

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE EFLUENTE DE REATOR HIDROLÍTICO DE LODO PRIMÁRIO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS UTILIZANDO ADSORÇÃO EM ZEÓLITA VISANDO À PRODUÇÃO DE FONTE DE CARBONO PARA DESNITRIFICAÇÃO.

Rodrigo Lopes de Freitas Leitão

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil - Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Titular Eugênio Foresti


SÃO CARLOS

2006

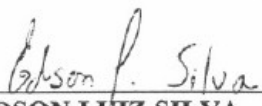
FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **RODRIGO LOPES DE FREITAS LEITÃO**


Dissertação defendida e julgada em 23-06-2006 perante a Comissão Julgadora:




Prof. Titular **EUGENIO FORESTI (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP) APROVADO



Prof. Dr. **EDSON LUIZ SILVA**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar) Aprovado



Profa. Dra. **GIOVANA TOMMASO**
(Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos/USP) APROVADO.



Profa. Titular **MARIA DO CARMO CALJURI**
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

AGRADECIMENTOS

À minha família e à Camila, pelo apoio e incentivo, sem os quais não teria sido possível a conclusão deste trabalho.

Ao professor Eugênio Foresti, pela orientação no desenvolvimento do trabalho e confiança depositada durante o processo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ – pelo apoio financeiro.

À Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo (SABESP) pelo apoio dado à pesquisa.

À empresa Celta Brasil, que forneceu as amostras de zeólita, tornando possível assim, a continuidade da pesquisa.

Às pessoas que prestaram ajuda indispensável em laboratório, prof. Beth, Janja e todos que contribuíram nos momentos em que surgiram os obstáculos.

Ao pessoal da Estação, Renato, Katt, Théo, Zé com quem convivi e compartilhei experiências, tornando mais agradável a execução do trabalho e que durante o processo me auxiliaram de maneira irrestrita.

Às funcionárias do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS), Sá, Pavi e Rose, por sempre me ajudarem em todos os momentos em que precisei.

À amiga Jenny, pelas incontáveis manhãs de análise e pelos conselhos e idéias que muito contribuíram nesta caminhada.

Aos amigos Cabeça, Serjão, Taco, Guaxi, Véio e Eugênio com quem convivi diariamente e estabeleci laços de amizade sincera que levarei para sempre comigo.

E, por fim, a todos que contribuíram de alguma forma para meu crescimento pessoal e profissional.

“Para mim só existe percorrer os caminhos que têm coração, em qualquer caminho que possa ter coração. Ali eu viajo e para mim o único desafio que vale a pena é percorrer toda a sua extensão e ali eu viajo... olhando, olhando, arquejante.”

Carlos Castaneda

RESUMO

LEITÃO, R.L.F. (2006). *Remoção de nitrogênio amoniacal de efluente de reator hidrolítico de lodo primário de estação de tratamento de esgotos utilizando adsorção em zeólita visando à produção de fonte de carbono para desnitrificação*. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

Os processos anaeróbios têm sido recentemente adotados como unidades principais em sistemas de tratamento de efluentes, em virtude das inúmeras vantagens que apresentam. Este trabalho de pesquisa, no entanto, visa possibilitar a obtenção de fonte de carbono prontamente degradável a partir de uma das primeiras aplicações da biotecnologia anaeróbia: a digestão de lodo. A partir de um digestor hidrolítico e acidogênico de lodo primário foi possível a obtenção de efluentes com altas concentrações de DQO solúvel (da ordem de 4.000 mg L^{-1}) e ácidos graxos voláteis – AGV – (da ordem de 600 mg L^{-1}). Porém, foi necessária a aplicação de um processo de troca iônica para a remoção das altas concentrações de NH_4^+ (da ordem de 480 mg L^{-1}) no efluente do DHL. A utilização de zeólitas – minerais de silício e alumínio – permitiu a remoção de íons amônio, através de experimentos em bateladas e colunas. As capacidades de adsorção de NH_4^+ por massa de zeólitas atingidas foram de $8,0 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$. Adicionalmente, foi realizado o estudo da regeneração do mineral, através de processo biológico de nitrificação e posterior aplicação do mineral regenerado para remoção de NH_4^+ . o processo resultou na obtenção de minerais com capacidades próximas às atingidas por amostras de zeólitas “virgens”. Além de restaurar grande parte da capacidade inicial de troca iônica do mineral (87% da capacidade inicial), o processo de regeneração biológica permite a obtenção de efluente com altas concentrações de nitrato (da ordem de 400 mg L^{-1}), podendo ser aproveitado para correção de solos com deficiência deste nutriente. O processo como um todo envolve conceitos de sustentabilidade aplicada aos sistemas de tratamento de efluentes, pois promove a utilização de subproduto de estações de tratamento, bem como a reutilização do mineral aplicado no processo de troca iônica.

Palavras-chave: digestão hidrolítica de lodo primário; fonte de carbono; zeólitas; regeneração biológica; nitrificação, sustentabilidade.

ABSTRACT

LEITÃO, R.L.F. (2006). *Ammonia nitrogen removal from primary sludge digester's effluent using zeolite ion-exchange system aiming at carbon source yielding for denitrification*. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

Anaerobic processes have recently been widely adopted as core units in sewage treatment systems, due to several advantages inherent in these processes. However, this research aims at the acquisition of readily degradable carbon source by means of a primary application of anaerobic biotechnology: the sludge digestion. The use of a hidrolitic and acidogenic digester of primary sludge made it possible to achieve high concentrations for soluble COD (around 4.000 mg L⁻¹) and volatile fatty acids – VFA - (around 600 mg L⁻¹). Along with high concentrations of soluble COD and VFA, the effluent of the hidrolitic and acidogenic digester also presented undesirable significant amount of ammonium (480 mg NH₄⁺- N L⁻¹), which was removed by the application of ion-exchange process. Natural zeolites were employed as the cation exchanger, achieving values of 8.0 mg NH₄⁺ g⁻¹ for ammonium removal per unit mass of zeolite. The zeolite saturated with NH₄⁺ ions was biologically regenerated by nitrifying sludge. Regenerated zeolite samples were then reused for ammonium removal and presented removal capacities close to the ones achieved by “fresh” samples. The whole process (primary sludge digestion followed by ion-exchange process for ammonium removal and biological regeneration of saturated zeolite samples) comprises several sustainability concepts, as it promotes, concomitantly, primary sludge pre-digestion and the reutilization of the zeolite employed as cation exchanger for NH₄⁺ ions removal. In addition to partially recovering original exchange capacity (87% of original capacity), biological regeneration of saturated zeolite also produced, as effluent, highly nitrate concentrated solution (around 400 mg L⁻¹), which could be used as nitrogen source for soil enrichment.

Keywords: primary sludge's hidrolitic digestion, carbon source, zeolite, biological regeneration, nitrification, sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Curva de saturação para colunas de troca iônica.	16
Figura 4.1 – Foto ilustrativa do digestor hidrolítico de lodo (DHL) utilizado na pesquisa.	25
Figura 4.2 - Foto ilustrativa de amostra da zeólita utilizada na pesquisa.	27
Figura 4.3 - Representação esquemática e foto ilustrativa da instalação da coluna de zeólita.	30
Figura 4.4 - Curva de saturação apresentando os parâmetros citados para cálculo da “Capacidade Limite”.	32
Figura 5.1 - Perfil das concentrações de DQO Bruta (◆); DQO Filtrada (■); ácidos graxos voláteis – AGV (▲), ao longo do tempo de detenção do lodo (TDL).	37
Figura 5.2 - (A) Taxas de acidogênese - T_a ; e (B) hidrólise – T_h , ao longo do tempo de detenção do lodo (TDL).	38
Figura 5.3 - Variação de hidrólise (◆) e acidogênese (■) em relação à fração máxima alcançada.	39
Figura 5.4 - Composição dos AGV para os tempos de detenção de lodo estudados. . .	39
Figura 5.5 - Concentração de N-Amon (◆) e Percentual de remoção (■) para ensaios com efluente de DHL com 25% de diluição e relação zeólita/solução de (A) 1 g/100 mL; (B) 2 g/100 mL; e (C) 3 g/100 mL.	43
Figura 5.6 - Concentração de N-Amon (◆) e Percentual de remoção (■) para ensaios com efluente de DHL com 50% de diluição e relação zeólita/solução de (A) 1 g/100 mL; (B) 2 g/100 mL; e (C) 3 g/100 mL.	44
Figura 5.7 - Concentração de N-Amon (◆) e Percentual de remoção (■) para ensaios com efluente de DHL sem diluição (100%) e relação zeólita/solução de (A) 1 g/100 mL; (B) 2 g/100 mL; e (C) 3 g/100 mL.	45
Figura 5.8 - Curva de equilíbrio (isoterma) da remoção do íon amônio, presente no efluente do DHL, por zeólita.	46
Figura 5.9 - Curvas de equilíbrio (isotermas) de: (A) Langmuir; e (B) Freundlich.	46
Figura 5.10 - Curva de saturação para o efluente do DHL (pH 8,0; Q: 200 mL h ⁻¹ ; C ₀ : 464 mg NH ₄ ⁺ L ⁻¹).	49
Figura 5.11 - Detalhe da curva de saturação para o efluente do DHL (pH 8,0; Q: 200 mL h ⁻¹ ; C ₀ : 464 mg NH ₄ ⁺ L ⁻¹).	51
Figura 5.12 - Concentrações de N-NH ₄ ⁺ (◆), N-NO ₂ ⁻ (▲) e N-NO ₃ ⁻ (■) ao longo do tempo (T: 25 ± 5°C; N-NH ₄ ⁺ : 76 mg L ⁻¹ ; SSV: 1,15 g L ⁻¹ ; OD: 4 mg L ⁻¹ ; e 300 rpm).	53

Figura 5.13 - Perfil de alcalinidade (\blacktriangle) e das concentrações de N-NH_4^+ (\blacklozenge); N-NO_2^- (\square); e N-NO_3^- (\blacksquare) ao longo do tempo (T: $26 \pm 6^\circ\text{C}$; SSV: $1,15 \text{ g L}^{-1}$; OD: 4 mg L^{-1} ; e 300 rpm).	54
Figura 5.14 - Curva de equilíbrio (isoterma) da remoção do íon amônio, presente no efluente do DHL, por zeólita regenerada.	57
Figura 5.15 - Curvas de equilíbrio (isotermas) de: (A) Langmuir; e (B) Freundlich, para amostras regeneradas.	57
Figura 5.16 - Curva de saturação para o efluente do DHL (pH 8,0; Q: 200 mL h^{-1} ; C_0 : $584 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$).	60
Figura 5.17 - Curvas de saturação para as amostras de zeólitas (\blacktriangle) “virgens” e (\blacktriangledown) regeneradas.	61
Figura 5.18 - Detalhe da curva de saturação para o efluente do DHL (pH 8,0; Q: 200 mL h^{-1} ; C_0 : $584 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$).	62
Figura 5.19 - Detalhe das curvas de saturação para as amostras de zeólitas (\blacktriangle) “virgens” e (\blacktriangledown) regeneradas.	63
Figura 5.20 - Curva de saturação para o efluente do DHL em termos de concentrações de (\blacksquare) NH_4^+ e (\blacktriangle) AGV (pH 8,0; Q: 200 mL h^{-1} ; C_0 : $584 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$; e C_0 : $1.213 \text{ mg AGV L}^{-1}$).	65
Figura 5.21 – Representação esquemática das etapas envolvidas no experimento e resultados médios obtidos.	68

