remoção do nitrato durante o processo e quantificando o material orgânico expresso em termos de sólidos suspensos voláteis (SSV), durante o processo de desnitrificação.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foi instalado e monitorado, no Laboratório de Processos Anaeróbios do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – USP, o protótipo de um reator constituído de uma coluna de desnitrificação de 0,8 l construída em acrílico transparente, conforme apresentado na Figura 1.

A coluna de desnitrificação foi operada no período de 30 semanas, dividido em 4 fases distintas. A vazão média afluente de 9,6 L.dia<sup>-1</sup> advinha de um reator sequencial em batelada (RSB) para tratamento de esgoto sanitário sintético de concentração média de nitrato superior a 30mg N- $NO_3^-$ L<sup>-1</sup> (Sousa & Foresti, 1996).

Como fonte de carbono para os organismos heterotróficos foi utilizado lodo anaeróbio de excesso, proveniente de reator de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB). O lodo anaeróbio utilizado nas duas fases iniciais provinha de um UASB de tratamento de água residuária de pocilga, enquanto as duas últimas fases receberam lodo de UASB, tratando esgoto sanitário sintético (Sousa et al., 1997).

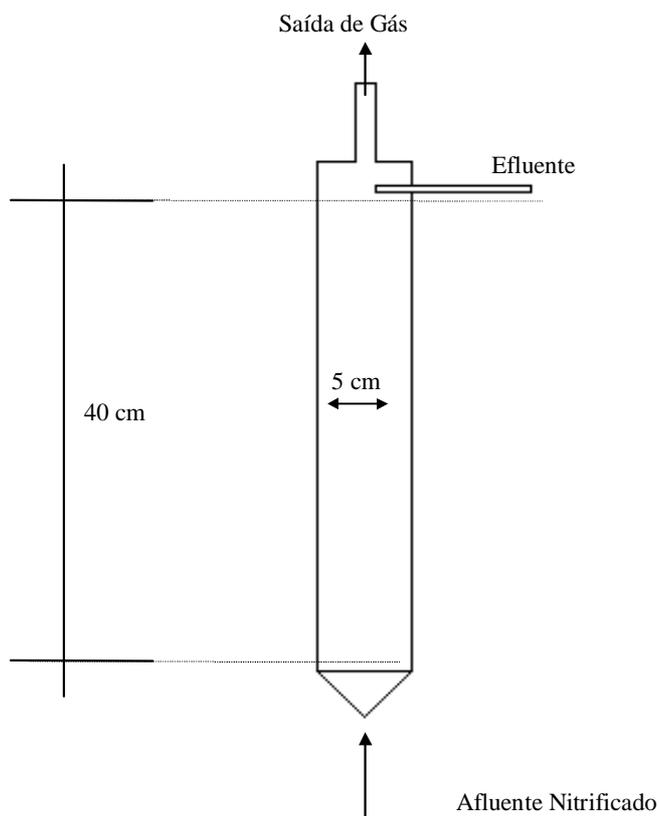


Figura 1. Esquema da coluna de desnitrificação

Durante a operação da coluna de desnitrificação foram coletadas amostras do afluente e do efluente. Os parâmetros analíticos, como nitrogênio total Kjeldhal (NTK), N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SSV, foram determinados seguindo-se a metodologia recomendada pelo (APHA,1995). A alcalinidade, os ácidos voláteis, o nitrato e o nitrito seguiram métodos recomendados por Dilallo & Albertson (1961), Mackereth et al. (1978), EPA (1975), e Ripley et al. (1986) respectivamente.

Além dessas determinações analíticas foram estimadas numericamente as bactérias desnitrificantes presentes no lodo anaeróbio, cuja estimativa seguiu técnica de Número Mais Provável (NMP). A metodologia utilizada seguiu procedimentos de Tiedje (1982) que, após algumas modificações (Sousa, 1996) teve o seguinte procedimento:

1. coletaram-se 10 mL de lodo anaeróbio e adicionaram-se 90mL de água de diluição;
2. com a alíquota de 1,0 mL efetuou-se diluição (10<sup>-1</sup> a 10<sup>-11</sup>) em uma série de tubos de ensaio;
3. inocularam-se numa série (5 réplicas) de tubos de ensaio (10 mL) contendo 4 mL de meio seletivo com diluições de 10<sup>-5</sup> a 10<sup>-11</sup>;
4. após a inoculação, os tubos de ensaio foram submetidos a uma vazão de 30mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> por 2 minutos;
5. vedaram-se os tubos com rolha de borracha (garantindo uma atmosfera anaeróbia) e inocularam-se a 28° C ± 1° C, durante 7 dias;
6. decorrido o período de 7 dias, retirou-se 1mL de cada tubo e adicionaram-se 6 gotas de reagente difimilamina;
7. com esse reagente, quando aparece a cor azul tem-se a presença de NO<sub>3</sub> ou NO<sub>2</sub> que significa a não ocorrência da desnitrificação; por outro lado, a ausência da cor significa desnitrificação;
8. finalmente, estimaram-se as populações desnitrificantes através do uso de tabela de NMP.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Condições operacionais da coluna de desnitrificação