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 3.1 - Concentração de AGV e Taxa de produção de AGV (T_a) em função do TDH ($T = 25^\circ\text{C}$).....	9
Tabela 3.2 - Capacidades atingidas na remoção de NH_4^+ utilizando-se zeólitas.	12
Tabela 3.3 - Produções atingidas através da digestão hidrolítica e acidogênica de lodo primário.....	21
Quadro 4.1 - (a) Composição química estimada; (b) Características físicas aproximadas.	26
Quadro 4.2 - Representação esquemática dos experimentos em bateladas.	28
Quadro 4.3 - Parâmetros analisados e métodos utilizados.	35
Tabela 5.1 - Valores médios dos parâmetros de monitoramento do lodo primário da ETE de Franca-SP.....	36
Tabela 5.2 - Valores médios do efluente do DHL alimentado com lodo primário.....	36
Tabela 5.3 - Valores médios para o sobrenadante do efluente do DHL (TDL=2 dias).	41
Tabela 5.4 - Capacidade de remoção de íon amônio por massa de zeólita, q_e ($\text{mg NH}_4^+ - \text{N g}^{-1}$), de acordo com a relação zeólita/solução.	47
Tabela 5.5 - Capacidade de remoção de íon amônio por massa de zeólita, q_e ($\text{mg NH}_4^+ - \text{N g}^{-1}$), das amostras regeneradas, de acordo com a relação zeólita/solução.	58
Tabela 5.6 - Comparação entre os valores de capacidade de remoção de íon amônio por massa de zeólita, q_e ($\text{mg NH}_4^+ - \text{N g}^{-1}$), entre as amostras “virgens” (q_{ev}) e regeneradas (q_{er}), de acordo com a relação zeólita/solução.....	59
Tabela 5.7 - Resumo dos resultados obtidos para os experimentos em coluna.	63
Tabela 5.8 – Comparação dos parâmetros obtidos para o lodo primário e efluente do DHL.....	66
Tabela 5.9 – Parâmetros de operação da coluna de zeólitas para as amostras “virgens” e regeneradas ($\text{pH } 8,0$; $Q: 200 \text{ mL h}^{-1}$).	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGV: ácidos graxos voláteis;
AT: alcalinidade total;
C/N: relação carbono/nitrogênio;
CL: capacidade limite de coluna de troca iônica;
CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente;
DHL: digestor hidrolítico de lodo;
DQO: demanda química de oxigênio;
DQOf: demanda química de oxigênio filtrada;
DQOt: demanda química de oxigênio total;
ETE: estação de tratamento de esgoto;
IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*;
MEL: nível máximo de troca iônica (*maximum exchange level*);
NA: não avaliado;
OD: oxigênio dissolvido;
pH: potencial hidrogeniônico;
SST: sólidos suspensos totais;
SSV: sólidos suspensos voláteis;
T_a: taxa de acidogênese;
TDH: tempo de detenção hidráulica;
TDL: tempo de detenção do lodo;
T_h: taxa de hidrólise;
TRC: tempo de retenção celular;
UASB: *upflow anaerobic sludge blanket*.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1. OBJETIVO GERAL.....	5
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. BIOTECNOLOGIA ANAERÓBIA	6
3.2. REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO DE EFLUENTES DE PROCESSOS HIDROLÍTICOS APLICADOS A LODOS PROVENIENTES DE DECANTADORES PRIMÁRIOS UTILIZANDO TROCADORES IÔNICOS (ZEÓLITAS)	10
3.3. NITRIFICAÇÃO BIOLÓGICA.....	16
3.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	20
4. MATERIAL E MÉTODOS	24
4.1. HIDRÓLISE E ACIDOGÊNESE DO LODO PRIMÁRIO.....	24
4.2. REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO DO EFLUENTE DO DHL UTILIZANDO TROCADORES IÔNICOS (ZEÓLITAS).....	26
4.2.1 Remoção de íon amônio (NH_4^+) do efluente do DHL.....	27
4.2.1.1 Experimentos em bateladas	27
4.2.1.2 Experimento em coluna	30
4.2.2 Regeneração do trocador catiônico e recuperação de parcela do nitrogênio presente no efluente do DHL	33
4.3. DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS.....	34
4.3.1 Parâmetros físico-químicos.....	34
4.3.2 Composição dos AGV.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1. HIDRÓLISE E ACIDOGÊNESE DO LODO PRIMÁRIO.....	36
5.2. REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO DO EFLUENTE DO DHL UTILIZANDO TROCADORES IÔNICOS (ZEÓLITAS).....	42
5.2.1 Remoção de íon amônio (NH_4^+) do efluente do DHL	42
5.2.1.1 Experimento em bateladas	42

5.2.1.2	Experimento em coluna	49
5.2.2	Regeneração do trocador catiônico e recuperação de parcela do nitrogênio presente no efluente do DHL	53
5.2.2.1	Experimento em bateladas – Zeólitas regeneradas	56
5.2.2.2	Experimento em coluna – Zeólitas regeneradas	59
5.3.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
6.	CONCLUSÕES.....	69
7.	SUGESTÕES	70
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

1. INTRODUÇÃO

É cada vez maior a relevância dada por sanitaristas e ambientalistas à necessidade da aplicação do tratamento terciário a efluentes domésticos e industriais, visando, assim, a proteção de corpos hídricos receptores de lançamentos excessivos de macronutrientes, como nitrogênio e fósforo. A partir da década de sessenta, ficou claro que o tratamento secundário, que visa apenas a remoção de matéria orgânica e sólidos sedimentáveis, não mais era o ideal para o combate eficiente à poluição das águas de superfície (VAN HAANDEL E MARAIS 1999).

O lançamento excessivo de nitrogênio e fósforo em corpos hídricos receptores traz, como principal consequência negativa, o crescimento exagerado de algas, ocasionando assim, o fenômeno da eutrofização. Tal fenômeno faz com que ocorram variações drásticas das concentrações de oxigênio e dióxido de carbono no meio líquido, entre o dia e a noite, o que compromete todo o ecossistema presente, de forma a destruir a sua diversidade.

Para a remoção biológica de nitrogênio de águas residuárias, utilizam-se, tradicionalmente, processos biológicos de nitrificação seguido da desnitrificação, que produz o nitrogênio molecular como forma final desejada. Durante a desnitrificação, assim como na remoção biológica de fósforo, é necessária a utilização de fonte de carbono, prontamente degradável, para que os microrganismos que participam destes processos possam efetuar a completa remoção dos nutrientes.

As bactérias desnitrificantes necessitam de compostos químicos para serem oxidados (doadores de elétrons) de forma a utilizar nitrato (NO_3^-) como aceptor de elétrons. Em processos biológicos convencionais, a desnitrificação é efetuada por microrganismos heterotróficos e, portanto, o doador de elétrons é representado por uma fonte de carbono, usualmente o metanol e o acetato. O metanol, além de representar uma substância tóxica, não somente para humanos, mas também para alguns microrganismos, requer exigências de padrões muito restritos para sua aplicação. Além disso, estas fontes externas de carbono não se apresentam como soluções economicamente viáveis, pois devem ser adquiridas junto ao mercado.

O afluente de uma estação de tratamento de esgoto apresenta quantidades consideráveis de matéria orgânica na forma de material particulado, que fica retido em decantadores primários. Este material orgânico é, usualmente, destinado a digestores de lodo e seu destino, após a digestão, representa sempre um problema a ser solucionado. Tal processo resulta em custos adicionais devido ao consumo de produtos químicos e de energia, que poderiam ser redirecionados de uma forma

sustentável, ou seja, promovendo a reciclagem de resíduos e, conseqüentemente, minimizando os impactos provocados na operação.

Seguindo-se este conceito, o lodo de decantadores primários de estações de tratamento de esgoto, ricos em material orgânico, poderia ser utilizado para suprir as deficiências de carbono ao longo dos processos de remoção biológica de nutrientes, durante a etapa de desnitrificação, por exemplo.

Apesar de a utilização de decantadores primários estar associada quase que exclusivamente a sistemas aeróbios de tratamento de esgotos, alguns estudos demonstram a possibilidade e, principalmente, a viabilidade da adoção de pré-tratamento anteriormente a reatores anaeróbios (FORESTI *et al.*, 2006; SEGHEZZO, 2004). Os primeiros estudos referentes à necessidade de pré-tratamento em sistemas de tratamento de esgotos domésticos que utilizam biotecnologia anaeróbia foram desenvolvidos por LETTINGA *et al.* (1982)¹, que sugeriu a utilização de um processo de duas etapas: sedimentação primária para separação de sólidos suspensos – e digestão do lodo – seguido de uma etapa metanogênica. No entanto, provavelmente devido às questões de custos e de operação e manutenção do sistema com duas etapas, não se tenha dado continuidade ao desenvolvimento do mesmo fazendo com que a utilização de decantadores primários estivesse associada quase que exclusivamente a sistemas aeróbios de tratamento de esgotos. Porém, quando decantadores primários são utilizados em etapa anterior a reatores anaeróbios verifica-se a minimização de problemas relacionados à hidrólise. Conhecida como etapa limitante da digestão anaeróbia, a hidrólise pode tornar-se muito lenta em temperaturas mais baixas, provocando deterioração na qualidade do lodo e redução na eficiência do tratamento. Sendo assim, a remoção prévia de sólidos suspensos permitiria que reatores anaeróbios operassem com tempo de retenção menor e em temperaturas mais baixas, além de provocar acréscimo na transferência de massa na operação de reatores de leito fluidizado e permitir maiores velocidades superficiais.

Desta forma, os decantadores primários, além de promoverem o pré-tratamento, permitem a obtenção de lodo rico em material orgânico. No entanto, este material orgânico não pode ser prontamente utilizado pelos microrganismos desnitrificantes e devem ser transformados em uma forma solúvel e facilmente degradável para que possam atuar como doador de elétrons durante a desnitrificação.

A produção de uma fonte de carbono dentro da própria estação de tratamento representaria não somente uma solução economicamente viável, como também

¹ Lettinga G, Roersma R, Grin P, de Zeew W, Hulshof Pol LL, van Velsen L, Hobma S, Zeeman G *et al.* (1982) Anaerobic treatment of low strength waste waters. In: Hughes E, Stafford DA, Wheatley BI, Baader W, Lettinga G, Nyns EJ, Verstraete W & Wentworth RL (Eds) Anaerobic Digestion 1981 (pp 271–291). Elsevier Biomedical Press BV, Amsterdam

contribuiria para a sustentabilidade do processo, ou seja, promoveria a reutilização do lodo, um subproduto do processo de tratamento de esgoto, que provoca inúmeros problemas relacionados à sua disposição final.

Alguns estudos demonstram a possibilidade da utilização de lodo de decantadores primários, submetidos à digestão hidrolítica e acidogênica, como fonte de carbono para a desnitrificação. Se mantidos em condições favoráveis à hidrólise e acidogênese e desfavoráveis ao metabolismo metanogênico, o lodo primário pode gerar efluentes ricos em ácidos graxos voláteis (AGV) e DQO filtrada. Tendo em vista, porém, a alta concentração de nitrogênio amoniacal presente no efluente do reator hidrolítico de lodo, da ordem de $480 \text{ mg NH}_4^+ \text{ N L}^{-1}$, faz-se necessária a remoção do mesmo em fase anterior à sua utilização pelo processo de desnitrificação.

Um sistema composto por digestor hidrolítico de lodo primário seguido de um processo de troca iônica para a remoção do nitrogênio amoniacal do efluente do digestor permite a obtenção de uma fonte alternativa e endógena para os processos de desnitrificação e remoção de fósforo.

O processo de troca iônica visa à remoção do íon amônio através de sua substituição por íons que sejam biologicamente aceitáveis no meio líquido. Este método usualmente emprega resinas orgânicas, que oneram sobremaneira o processo. No entanto, como alternativas, pode-se utilizar zeólitas, que são minerais a base de silício, encontrados na natureza, e são considerados os principais trocadores inorgânicos de cátions, apresentando alta capacidade de troca iônica, além de alta seletividade ao íon amônio e compatibilidade com o meio natural, ou seja, seus cátions originais (Na^+ e Ca^+) são biologicamente aceitos. As zeólitas podem, portanto, substituir as resinas de troca iônica, apresentando vantagens, principalmente relacionadas aos custos de operação.

Outro fator positivo na utilização de zeólitas para a remoção de nitrogênio amoniacal presente no efluente do digestor hidrolítico de lodo é a sua capacidade de regeneração. As zeólitas podem sofrer tanto processos químicos como processos biológicos de regeneração, sendo a nitrificação uma alternativa de processo biológico para se restaurar a capacidade de troca iônica das zeólitas. Quando em contato com lodo nitrificante e, sob condições favoráveis para o processo de nitrificação biológica, os microrganismos autótrofos podem oxidar o nitrogênio amoniacal “preso” nos interstícios do mineral e transformá-lo em nitrito e nitrato, principalmente. Este processo permitiria, além da reutilização do mineral, a obtenção de um subproduto rico em nitrogênio, na sua forma mais adequada para assimilação, que pode ser aplicado, por exemplo, como fonte de nutriente na agricultura. Mais uma vez, a sustentabilidade

do processo é reforçada, sendo que, através de todo esse sistema, possibilita-se a reciclagem de parcela do nitrogênio afluente à estação de tratamento de esgoto.

O estudo preliminar de uma tecnologia envolvendo a transformação de lodo de decantadores primários em fonte de carbono, em forma solúvel e prontamente degradável (principalmente ácidos graxos voláteis), possibilitando ainda a recuperação de uma parcela de nitrogênio presente no lodo, é o objetivo deste trabalho. A obtenção de doadores de elétrons para os processos de remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) a partir de lodo primário representa a contribuição desta pesquisa para a manutenção da sustentabilidade aplicada aos sistemas de tratamento de esgotos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho de pesquisa foi verificar a possibilidade da produção de fonte de carbono para processos biológicos de remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) a partir de efluente de reator hidrolítico de lodo primário, submetido à coluna de trocador catiônico (zeólita) para remoção de nitrogênio amoniacal presente nesse efluente.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos foram:

1. Estudar a hidrólise do lodo primário e produção de ácidos graxos voláteis;
2. Estudar a remoção de nitrogênio amoniacal do efluente do reator hidrolítico de lodo utilizando-se trocador de íons (zeólita);
3. Avaliar a recuperação de parcela do nitrogênio amoniacal presente no lodo primário através de processo biológico (nitrificação) de regeneração da zeólita saturada, utilizada como trocador catiônico;
4. Estudar a capacidade de troca iônica e adsorção da zeólita regenerada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BIOTECNOLOGIA ANAERÓBIA

A utilização de sistemas de tratamento de esgoto que aplicam processos anaeróbios como unidades principais para remoção da matéria orgânica é uma prática relativamente recente. Anteriormente, tais processos eram aplicados quase que exclusivamente na etapa de digestão de lodo (primário e secundário) em estações de tratamento que utilizavam processos aeróbios convencionais, como lodos ativados e filtros aeróbios. FORESTI *et al.* (2006) citam que a sustentabilidade em sistemas de tratamento de efluentes baseia-se em três conceitos principais: (1) proteção à saúde pública; (2) conservação ambiental; e (3) recuperação (reciclagem) de recursos. Adicionalmente, devem-se considerar os aspectos econômicos envolvidos, que limitam os países em desenvolvimento na obtenção da sustentabilidade, obrigando-os a desenvolver tecnologias alternativas àquelas de altos custos de construção e manutenção, aplicadas em países desenvolvidos.

As vantagens relacionadas à aplicação de processos anaeróbios em sistemas de tratamento de esgotos são bem conhecidas e permitem a redução de custos operacionais no que diz respeito, principalmente, à economia de energia e à produção de lodo, além da produção de biogás, uma potencial fonte alternativa de energia. No entanto, também conhecido é o fato de que os reatores anaeróbios, aplicados ao tratamento de esgotos domésticos, produzem efluentes que não atendem aos padrões de emissão em corpos hídricos receptores. Consequentemente, os reatores anaeróbios devem ser combinados com outras tecnologias de forma a se atingir uma situação ideal para um determinado sistema de tratamento de esgoto.

Além das aplicações usuais de reatores anaeróbios e, seguindo-se os conceitos de sustentabilidade aplicada aos processos biológicos em tratamento de esgoto, pode-se tirar proveito de determinadas condições operacionais, de forma a possibilitar a obtenção de subprodutos do metabolismo anaeróbio que sejam de grande valia, por exemplo, para os processos biológicos de remoção de nitrogênio. Nesse sentido, alguns estudos relacionados à digestão anaeróbia de lodos primários, possibilitam a produção de efluentes com altas concentrações de ácidos graxos voláteis (AGV), através da imposição de condições que favoreçam a hidrólise e acidogênese do lodo.

Em ambiente anaeróbio, microrganismos podem realizar o processo da hidrólise e converter a matéria orgânica particulada em compostos dissolvidos de menor peso molecular. Ao final desse processo, proteínas são convertidas em

aminoácidos, carboidratos em açúcares solúveis e, lipídios são convertidos em ácidos graxos de cadeia longa. Em etapa posterior, pode ocorrer a acidogênese, em que produtos oriundos da hidrólise são absorvidos por microrganismos fermentativos e liberados sob a forma de ácidos graxos voláteis (AGV), álcoois, ácido láctico e compostos minerais (SPEECE, 1996).

Segundo HATZICONSTANTINO *et al.* (1996), a hidrólise de lodo primário em digestores hidrolíticos pode enriquecer o efluente com compostos orgânicos solúveis, podendo servir como valiosa fonte de carbono para a subsequente remoção de nutrientes. Esse ponto de vista é compartilhado por MOSER-ENGELER *et al.* (1999), os quais destacaram que os principais produtos solúveis deste processo são os ácidos voláteis de cadeia curta, com 2 a 5 átomos de carbono, representando 84% da DQO solúvel, e concluíram que a hidrólise de lodo primário pode melhorar a remoção de nutrientes, já que um substrato prontamente degradável poderá ser produzido na própria ETE.

Os ácidos graxos de cadeia curta, principalmente o acetato e o propionato, podem ser utilizados como fonte de carbono durante a desnitrificação e a remoção de fósforo. Sendo assim, em uma ETE, uma alternativa para a geração desses ácidos seria a implementação de um reator hidrolítico de lodo primário, subsequente ao decantador primário. Desta forma, torna-se possível a obtenção da fonte de carbono no próprio sistema de tratamento, além de se proporcionar a digestão prévia do lodo gerado no decantador primário.

Segundo MIRON *et al.* (2000), os principais componentes do lodo primário são carboidratos, lipídios e proteínas. Pesquisando o papel do tempo de detenção do lodo (TDL) na hidrólise e acidogênese do lodo primário, os autores concluíram que a hidrólise de carboidratos aumenta com o TDL e que a hidrólise de proteínas ocorre em condições desfavoráveis à metanogênese.

RUSTRIAN *et al.* (1999) utilizaram reator acidogênico de fluxo contínuo, inoculado com lodo proveniente de estação de tratamento com concentração de 5 g SSV L^{-1} , operado com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 12 h. Neste experimento, porém, a etapa da hidrólise não foi considerada, uma vez que os autores introduziram meio sintético para simular a fração prontamente degradável da água residuária. As concentrações de ácidos graxos voláteis ficaram em torno de $1.400 \text{ mg AGV L}^{-1}$, para concentrações de DQO afluente de aproximadamente 5 g L^{-1} . Em etapa seguinte, o efluente do reator acidogênico foi utilizado como fonte de carbono em processos biológicos para remoção de fósforo e nitrogênio, apresentando remoções da ordem de 85 e 75%, respectivamente.

BANERJEE *et al.* (1999), operando reatores de mistura completa, com TDH de 30 horas, avaliaram a produção de ácidos graxos voláteis a partir da acidogênese de lodo primário. Foram utilizados dois reatores, sendo um alimentado com lodo primário de estação de tratamento de efluente doméstico e outro reator alimentado com uma mistura (1:1) de lodo primário doméstico e água residuária de indústria alimentícia, rica em amido. As concentrações de sólidos totais do lodo doméstico e do lodo industrial foram de 35 – 40 g L⁻¹ e 70 – 100 g L⁻¹, respectivamente. No entanto, os autores reportam melhor desempenho e maior capacidade de sedimentação para sistemas diluídos (concentrações de sólidos voláteis menores que 10 g L⁻¹). Nesse sentido, as amostras foram diluídas (até que se atingissem concentrações de sólidos totais de 5 g L⁻¹), antes de serem submetidas à acidogênese. Para o lodo primário de estação de tratamento de efluentes doméstico, as produções de ácidos graxos voláteis (T = 22°C) ficaram em torno de 310 mg L⁻¹, sendo que para valores de temperatura maiores (30 e 35°C) as produções de AGV apresentaram decaimento significativo. Para o lodo primário de estação de tratamento de efluentes doméstico misturado com água residuária industrial, rica em amido, as produções de ácidos graxos voláteis (T = 22°C) ficaram em torno de 550 mg AGV L⁻¹, sendo que, para a temperatura de 30°C, a produção de AGV apresentou um acréscimo de aproximadamente 15% (625 mg AGV L⁻¹). No entanto, quando a temperatura foi elevada para 35°C, a produção de AGV apresentou um decréscimo, em relação à temperatura de 30°C, de aproximadamente 25% (480 mg AGV L⁻¹).