Os resultados obtidos durante a operação da coluna de lodo anaeróbio de fluxo ascendente para desnitrificação estão apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Sólidos, volume de lodo, altura da coluna, velocidade ascensional e carga nitrogenada, nas diferentes fases de operação da coluna de desnitrificação, à temperatura de 30° C.

Fases de Operação	mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . L <sup>-1</sup>		Eficiência Remoção (%)	mg N-NO <sub>x</sub> <sup>-</sup> . L <sup>-1</sup>		Eficiência Remoção (%)
	Afluente	Efluente		Afluente	Efluente	
I	32,23	7,51	76	32,44	7,79	76
II	29,42	7,72	73	29,48	7,86	73
III	31,08	8,30	73	31,36	8,38	73
IV	31,73	9,77	69	32,03	9,77	69

\*Velocidade ascensional, m.dia<sup>-1</sup>

\*\*Carga nitrogenada aplicada por unidade de volume de lodo no reator, g N-NO<sub>x</sub><sup>-</sup>.m<sup>3</sup>.dia<sup>-1</sup>

Tabela 2. Valores afluente e efluente do nitrato e formas oxidadas (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) de nitrogênio e eficiência de remoção, nas fases de operação

Fases de Operação	mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . L <sup>-1</sup>		Eficiência Remoção (%)	mg N-NO <sub>x</sub> <sup>-</sup> . L <sup>-1</sup>		Eficiência Remoção (%)
	Afluente	Efluente		Afluente	Efluente	
I	32,23	7,51	76	32,44	7,79	76
II	29,42	7,72	73	29,48	7,86	73
III	31,08	8,30	73	31,36	8,38	73
IV	31,73	9,77	69	32,03	9,77	69

Durante as quatro fases de operação da coluna de lodo, a carga volumétrica específica do material nitrogenado aplicada por unidade de volume de lodo presente na coluna (C<sub>Na</sub>) variou entre 425 e 598 g N – NO<sub>x</sub><sup>-</sup> . m<sup>-3</sup> . dia<sup>-1</sup>, conforme Tabela 1. A vazão afluente foi de 9,6 L dia<sup>-1</sup> e a velocidade ascensional média do líquido foi 0,15 m h<sup>-1</sup>.

Na primeira fase de operação a coluna de desnitrificação foi carregada com 33,93g de sólidos suspensos totais (SST); desses, 86% eram SSV. Observando-se a Figura 2 verifica-se que a remoção de nitrato ocorreu, significativamente, a partir da quarta semana de operação e se manteve durante doze semanas consecutivas com eficiência de remoção média do nitrato de 76% (Tabela 2) decaindo em seguida para 13%, por mais três semanas. O retardamento da eficiência de remoção verificada no início da operação se deve ao fato do lodo anaeróbio se encontrar a baixa temperatura (± 0° C) por mais de cinco meses.

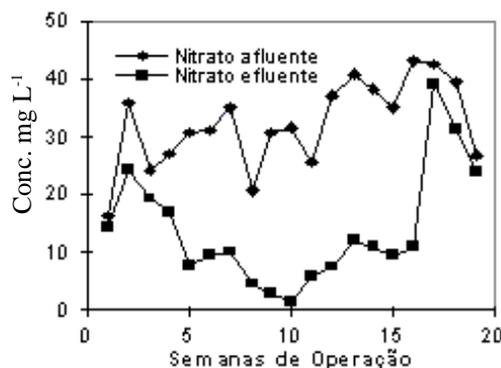


Figura 2. Valores da concentração de nitrogênio como nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) afluente e efluente durante a 1ª fase de operação da coluna de desnitrificação

Na segunda fase de operação (Figura 3) foi retirado da coluna de desnitrificação 0,3 l do lodo e, em seguida, reposto o mesmo volume com lodo da mesma procedência que o anterior, porém advindo do reator UASB em operação. A carga de lodo adicionada à coluna de desnitrificação foi de 41,77 g SST contendo 80% de SSV, fase em que a desnitrificação ocorreu imediatamente e prosseguiu durante cinco semanas consecutivas, com eficiência média de 73% de remoção de nitrato (Tabela 2) decaindo para 46% na sexta semana.