Em estudo similar, MAHARAJ & ELEFSINIOTIS (2001), operando reatores de mistura completa, com TDH variando entre 30, 48 e 60 h, avaliaram a produção de ácidos graxos voláteis a partir da acidogênese de lodo primário. Assim como no estudo realizado por BANERJEE *et al.* (1999), foram utilizados dois reatores, sendo um alimentado com lodo primário de estação de tratamento de efluente doméstico (reator 1) e outro reator alimentado com uma mistura (1:1) de lodo primário doméstico e água residuária de indústria alimentícia, rica em amido (reator 2). As concentrações de sólidos totais do lodo doméstico e da água residuária industrial foram de 27 – 82 g L⁻¹ e 56 – 127 g L⁻¹, respectivamente. No entanto, os autores também promoveram a diluição das amostras, antes de serem submetidas à acidogênese, até que se atingissem concentrações de sólidos totais de 5 g L⁻¹. Para os tempos de detenção de 30, 48 e 60 h (T = 25°C), as concentrações de AGV presentes no efluente e taxas de produção de AGV (gAGV/gSSV . d) estão apresentadas na Tabela 3.1. os autores ainda citam que, os ácidos graxos voláteis produzidos representaram, em média, 80% do total da concentração de DQO solúvel, sendo que, do total de AGV

produzido, os ácidos acético e propiônico foram os principais produtos obtidos, com participação aproximada de 65 e 25%, respectivamente.

Tabela 3.1 - Concentração de AGV e Taxa de produção de AGV (T_a) em função do TDH ($T = 25^\circ\text{C}$).

TDH (h)	AGV (mg/L)		T_a (g AGV/g SSV . d)	
	Reator 1	Reator 2	Reator 1	Reator 2
30	530	770	0,0306	0,0453
48	310	380	0,0137	0,0323
60	220	400	0,0119	0,0343

Fonte: Adaptado de MAHARAJ & ELEFSINIOTIS (2001).

As concentrações de DQO solúvel, na forma de ácidos graxos voláteis (AGV), expressas em percentual, indicam a extensão da acidogênese em um determinado sistema. Resultados referentes a estudos deste processo em reatores biológicos mostram que existem diferenças significativas entre a produção de AGV em reatores operados em bateladas seqüenciais e reatores de fluxo contínuo. Estudos realizados com reatores em bateladas seqüenciais apresentam, em media, 43% da DQO solúvel em forma de AGV, enquanto reatores operados em fluxo contínuo (mistura completa) apresentam valores entre 66 e 90% da DQO em forma de AGV (GUPTA *et al.*, 1985²; ELEFSINIOTIS, 1993³; EASTMAN & FERGUSON, 1981⁴, *apud* BARNEJEE *et al.*, 1999).

COELHO (2005), operando um reator hidrolítico de lodo primário, verificou que o tempo detenção do lodo (TDL) de 2 dias apresentou as melhores condições para hidrólise e acidogênese. Com este TDL, o efluente do reator hidrolítico apresentou a máxima fração de hidrólise e 80% da fração máxima obtida para acidogênese, sendo

² Gupta, A.K., Oldham, W.K., Coleman, P.F., 1985. The effects of temperature, pH and retention time on volatile fatty acid production from primary sludge. In: Harper, S. (Ed.), *Proceedings, New Directions and Research in Waste Treatment and Residual Management*. University of British Columbia, Vancouver, pp. 376–392.

³ ELEFSINIOTIS, P., 1993. Effect of operational and environmental parameters on the acid-phase anaerobic digestion of primary sludge. Ph.D. Thesis, University of British Columbia, Vancouver, B.C., Canada.

⁴ EASTMAN, J.A., FERGUSON, J.F., 1981. Solubilization of organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *J. Water Pollut. Control Fed.* 53, 352–366.

que em TDL superiores a 2 dias observou-se queda brusca na concentração de ácidos, em torno de 20%, enquanto a concentração de DQOf não sofreu alterações significativas. Foram obtidas concentrações da ordem de 1.000 mg AGV L⁻¹, sendo que os principais ácidos formados foram o acético e o propiônico (em torno de 55% e 25% do total produzido, respectivamente). Em etapa posterior, o efluente do reator hidrolítico de lodo primário foi utilizado como fonte de carbono para desnitrificação, na relação C/N igual a 3, em um reator em bateladas seqüenciais, alternando-se condições aeróbia, anaeróbia e anóxica. As eficiências de remoção de nitrogênio e fósforo foram da ordem de 70 e 30%, respectivamente. No entanto, a presença de altas concentrações de nitrogênio amoniacal (em torno de 300 mg L⁻¹) no efluente do reator hidrolítico comprometeu sua utilização direta como fonte de carbono, uma vez que, embora a desnitrificação fosse eficiente, o residual de nitrogênio amoniacal permanecia elevado.

O problema enfrentado por COELHO (2005) pode ser superado com a utilização de um processo anterior à aplicação do substrato aos processos de remoção biológica de nutrientes, que tenha como objetivo, a eliminação (ou atenuação) da presença de íons NH₄⁺ na solução que serviria como fonte de carbono.

3.2. REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO DE EFLUENTES DE PROCESSOS HIDROLÍTICOS APLICADOS A LODOS PROVENIENTES DE DECANTADORES PRIMÁRIOS UTILIZANDO TROCADORES IÔNICOS (ZEÓLITAS)

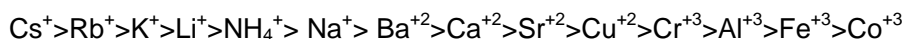
A utilização de processos físico-químicos pode promover a remoção de íons presentes em soluções aquosas, através de adsorção e troca iônica. Tal processo de remoção é efetuado por materiais (naturais ou sintéticos) que possuem grandes áreas superficiais e íons “presos” em seus interstícios que podem ser substituídos por outros íons, de acordo com uma ordem de seletividade. Alguns materiais que desempenham a função de remoção de íons através de processos físico-químicos podem, ainda, ser regenerados. O processo de regeneração destes materiais pode devolver a capacidade inicial de adsorção e troca iônica, ou grande parte desta capacidade, após uma situação de saturação dos mesmos.

Estudos demonstram que zeólitas podem substituir, de forma vantajosa, as resinas para troca catiônica. A zeólita natural é capaz de promover a troca iônica entre o íon amônio (NH₄⁺) e cátions biologicamente aceitáveis como sódio (Na⁺), cálcio (Ca⁺) ou hidrogênio (H⁺). Outra vantagem importante com relação à utilização de zeólitas

como trocadores iônicos é a possibilidade de regeneração que estes minerais apresentam.

Zeólitas são silicatos hidratados de alumínio e, cálcio ou sódio, e ocorrem em rochas amidalóides e basalto, sendo freqüentemente encontradas nas cavidades destas formações. Incluem minerais como: Natrolina, Analcina, Heulandita, entre outros. Zeólitas possuem composição similar à estrutura de minerais argilosos, sendo ambos silicatos de alumínio hidratados, diferindo, entretanto, em suas estruturas cristalinas. A estrutura das zeólitas consiste em tetraedros de alumínio e silício, simetricamente agrupados, resultando em uma estrutura tridimensionalmente estável, em forma de colméia, negativamente carregada. A carga negativa é neutralizada por íons positivos (cátions), que podem ser trocados por certos cátions em solução, como metais pesados e íons amônio (CURKOVIC *et al.*, 1997; REMINGTON & FRANCIS, 1952).

SARIOGLU (2005) cita que, para a heulandita (clinoptilolita), que é uma espécie de zeólita natural encontrada em algumas regiões da América do Sul, a ordem de seletividade dos cátions é a seguinte:



Como visto, um dos cátions que possuem alta seletividade é o íon amônio. Na literatura, alguns estudos apresentam resultados muito satisfatórios quanto à remoção de nitrogênio amoniacal através da utilização de zeólitas naturais.

ENGLERT & RUBIO (2005) realizaram estudo sobre a caracterização de zeólita natural, proveniente do Chile, e procederam à avaliação da utilização deste material em processos de troca iônica para remoção de nitrogênio amoniacal de soluções aquosas. Experimentos em bateladas foram conduzidos com soluções contendo concentrações de 100 mg NH_4^+ - N L⁻¹ e relação zeólita/solução de 0,25 g de zeólita para 100 mL de solução. Para avaliação do mineral como trocador catiônico, calculou-se a capacidade de remoção de nitrogênio amoniacal por unidade de massa de zeólita, q (mg NH_4^+ - N g⁻¹), e aplicaram-se modelos matemáticos (Langmuir e Freundlich) para descrever as curvas de equilíbrio (isotermas). A partir dos modelos apresentados, ENGLERT & RUBIO (2005) obtiveram valores de 12,3 mg NH_4^+ - N g⁻¹ para a capacidade de remoção de nitrogênio amoniacal por unidade de massa de zeólita.

SARIOGLU (2005) realizou experimentos em bateladas e em colunas com fluxo contínuo. Para os experimentos em bateladas, foram utilizadas soluções sintéticas de nitrogênio amoniacal, com concentrações variando de 8,8 a 885,0 mg NH_4^+ - N L⁻¹, e relação zeólita/solução de 1 g de zeólita (1-2 mm) para 100 mL de solução. Verificou-se que, após um tempo de contato de 20 minutos, a

eficiência na remoção não variou consideravelmente. Os valores de eficiência foram crescentes com a concentração de nitrogênio amoniacal até atingir um máximo, em torno de 85%, para concentrações de 40,3 mg NH₄⁺- N L⁻¹. No entanto, para concentrações maiores que este valor a eficiência de remoção decresceu. Quando aplicou modelos matemáticos (isotermas) para descrever a capacidade de remoção de nitrogênio amoniacal por unidade de massa de zeólita (q), SARIOGLU (2005) obteve valores da ordem de 26 mg NH₄⁺- N g⁻¹. Para o experimento realizado em coluna, foi utilizado efluente de estação de tratamento de esgoto, com concentrações de nitrogênio entre 5 e 12 mg NH₄⁺- N L⁻¹. Os melhores resultados, que compreenderam eficiências acima de 90%, foram obtidos com vazão que determinava tempo de detenção de 40 minutos e pH em torno de 4,0. A capacidade de adsorção para valores de pH em torno de 4,0 foi de 1,08 mg NH₄⁺- N g⁻¹, enquanto que, para pH de 6,0, a capacidade atingida foi de 0,87 mg NH₄⁺- N g⁻¹.

Estudos realizados com zeólitas, visando à remoção de nitrogênio amoniacal, demonstram que o processo de troca iônica sofre influência significativa do pH do meio. A Tabela 3.2 apresenta a relação entre as capacidades de remoção (q) e os valores de pH estudados.

Tabela 3.2 - Capacidades atingidas na remoção de NH₄⁺ utilizando-se zeólitas.

pH	q (mg NH ₄ ⁺ - N g ⁻¹)	
	ENGLERT & RUBIO (bateladas)	SARIOGLU (coluna)
4,0	10,6	1,08
6,0	11,5	0,87
7,5	NA	0,67
9,0	8,9	NA

De acordo com a reação de equilíbrio ácido-base de Bronsted-Lowry (RUSSEL, 1992), demonstrada pela equação (1), a remoção de nitrogênio amoniacal, através de troca iônica, deveria apresentar valores maiores para valores de pH mais baixos e vice-versa, se o mecanismo de troca iônica ocorresse somente por meios do íon amônio (NH₄⁺) (DEMIR *et al.*, 2002).



No entanto, a obtenção de valores menores, para capacidades de remoção de nitrogênio amoniacal em condições de pH baixo (menor que 4,0) pode decorrer da

competição, entre os íons H^+ e NH_4^+ , por sítios de adsorção na superfície da zeólita (INGLEZAKIS *et al.*, 2001). Em contrapartida, para valores de pH maiores que 9,0, os valores de concentração de NH_3 começam a se tornar significativos, reduzindo a presença da forma ionizada da amônia (NH_4^+) e, conseqüentemente, a capacidade de remoção do íon amônio (ENGLERT & RUBIO, 2005).

AIYUK *et al.* (2004) estudaram a aplicação de zeólita natural em dois sistemas distintos. Primeiramente, foram conduzidos experimentos em bateladas, utilizando-se o sobrenadante de uma etapa de tratamento primário químico (coagulação e floculação), ao qual foi adicionada a zeólita natural, em uma dosagem de 10 g L^{-1} , com tempo de contato de 2 horas. As eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal variaram entre $44 \pm 14\%$ e $56 \pm 7\%$. Para concentrações crescentes de nitrogênio amoniacal no efluente, foram observados decréscimos nas eficiências de remoção. Em etapa adicional, utilizou-se o efluente de um reator UASB e permitiu-se que este percolasse em uma coluna carregada com 1,2 kg de zeólita natural (1-2 mm), com vazão de $0,4 \text{ L h}^{-1}$ (TDH de 3,75 h). As eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal foram de 99% e, diferentemente dos experimentos em bateladas, não houve a necessidade de regeneração da zeólita durante o experimento.

KOON & KAUFMAN (1971) citam que o mecanismo de regeneração de zeólitas saturadas com íons amônio (NH_4^+) pode ser explicado pela seguinte equação:

$$\bar{X}_{NH_4^+} = \frac{a}{R + a} \quad (2)$$

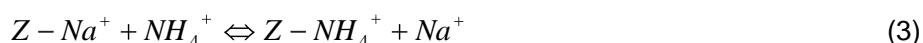
Em que:

$R \rightarrow [Na^+]/[NH_4^+]$ e corresponde ao coeficiente de seletividade;

$a \rightarrow$ coeficiente de seletividade.

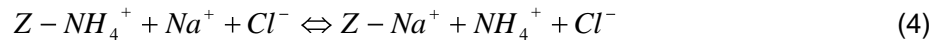
O decaimento do termo $\bar{X}_{NH_4^+}$, que representa a fração iônica do íon amônio na zeólita, significa que há o desprendimento dos íons NH_4^+ e, conseqüentemente, a regeneração da zeólita. Dois métodos podem ser utilizados para a regeneração. O primeiro envolve um aumento do termo $[Na^+]$, que representa a concentração do cátion original do mineral, e pode ser classificado como regeneração química. O segundo envolve um decréscimo do termo $[NH_4^+]$ e pode ser classificado como regeneração biológica, através da nitrificação (KOON & KAUFMAN, 1971).

JUNG *et al.* (2004) citam que, a reação de equilíbrio da troca entre o íon NH_4^+ , presente na solução, e o íon Na^+ preso à zeólita pode ser expressa pela seguinte relação estequiométrica:



Em que o termo Z representa a zeólita.

Uma vez saturada com íons NH_4^+ , a regeneração química da zeólita é possível através da utilização de uma solução de NaCl. Quando colocada em contato com a solução de NaCl, uma parte dos íons amônio da zeólita saturada serão desprendidos de acordo com a equação (4):



SARIOGLU (2005) realizou experimentos em fluxo contínuo e verificou que zeólitas saturadas com íons NH_4^+ podem ser regeneradas através da utilização de solução de NaCl (1M). A comparação entre as eficiências atingidas pelas colunas de zeólitas natural e regeneradas pôde ser realizada através das capacidades de adsorção atingidas, sendo que os valores das capacidades para as zeólitas naturais e para as zeólitas regeneradas foram de 1,08 e 0,73 mg $NH_4^+ - N g^{-1}$, respectivamente.

A regeneração química com sal de sódio pode representar custo adicional ao processo, uma vez envolve a utilização de solução de NaCl. Adicionalmente, o efluente de tal processo não se encaixa nos critérios de sustentabilidade descritos anteriormente, como o faz o processo de regeneração biológica. Através de processos nitrificantes pode-se estabelecer a regeneração do mineral, ao mesmo tempo em que se obtém efluente rico em compostos nitrogenados, que podem ser aproveitados, por exemplo, para correção de solos com deficiência deste nutriente.

AIYUK *et al.* (2004) estudaram a regeneração de zeólitas, utilizadas em bateladas para remoção de nitrogênio amoniacal, através de processo biológico (nitrificação). A zeólita saturada com íons NH_4^+ foi colocada em contato com lodo nitrificante com concentração de biomassa de 2,5 g SSV L^{-1} e submetida a agitação e aeração. As concentrações de NH_4^+ e NO_3^- foram monitoradas e a regeneração foi considerada completa quando a concentração de NH_4^+ permaneceu abaixo do limite de detecção. Para os experimentos em bateladas, enquanto a zeólita natural “virgem” atingiu eficiências médias de 58%, a zeólita regenerada atingiu 55% de eficiência na remoção de nitrogênio amoniacal.

Com relação às capacidades de adsorção apresentadas na literatura, nota-se uma diferença significativa entre os valores alcançados em experimentos em bateladas e os experimentos realizados em coluna. Quando se trata de experimentos em coluna, o fluxo não-ideal da mesma e alguns outros fatores de interferência podem produzir resultados errôneos, especialmente quando são utilizados trocadores iônicos inorgânicos, como as zeólitas. Estes fenômenos, juntamente com diferenças nos procedimentos experimentais, bem como diferenças nos termos utilizados para definir certos parâmetros obtidos, representam as maiores causas para que se tenha uma

pobre comparabilidade de dados obtidos por diferentes autores em experimentos relacionados à troca iônica em um determinado sistema (INGLEZAKIS, 2005).

Em seus estudos relacionados aos diferentes conceitos de capacidade em sistemas de troca iônica, utilizando-se zeólitas, INGLEZAKIS (2005) cita que, de acordo com recomendações de nomenclatura da IUPAC, podem-se classificar as capacidades para troca iônica em três grandes grupos:

- “Capacidade Teórica” (“*theoretical capacity*”): representa o número de grupos ionogênicos (cátions permutáveis) por uma quantidade específica do trocador iônico. Este tipo de capacidade é uma constante utilizada para a caracterização de trocadores iônicos;
- “Capacidade Prática” (“*practical capacity*”): representa a quantidade total de íons “capturados” por grama do trocador iônico sob uma condição específica. Nesse caso, INGLEZAKIS (2005) sugere a condição de saturação de equilíbrio e utiliza um termo específico para essa condição, denominado de “Nível Máximo de Troca Iônica” (“*maximum exchange level*” – MEL);
- “Capacidade até o ponto de ruptura” (“*breakthrough capacity*”): representa a capacidade utilizada em operações de sistemas de fluxo contínuo (colunas) e depende das condições operacionais impostas ao sistema. Com o intuito de facilitar a leitura da nomenclatura, este parâmetro será denominado de “Capacidade Limite” durante a explanação do trabalho.

O “Nível Máximo de Troca Iônica” (MEL) é o ponto correspondente à saturação do trocador iônico (limite superior da curva de equilíbrio) e representa uma propriedade característica de um sistema de troca iônica específico, sistema este composto de um material trocador e uma solução líquida contendo o íon a ser substituído, sob condições determinadas de temperatura e concentração. O “Nível Máximo de Troca Iônica” (MEL) pode ser obtido por experimentos realizados de forma repetitiva, utilizando-se os dados do equilíbrio (saturação), em forma de isotermas, e é expresso em termos da quantidade de íons permutáveis por unidade de massa do material trocador iônico ($\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N g}^{-1}$).

A “Capacidade Limite” (“*breakthrough capacity*”) depende da seleção arbitrária de um ponto limite na operação da coluna, ou seja, está relacionada com a concentração limite que se deseja obter no efluente da coluna. Em termos práticos, é apropriado interromper a operação da coluna quando se atingir concentrações efluentes entre 1 e 10% da concentração afluyente ao sistema (INGLEZAKIS, 2005). A Figura 3.1 ilustra um exemplo típico de uma curva de saturação para um sistema de troca iônica.

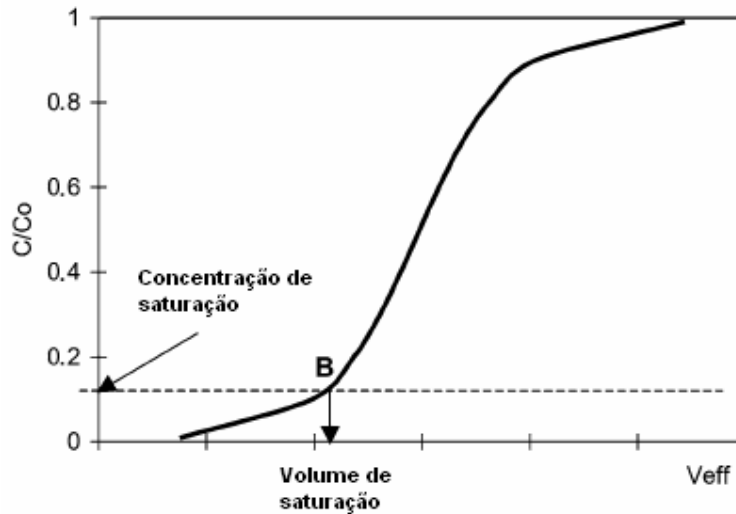


Figura 3.1 – Curva de saturação para colunas de troca iônica.

Fonte: Adaptado de INGLEZAKIS (2005).

Em experimentos envolvendo a utilização de colunas, é possível a ocorrência de uma não-idealidade no fluxo que atravessa o sistema, o que acarretaria na utilização incompleta da capacidade da coluna. Tais problemas reduzem a eficiência do processo e podem interferir na determinação da capacidade do sistema. Por esta razão, INGLEZAKIS (2005) sugere que a coluna para troca iônica seja suficientemente longa (maior que 20-30 cm, em comprimento) e que seja operada em condições de fluxo ascendente.