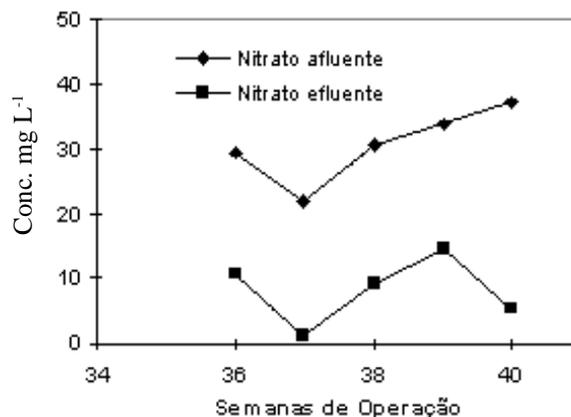


Figura 3. Valores da concentração de nitrogênio como nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) afluente e efluente durante a 2ª fase de operação da coluna de desnitrificação

Na terceira fase de operação a coluna de desnitrificação foi carregada com 52,74 g SST (49 % de SSV) e a eficiência de remoção do nitrato se manteve por cinco semanas na média de 73 % (Tabela 2) decaindo para 38% por mais duas semanas (Figura 4).

Finalmente, na quarta fase foram adicionados, ao reator de desnitrificação, 28,24 g SST (56% de SSV) que foi operado durante três semanas mantendo eficiência de remoção média de 69% (Tabela 2).

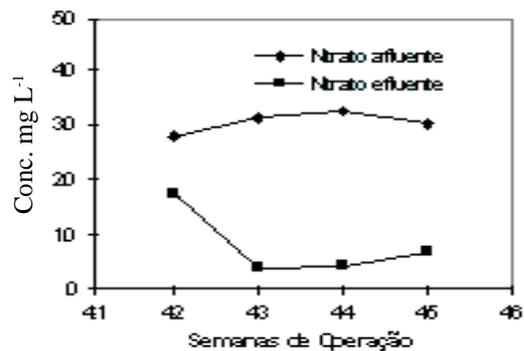


Figura 4. Valores da concentração de nitrogênio como nitrato (N-NO<sub>3</sub>-) afluente e efluente durante a 3ª fase de operação da coluna de desnitrificação

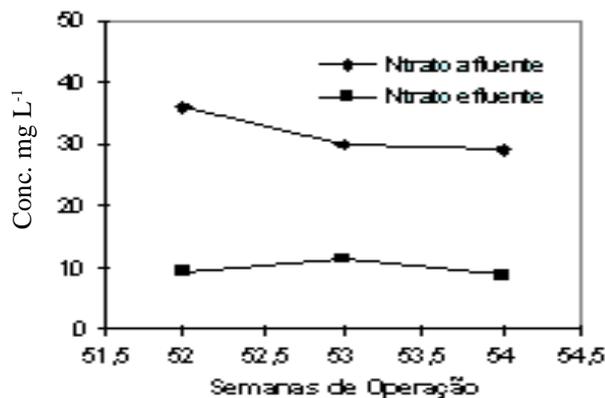


Figura 5. Valores da concentração de nitrogênio como nitrato (N-NO<sub>3</sub>-) afluente e efluente durante a 4ª fase de operação da coluna de desnitrificação.

### Lodo anaeróbio como fonte de carbono

Verificou-se, após análise dos resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2, que os SSV aparecem, nas duas primeiras fases de operação, em maior concentração quando comparados com os sólidos suspensos fixos (SSF); por outro lado, observou-se também que, à medida em que ocorreu a desnitrificação, houve consumo de SSV, o que indica mineralização do lodo (maior percentual de SSF). Esta observação, juntamente com o comportamento da remoção verificada durante as quatro fases, mostra que os SSV presentes no lodo são fatores limitantes do processo de desnitrificação obrigando, portanto, a se efetuar descarte total ou parcial do lodo adicionado ao reator de desnitrificação.

Embora se entenda que o comportamento do lodo anaeróbio submetido, ao processo de desnitrificação seja complexo e que os parâmetros de sólidos suspensos convertidos e expressos em forma de DQO (Tabela 1) não apresentem, de certa forma,

muita acuracidade acredita-se, com base na discussão apresentada por Abufayed & Schroeder (1986) que o processo de desnitrificação tenha ocorrido da seguinte forma: a fração solúvel e rapidamente biodegradável do lodo anaeróbio, quando submetida a ambiente anóxico, é oxidada por meio da redução do nitrato e a fração restante do material solúvel é utilizada na síntese (incorporada aos organismos desnitrificantes); por outro lado, a fração do lodo particulada (lentamente biodegradável) sofre processo de hidrólise e, em seguida, fermentação, produzindo compostos reduzidos, como ácidos voláteis. Esse material fermentado, quando em contato com o nitrato presente no sistema processa a desnitrificação. Isto significa que, no processo de desnitrificação, quando a fonte de carbono é o lodo anaeróbio e o material solúvel biodegradável é esgotado, a taxa de desnitrificação é limitada pela taxa da hidrólise do material orgânico particulado.