O fato de a capacidade limite estar relacionada às condições de operação impostas, de acordo com a concentração de NH_4^+ que se deseja obter no efluente da coluna, confere a este parâmetro uma característica muito útil durante a etapa preliminar de projeto e avaliação de unidades de troca iônica.

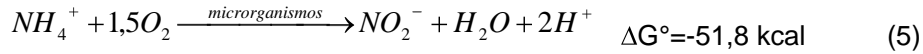
3.3. NITRIFICAÇÃO BIOLÓGICA

O processo de nitrificação corresponde à conversão biológica, por meio de bactérias autótrofas e heterótrofas, do nitrogênio amoniacal a nitrato (tendo o nitrito como produto intermediário), em presença de oxigênio dissolvido, ou seja, em ambiente aeróbio.

Segundo HENZE *et al.* (1997), efluentes provenientes de digestão anaeróbia geralmente possuem cerca de 99% do nitrogênio amonificado na forma de N-NH_4^+ , por apresentarem valores de pH próximo a 7,0 e, durante qualquer processo biológico de

tratamento de águas residuárias, até 30% do NTK (N-org e N-amon) é removido por síntese celular na assimilação (GARBOSSA, 2003).

Os principais agentes da nitrificação em sistemas naturais são as bactérias quimioautotróficas, que oxidam a amônia, seqüencialmente, a nitrito e nitrato de acordo com as seguintes reações:



O primeiro grupo de bactérias, representado principalmente por membros do gênero *Nitrosomonas*, oxida a amônia a nitrito, que é subsequentemente oxidado a nitrato por um segundo grupo de bactérias, usualmente representado por membros do gênero *Nitrobacter*. A energia liberada durante estas reações é utilizada na síntese de material celular a partir de fontes de carbono inorgânico, como dióxido de carbono, bicarbonato e carbonato. Apesar de os microrganismos citados serem os mais comumente encontrados em processos de nitrificação em tratamento de águas residuárias, outros gêneros de bactérias são capazes de obter energia a partir da oxidação de amônia e do nitrito (METCALF & EDDY, 2003).

Esses organismos são caracterizados por possuírem baixa taxa de crescimento celular, devido ao baixo rendimento energético obtido na oxidação de amônia a nitrito (HENZE *et al.*, 1997).

YOO *et al.* (1999) reportam que a forma não ionizada da amônia (N-NH₃) exerce um efeito inibidor no processo de nitrificação, tanto sobre as bactérias do gênero *Nitrosomonas*, como sobre as do gênero *Nitrobacter*. As bactérias desse último gênero são mais sensíveis, de forma que baixas concentrações de NH₃ (1,0 mg L⁻¹) são suficientes para inibir a formação de nitrato.

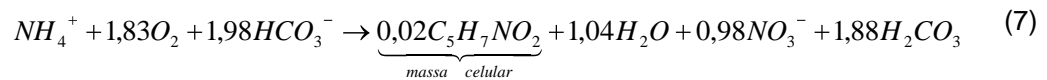
Além dos organismos nitrificantes autótrofos, alguns organismos heterótrofos são capazes de oxidar nitrogênio amoniacal. Ao contrário dos autótrofos, que efetuam as reações de oxidação em proporção com a produção celular, a maior parte dos produtos da nitrificação heterotrófica é formada durante a fase de crescimento estacionário (BARNES & BLISS, 1983).

RITTMAN *et al.* (1994) reportaram que, apesar de haver competição entre bactérias autótrofas e heterótrofas, também existem interações benéficas a ambas: as bactérias heterótrofas produzem compostos orgânicos que estimulam as autótrofas; biodegradam compostos orgânicos inibitórios para esses microrganismos; produzem polímeros extracelulares que melhoram a aderência de ambas no meio suporte

(essencial para boa retenção celular); já as bactérias autótrofas produzem e liberam produtos solúveis, que aumentam o fornecimento de substrato às heterótrofas.

A necessidade de oxigênio e a liberação de íons hidrogênio correspondem a dois importantes aspectos do processo de nitrificação. A liberação de íons hidrogênio durante a nitrificação consome alcalinidade do meio e, em meios com baixa capacidade de tamponamento, pode causar abaixamento do pH e perda de estabilidade do processo.

Como citado anteriormente, juntamente com a obtenção de energia, uma fração do íon amônio é assimilada para síntese, envolvendo a redução de dióxido de carbono como fonte de carbono e, como reportaram BARNES & BLISS (1983), a reação geral para oxidação e síntese celular das nitrificantes pode ser descrita pela equação (7), apresentada a seguir:



A equação (7) enfatiza três importantes fatores relacionados à nitrificação em tratamento de águas residuárias, dentre eles: (1) a baixa produção celular por unidade de amônia oxidada; (2) a demanda significativa por oxigênio; e (3) a alcalinidade necessária para neutralizar os íons hidrogênio produzidos.

De acordo com GRADY JR. & LIM (1980), dos 8,63 g HCO₃⁻/g N-NH₄⁺ consumidos, uma pequena parte será incorporada ao material celular, enquanto a maior parte é utilizada para neutralizar os íons de hidrogênio liberados durante a oxidação.

BARNES & BLISS (1983) citam que aproximadamente 7 g de alcalinidade é consumido para cada g N-NH₄⁺ oxidado.

Para que os sistemas biológicos de nitrificação operem satisfatoriamente, é necessário atender a alguns requisitos ambientais, relativos ao pH, à presença de OD, ao TRC (tempo de retenção celular), à temperatura, à concentração de N-amon e à relação C/N (carbono/nitrogênio) adequada (FORD *et al.* 1980, SURAMPALI *et al.* 1997).

A nitrificação é sensível a variações de pH, sendo que as taxas de oxidação diminuem significativamente para valores de pH abaixo de 6,8. Para valores de pH entre 5,8 e 6,0, as taxas podem ser reduzidas entre 10 e 20% da obtida em meios com valores de pH próximo a 7,0 (U.S.EPA, 1993). Taxas ótimas de nitrificação ocorrem em valores de pH entre 7,5 a 8,0 e usualmente são utilizadas faixas de pH entre 7,0 e 7,2 para se obter taxas adequadas de nitrificação (METCALF & EDDY, 2003).

Segundo HENZE *et al.* (1997), a faixa ótima de temperatura para crescimento de bactérias nitrificantes encontra-se entre 28 e 36°C. A influência da temperatura é similar em ambos os gêneros *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*.

ABREU (1994) cita que em sistemas exclusivamente nitrificantes, operados com baixa concentração de oxigênio dissolvido ($\sim 0,5 \text{ mg L}^{-1}$), ocorre acumulação de nitrito e aumenta a velocidade de crescimento das bactérias responsáveis pela nitrificação (gênero *Nitrosomonas*), indicando que as bactérias responsáveis pela nitratação (gênero *Nitrobacter*) são mais sensíveis às baixas concentrações de oxigênio dissolvido. Segundo SURAMPALLI *et al.* (1997)⁵, *apud* CALLADO & FORESTI (2000), a velocidade máxima de nitrificação ocorre em concentrações de OD maiores que 2 mg L^{-1} . Para concentrações de OD menores que $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, o oxigênio passa a ser limitante, diminuindo ou até interrompendo a nitrificação. No entanto, ao contrário do que ocorre com o nitrogênio, elevadas concentrações de OD não provocam inibição nas bactérias nitrificantes. Em estudos realizados com oxigênio puro, em concentrações de até 60 mg L^{-1} , não foram observados efeitos inibitórios nesses organismos (BARNES & BLISS, 1983).

Assim como baixas concentrações de nitrogênio inorgânico podem limitar o crescimento dos microrganismos nitrificantes, altas concentrações do próprio substrato podem afetar o crescimento, caso estes não estejam adaptados. Para o gênero *Nitrosomonas*, concentrações de NH_4^+ até 100 mg L^{-1} não são inibitórias. Porém, concentrações maiores, apesar de não interromperem o processo, provocam redução na taxa de oxidação, enquanto que concentrações de N-amon entre 8 e 16 mg L^{-1} aumentam o tempo para adaptação das bactérias do gênero *Nitrobacter*. Concentrações de N-amon encontradas em esgotos domésticos (abaixo de 100 mg L^{-1}), portanto, não provocam inibição do processo de nitrificação (BARNES & BLISS, 1983).

Segundo CALLADO & FORESTI (2001), com relação à disponibilidade de carbono orgânico, em baixa relação C/N, as bactérias heterótrofas, limitadas pelo carbono, deixam excesso de amônia disponível para a nitrificação. Em alta relação C/N, o processo de nitrificação é inibido, não ocorrendo a oxidação da amônia. Por isso, existe uma vantagem aparente em separar a nitrificação do processo de remoção de matéria orgânica.

⁵ SURAMPALLI, R. Y.; TYAGI, R. D.; SCHEIBLE, O. K.; HEIDMAN, J. A. (1997). Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. *Bioresource Technology*, v.61, p.151-7.

As bactérias nitrificantes apresentam crescimento lento (grande tempo de geração), pois o baixo rendimento energético das reações de oxidação resulta em baixo rendimento celular. Assim sendo, faz-se necessário que o tempo de retenção celular seja muito superior ao mínimo para garantir a permanência da biomassa no reator (VIEIRA, 2000).

Apesar de existirem estudos que utilizam modelos de ordem zero e de primeira ordem para as reações de nitrificação, os modelos tipo Monod são os mais utilizados para representar os efeitos da concentração de substrato no crescimento de bactérias nitrificantes (BARNES & BLISS, 1983). No entanto, diferentes autores (HENZE *et al.*, 1997; VIEIRA, 2000; CALLADO & FORESTI, 2001) encontraram diferentes valores para os parâmetros cinéticos, o que dificulta a aplicação de modelos conceituais no projeto de reatores nitrificantes.

3.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, está apresentada uma síntese da revisão bibliográfica, com o objetivo de resumir e contextualizar os dados expostos na mesma.

A base deste trabalho de pesquisa é a proposta de se produzir uma fonte de carbono para processos biológicos de remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) de águas residuárias. No entanto, para que seja possível a assimilação de tal fonte de carbono pelos microrganismos que atuam nestes processos, é necessário que o material orgânico esteja em uma forma solúvel, ou seja, prontamente degradável.

FORESTI *et al.* (2006) citam que, em torno de 40 – 50% da fração orgânica presente no esgoto bruto está na forma particulada, e, portanto, pode ser separada, por sedimentação, através da utilização de decantadores primários. A presença de um decantador primário pode, portanto, produzir lodo concentrado em proteínas, carboidratos e lipídios.

Através de digestão hidrolítica (e acidogênica) de lodo primário em reatores em bateladas, ou em fluxo contínuo, pode-se converter a matéria orgânica particulada em compostos solúveis, tais como ácidos graxos voláteis (AGV), álcoois, ácido lático e compostos minerais, que poderiam servir como doadores de elétrons para os microrganismos envolvidos nos processos de remoção biológica de nutrientes.

Os digestores hidrolíticos de lodo (DHL) devem ser operados com tempos de detenção hidráulica (TDH) relativamente curtos, usualmente de 30 a 48 h, para que não sejam criadas condições favoráveis ao crescimento de microrganismos metanogênicos. A presença destes microrganismos acarretaria no consumo de grande parte da matéria orgânica solúvel produzida, principalmente os ácidos graxos voláteis.

Estudos mostram a possibilidade da obtenção de altas concentrações de AGV, conforme apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Produções atingidas através da digestão hidrolítica e acidogênica de lodo primário.

Autor	Reator	TDH (h)	T (°C)	AGV (mg/L)
RUSTRIAN <i>et al.</i> (1999)	Fluxo contínuo	12	35	1.4000 mg AGV L ⁻¹
BANERJEE <i>et al.</i> (1999)	Fluxo contínuo	30	30	625 mg AGV L ⁻¹
MAHARAJ & ELEFSINIOTIS (2001)	Fluxo contínuo	30	25	770 mg AGV L ⁻¹
		48	25	380 mg AGV L ⁻¹
		60	25	400 mg AGV L ⁻¹
COELHO (2005)	Batelada	48	-	1.000 mg AGV L ⁻¹

COELHO (2005) utilizou o efluente do digestor hidrolítico de lodo primário para alcançar a remoção biológica de nutrientes (nitrogênio e fósforo) com uma relação C/N igual a 3. No entanto, devido às altas concentrações de sólidos presentes no lodo utilizado (21 g SSV L⁻¹), o efluente do digestor apresentou altas concentrações de NH₄⁺, o que inviabilizaria sua utilização como fonte de carbono para a desnitrificação.

Uma alternativa para viabilizar a utilização do efluente do DHL seria promover a remoção do íon amônio em etapa anterior à desnitrificação por um processo físico-químico, tal como a troca iônica.

Zeólitas, minerais encontrados em certa abundância na natureza, possuem alta capacidade de troca catiônica, com alta seletividade pelo cátion NH₄⁺, e podem promover a remoção do íon amônio através de processo físico-químico. Portanto, a utilização desse mineral para a remoção de NH₄⁺ presente no efluente do DHL permite que o mesmo possa funcionar, efetivamente, como fonte de carbono nos processos de remoção biológica de nitrogênio e fósforo.

Estudos realizados com zeólitas demonstram que é possível a obtenção de capacidades de remoção de íon amônio por massa de zeólita da ordem de 10-20 mg NH₄⁺ - N g⁻¹, em experimentos realizados em bateladas com tempos de contato relativamente curtos. SARIOGLU (2005) cita que após 20 minutos de contato entre a solução e o mineral, a eficiência de remoção não se altera de modo significativo.

Porém, os dados referentes a experimentos em bateladas refletem uma capacidade máxima de troca iônica e não representam um parâmetro interessante para projetos de unidades que visem a real aplicação do processo.

Os experimentos em coluna, de fluxo contínuo, apresentam-se como métodos mais plausíveis em relação à aplicação prática de um processo de troca catiônica, utilizando-se zeólitas. As capacidades obtidas em estudos com colunas são relativamente menores do que as obtidas em estudos em bateladas, entretanto representam dados mais úteis referentes à efetiva utilização do mineral na remoção do íon amônio.

SARIOGLU (2005) atingiu capacidades de remoção de NH_4^+ , da ordem de $1 \text{ mg NH}_4^+ - \text{N g}^{-1}$, operando colunas com vazões variando entre 30 e 240 mL h^{-1} . As capacidades obtidas em experimentos com colunas representam “*capacidades limite*”, às quais estão intrinsecamente associadas, características referentes às condições de operação das mesmas. Nesse sentido, quanto maiores às restrições em relação à presença de NH_4^+ no efluente da coluna, mais cedo deve-se interromper a operação da mesma, refletindo assim em menores “*capacidades limites*” e vice-versa.

Além de apresentar alta seletividade pelo íon amônio, as zeólitas podem ser regeneradas através de processos químicos, que promovem o aumento da presença do cátion original (geralmente Na^+) nos interstícios do mineral, ou ainda através de processos biológicos, nos quais objetiva-se a redução da presença do íon amônio adsorvido.

Conforme verificado por AIYUK *et al.* (2004), as zeólitas saturadas podem ser regeneradas através de processo biológico. Sendo assim, torna-se possível a recuperação de grande parte da capacidade de troca iônica deste mineral com o auxílio de microrganismos nitrificantes. Tais microrganismos, quando submetidos ao contato com a zeólita saturada, sob condições ambientais favoráveis, são capazes de promover a oxidação do íon amônio (adsorvido no mineral) a compostos nitrogenados, como NO_2^- e, principalmente, NO_3^- . Nesse sentido, o processo de regeneração biológica, além de promover o reuso do mineral pode gerar como produto final, solução concentrada, rica em compostos nitrogenados, que pode funcionar como fonte de nutrientes para culturas carentes em nitrogênio.

Vale ressaltar que a viabilidade da utilização da zeólita, nesta pesquisa, está diretamente relacionada ao fato de que as cargas (e não concentração) de íon amônio do efluente do DHL são significativamente menores, se comparadas às cargas de íon amônio do esgoto sanitário bruto. Isso se dá devido à alta relação $\text{DQO}_f / \text{NH}_4^+$ do efluente do DHL, que permite que apenas uma pequena quantidade deste efluente seja adicionada à água residuária para atuar como doador de elétrons nos processos de remoção biológica de nutrientes. Portanto, o objetivo deste trabalho não é o de estudar a aplicação de zeólitas para a remoção do nitrogênio amoniacal presente em esgotos domésticos, mas o de proporcionar a avaliação de uma tecnologia

sustentável, possibilitando a produção de uma fonte endógena de carbono para os processos de remoção biológica de nitrogênio e fósforo.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Esta pesquisa compreende estudos sobre hidrólise de lodo primário de ETE com vistas à produção de ácidos graxos voláteis (AGV) e, a avaliação do processo de remoção de nitrogênio amoniacal presente no efluente do reator hidrolítico de lodo, através de troca iônica realizada por zeólitas. Complementarmente, avaliar-se-á a possibilidade da regeneração de zeólitas, por processo biológico, realizada por microrganismos nitrificantes, bem como a eficiência da reutilização do material trocador catiônico no processo de remoção de nitrogênio amoniacal.

Este trabalho foi desenvolvido em quatro etapas, de forma a avaliar os seguintes aspectos:

1. hidrólise de lodo primário;
2. remoção de nitrogênio amoniacal do efluente de reator hidrolítico;
3. regeneração da coluna de zeólitas;
4. reutilização de zeólita regenerada.

4.1. HIDRÓLISE E ACIDOGÊNESE DO LODO PRIMÁRIO

O estudo de hidrólise de lodo teve, por objetivo principal, o estabelecimento de condições operacionais para a produção de AGV a partir do lodo gerado em decantadores primários de ETEs. Tais compostos podem ser de importante valia, tendo em vista sua utilização como fonte de carbono para os processos biológicos de remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) de águas residuárias.

O lodo primário utilizado durante esta etapa da pesquisa foi coletado nos decantadores primários da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) da cidade de Franca – SP e devidamente armazenado em câmara fria à temperatura de, aproximadamente, 4°C.

Primeiramente, foram realizados estudos relacionados ao tempo de detenção que possibilitava a obtenção da maior concentração de ácidos orgânicos (AGV) e DQO_f.

Nesta etapa, foram realizados dois ensaios em bateladas, ambos com duração de quatro dias.

Para a realização dos ensaios, foi utilizado um reator confeccionado em acrílico, com volume útil de 6 litros, conforme apresentado na Figura 4.1. O lodo era mantido sob agitação constante de 300 rpm e temperatura ambiente. As amostras eram retiradas em intervalo de 24h e centrifugadas para a realização das determinações analíticas do sobrenadante.

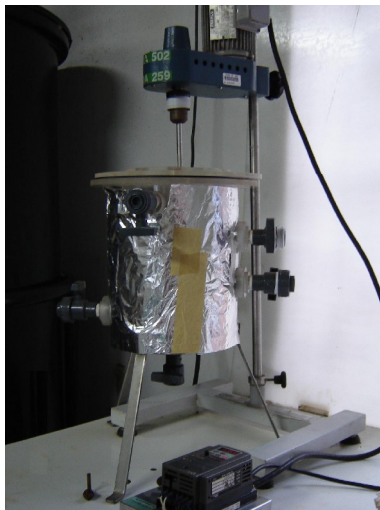


Figura 4.1 – Foto ilustrativa do digestor hidrolítico de lodo (DHL) utilizado na pesquisa.

As amostras eram analisadas em termos de alcalinidade, DQO, nitrogênio (amoniacal e total), ácidos graxos voláteis (AGV) e sólidos. Ao final de cada ensaio, o desempenho do sistema foi avaliado pelas taxas de hidrólise (T_h) e acidogênese (T_a), que podem ser definidas de acordo com as equações (8) e (9):

$$T_h = \frac{(S_{vn} - S_{vi})}{X_{vi} * \Delta T} \quad (8)$$

$$T_a = \frac{(AGV_{vn} - AGV_{vi})}{X_{vi} * \Delta T} \quad (9)$$

Em que:

T_h → Taxa de hidrólise (gDQO_f/gSSV_i . d);

T_a → Taxa de acidogênese (gAGV/gSSV_i . d);

S_{vn} → DQO filtrada ao final do tempo de ciclo de “n” dias (g/L);

S_{vi} → DQO filtrada no momento da alimentação (g/L);

X_{vi} → Concentração de sólidos suspensos voláteis no início da batelada (gSSV/L);

ΔT → Intervalo de tempo referente ao tempo de reação no momento da coleta, ou seja, $T_n - T_{n-1} \rightarrow 1$ (d);

AGV_n → Concentração de ácidos voláteis ao final do tempo de ciclo de “n” dias (g/L);

AGV_i → Concentração de ácidos voláteis no momento da alimentação (g/L).

Com base na observação do desempenho relacionado à hidrólise e acidogênese, realizada nesta etapa, pôde-se controlar a digestão do lodo primário de forma a se obter efluentes do reator hidrolítico com as concentrações mais elevadas,

em termos de DQO_f e ácidos graxos voláteis (AGV). Em etapa posterior, tendo conhecido as melhores condições de operação do reator hidrolítico (tempo de detenção do lodo), foi possível produzir, efetivamente, o efluente que seria utilizado para os experimentos envolvendo a remoção de nitrogênio amoniacal do mesmo com o uso de trocadores catiônicos (zeólitas).

4.2. REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO DO EFLUENTE DO DHL UTILIZANDO TROCADORES IÔNICOS (ZEÓLITAS)

Esta etapa do estudo teve como objetivo a remoção do nitrogênio amoniacal presente, em altas concentrações, no efluente do DHL. O processo de remoção do íon amônio (NH₄⁺) foi efetuado através do uso de zeólitas, que promoviam a adsorção do íon de forma a possibilitar a efetiva utilização do efluente do DHL como fonte de carbono prontamente degradável.