Com relação às bactérias desnitrificantes, os resultados da estimativa foram expressos em número de bactérias por grama de SSV. Nesse sentido, o número de bactérias desnitrificantes presentes na coluna de desnitrificação e no reator UASB foi mantido na mesma ordem de grandeza,  $6,5 \times 10^6$  bactérias (g.SSV)<sup>-1</sup>. Esses resultados mostraram que as bactérias desnitrificantes, sem nenhuma adaptação, apresentam alternativa de metabolizar carbono orgânico usando receptor de elétrons diversos. Tiedje (1988) compreende que a existência da maioria das bactérias desnitrificantes se deve à capacidade competitiva aeróbia pelo carbono e não propriamente pela capacidade de desnitrificação.

## CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que:

1. Durante as 30 semanas de operação a eficiência de remoção na coluna de desnitrificação permaneceu na média de 72%.
2. O lodo de excesso do reator UASB mostrou ser fonte externa de carbono adequada para o processo de desnitrificação em coluna de lodo.
3. A maior eficiência de remoção de nitrato ocorreu quando a coluna de desnitrificação foi operada com maior concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) portanto, a eficiência de remoção de nitrato é função da concentração de SSV e da massa de lodo presente na coluna.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento do projeto temático (Protocolo nº 90/3636-0).

Ao CNPq e à Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUFAYED, A.A.; SCHROEDER, C.D. Kinetics and stoichiometry of SBR denitrification with a primary sludge carbon source. **Journal Water Pollution Control Federation**, Washington, v.58, n.5, p.398 - 405, May, 1986.

- APHA. AWWA. WPCF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 15<sup>th</sup> ed. Washington, D.C: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 1995, 1134p.
- BODE, H.; SEYFRIED, C.F.; KRAFT, A. high rate denitrification of concentrated mihote wastewater. **Water Science Tecnology**, London, v.19, p.163-174, 1987.
- CAMPOS, J.R. **Remoção de DQO e de nitrogênio em um sistema de três reatores biológicos de filme fixo em série**. São Carlos: USP, 1989. 295p. Tese Livre Docência
- ÇEÇEN, F.; GÖNENÇ, I.E. Nitrification-denitrification of high-strength nitrogen waste in two up-flow submerged filters. **Water Science Tecnology**, London, v.26, n.9 – 11, p.2225 – 2228, 1992.
- DILALLO, R.; ALBERTSON, O.E. Volatile acids by direct filtration. **Journal Water Pollution Control Federation**, Washington, v.33, n.4, p.356 – 365, 1961.
- MACKERTH, F.J.H.; HERONS, J.; TALLING, J.F. **Water analysis: some revised methods for limnologists**, Chicago, 1978, 102p.
- MANSELL, B.O.; SCHROEDER, E.D. Biological denitrification in a continous flow membrane reactor. **Water Science Tecnology**, London, v.38, n.1, p.9-14, 1998.
- METCALF & EDDY. Inc. **Wastewater Engineering Treatment, Disposal, Reuse**. 3<sup>rd</sup> ed. **McGraw Hill Book Company**, USA, 1991, 1334p.
- RIPLEY, L.E., et al. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength waste. **Journal Water Pollution Control Federation**. v.58, 406p., 1986.
- RITTMANN, B.E. & LANGELAND, W.E. Simultaneous denitrification with nitrification in single channel oxidation ditches. **Journal Water Pollution Control Federation** Washington, v.45, n.2, p.249 – 260, 1985.
- SOUSA, J.T. de. **Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de fluxo ascendente em reator aeróbio seqüencial em batelada e coluna de lodo anaeróbio para desnitrificação**. São Carlos: USP, 1996, 256p. Tese Doutorado
- SOUSA, J.T. de; FORESTI, E. Domestic sewage treatment in a upflow anaerobic sludge blanket sequencing batch reactor system. **Water Science Tecnology**, London, v.33, n.3, p.73-84, 1996.
- SOUSA, J.T. de; VAZOLLER, R.F.; FORESTI, E. Phosphate in UASB reactor treating synthetic simulating domestic sewage, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Campinas, v.14, n.4, p.309 – 314, 1997.