As zeólitas naturais utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela Celta Brasil, que comercializa estes minerais originários do Chile, explorados pela Mineradora Formas.

A composição química estimada e as características físicas aproximadas estão demonstradas no Quadro 4.1. A Figura 4.2 ilustra uma amostra da zeólita utilizada na pesquisa.

Quadro 4.1 - (a) Composição química estimada; (b) Características físicas aproximadas.

(a) Composição química	
SiO ₂	63,00
TiO ₂	0,45
Al ₂ O ₃	11,57
Fe ₂ O ₃	1,87
FeO	0,81
MgO	0,92
CaO	5,78
Na ₂ O	2,39
K ₂ O	1,49
P ₂ O ₅	0,09
H ₂ O	3,44

(b) Características físicas	
Ponto de fusão	1.300°C
Peso específico	2,10 g. cm ⁻³
Densidade aparente	0,98 g. cm ⁻³
pH	7,6
Capacidade de troca iônica	1,57 meq. g ⁻¹ 15 mg – NH ₄ ⁺ . g ⁻¹
Cor	Verde pistache
Granulometria	0,3 – 0,8 mm

Fonte: Catálogo Técnico – Celta Brasil.



Figura 4.2 - Foto ilustrativa de amostra da zeólita utilizada na pesquisa.

As amostras eram lavadas com água destilada e, posteriormente, secadas por 24 h a 104°C, em estufa, antes de serem utilizadas. Como os experimentos tinham como objetivo o estudo da remoção do íon amônio (NH_4^+) utilizando-se zeólita natural, nenhum tipo de pré-condicionamento foi realizado com essas amostras.

Em uma primeira etapa do estudo realizado com zeólitas, objetivou-se a obtenção de dados sobre a remoção do íon amônio (NH_4^+), presente no efluente do DHL. Nesse sentido, os experimentos com zeólitas foram realizados com efluente do reator hidrolítico de lodo primário através de ensaios em batelada e em coluna (fluxo contínuo). Em etapa posterior, as zeólitas utilizadas, tanto nos ensaios em batelada como em coluna, foram submetidas ao processo de regeneração biológica (nitrificação), com o intuito de se avaliar a possível reutilização das amostras.

4.2.1 Remoção de íon amônio (NH_4^+) do efluente do DHL.

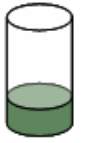

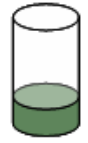

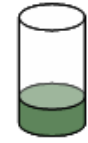
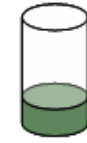



4.2.1.1 Experimentos em bateladas

Nos experimentos em bateladas, procurou-se avaliar as condições de aplicação das zeólitas, em termos de tempo de contato, concentração do íon amônio (NH_4^+) na solução e relação zeólita/solução. Para tanto, foram conduzidos ensaios em frascos Duran, com capacidade para 1 L, mantidos sob agitação a 150 rpm e temperatura de 25°C. Essas condições foram mantidas constantes ao longo dos ensaios realizados. Em cada frasco, eram colocados 150 mL do efluente do reator hidrolítico (DHL) e uma quantidade determinada de zeólita, de acordo com o plano apresentado no Quadro 4.2. O tempo de contato variou entre 30 e 180 minutos; a

concentração de íon amônio na solução variou entre 90 e 500 mg NH₄⁺ - N L⁻¹; e a relação zeólita/solução variou entre 1 e 3 g/100 mL.

Pelo fato de a literatura apontar uma maior eficiência na troca iônica do íon amônio para concentrações abaixo de 100 mg NH₄⁺ - N L⁻¹ (SARIOGLU, 2005; ROŽIC *et al.*, 2000), foi verificada a saturação da zeólita para três condições do efluente do DHL: com diluição de 25% (1:4); diluição de 50% (1:2); e sem diluição (100%). As relações zeólita/solução foram estudadas variando-se as concentrações de zeólitas em 1 g/100 mL, 2 g/100 mL e 3 g/100 mL, sendo que, na literatura consultada, os valores mais usualmente encontrados eram de 1 g/100 mL (SARIOGLU, 2005; AIYUK *et al.*, 2004; ROŽIC *et al.*, 2000). A Tabela 4.2 ilustra uma representação esquemática dos experimentos em bateladas.

Quadro 4.2 - Representação esquemática dos experimentos em bateladas.

SOLUÇÃO	150 mL efluente DHL Diluição 25% (1:4)			150 mL efluente DHL Diluição 50% (1:2)			150 mL efluente DHL Sem Diluição (100%)		
FRASCOS									
ZEÓLITA	1,5 g (1g/100mL)	3,0 g (2g/100mL)	4,5 g (3g/100mL)	1,5 g (1g/100mL)	3,0 g (2g/100mL)	4,5 g (3g/100mL)	1,5 g (1g/100mL)	3,0 g (2g/100mL)	4,5 g (3g/100mL)

Para cada condição apresentada no Quadro 4.2, foram preparados 4 frascos, que foram retirados da agitação em intervalos de 30, 60, 120 e 180 minutos. As concentrações de nitrogênio amoniacal, das soluções dos frascos retirados, foram medidas e comparadas com a concentração do íon amônio presente no efluente do DHL (T₀). Adicionalmente, para cada condição, havia um frasco considerado como controle, em que apenas era colocada a solução e nenhuma quantidade de zeólita, para a certificação de que a remoção do íon amônio, contido na solução, era exclusivamente devida à zeólita.

O desempenho relacionado à remoção do íon amônio pela zeólita pode ser representado pela quantidade do íon amônio removido por unidade de massa de zeólita (q), expresso pela equação (10), apresentada a seguir.

$$q = \frac{(C_0 - C_f) * V}{m} \quad (10)$$

Em que:

q → íon amônio removido pro unidade de massa de zeólita (mg NH₄⁺ - N g⁻¹);

C_0 → Concentração inicial do íon amônio (mg NH₄⁺ - N L⁻¹);

C_f → Concentração final do íon amônio ($\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N L}^{-1}$);
 V → Volume do reator em batelada (L);
 m → massa de zeólita (g).

As capacidades de remoção do íon amônio, presente no efluente do DHL, por zeólitas, foram estudadas através de curvas isotermas. Os modelos de Langmuir e Freundlich, demonstrados nas equações (11) e (12), respectivamente, foram utilizados para descrever a curva de equilíbrio obtida (isoterma). Os parâmetros q_{max} ($\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N g}^{-1}$) e K ($\text{L mg}^{-1} \text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$), da equação (11), representam a capacidade atingida em altas concentrações e a constante de equilíbrio, respectivamente (PERRY & GREEN, 1999). Os parâmetros K_f ($\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N g}^{-1} (\text{L mg}^{-1} \text{NH}_4^+ \cdot \text{N})^{1/n}$) e $1/n$ (adimensional), da equação (12), representam o fator de capacidade e o parâmetro de intensidade de Freundlich, respectivamente (WEBER, 1972).

$$q_e = \frac{q_{max} * K * C_f}{1 + K * C_f} \quad (11)$$

$$q_e = K_f * C_f^{1/n} \quad (12)$$

O ajuste dos dados experimentais foi realizado através da linearização das equações de Langmuir (11) e Freundlich (12), tendo-se como resultado as equações (13) e (14), respectivamente (ENGLERT & RUBIO, 2005).

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{K * q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} * C_f \quad (13)$$

$$\log(q) = \log(K_f) + \frac{1}{n} * \log(C_f) \quad (14)$$

Ao final dos experimentos em bateladas, a zeólita utilizada foi submetida à regeneração através de processo biológico (nitrificação). A zeólita regenerada foi então reutilizada em um novo experimento, sob as mesmas condições, e novas curvas isotermas foram determinadas. As curvas isotermas, bem como as capacidades de remoção do íon amônio, para as amostras “virgens” e para as amostras regeneradas, foram comparadas com o objetivo de se avaliar a possibilidade e a viabilidade da reutilização das mesmas.

4.2.1.2 Experimento em coluna

Os ensaios em fluxo contínuo foram conduzidos em uma coluna cilíndrica confeccionada em acrílico com 4,5 cm de diâmetro, 50 cm de altura e aproximadamente 0,6 L de volume, conforme representado na Figura 4.3. Foi utilizada uma bomba peristáltica, da marca Watson-Marlow, para permitir que o efluente do DHL percorresse a coluna de forma ascendente com uma vazão média de 200 ml h^{-1} , correspondendo a um tempo de detenção médio de 0,5 h, uma vez que apenas parte da coluna (aproximadamente 0,2 L) foi preenchida com aproximadamente 60 g de zeólita natural. Adicionalmente, foram introduzidos cerca de 40 mL de brita na entrada da coluna para promover a devida dispersão do efluente do DHL. As amostras do efluente da coluna foram retiradas em intervalos de 2 horas até que a zeólita no interior da mesma atingisse a saturação, ou seja, até que a concentração de NH_4^+ no efluente da coluna fosse igual à concentração afluente ($C/C_0=1$).

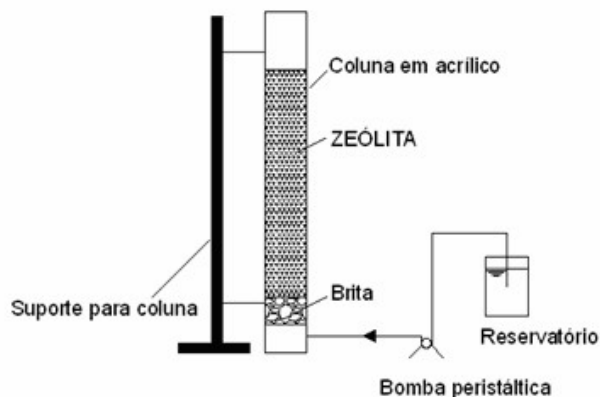


Figura 4.3 - Representação esquemática e foto ilustrativa da instalação da coluna de zeólita.

Para a determinação da capacidade de carga da coluna, utilizou-se a “*Capacidade Limite*” através da curva de saturação da coluna. A curva de saturação foi obtida a partir de amostras retiradas, no efluente da coluna, em intervalos de 2 (duas) horas e analisadas com relação à concentração de NH_4^+ . A partir da curva obtida, foi possível a determinação da “*Capacidade Limite*” da coluna através do estabelecimento da condição de interrupção da operação da coluna. O ponto limite para a operação da

coluna foi estabelecido com base nas condições e padrões de lançamento de efluentes, de acordo com a Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, que determina que a concentração máxima de nitrogênio amoniacal total, para lançamento em corpos hídricos receptores, deve ser de 20 mg N L⁻¹ (BRASIL, 2005).

A determinação do ponto limite de operação da coluna exigiu a elaboração de uma situação hipotética em que se utilizaria o efluente da coluna (fonte de carbono prontamente degradável) em um processo biológico para a remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo). Para tanto, utilizaram-se as informações contidas no trabalho de COELHO (2005), que estudou a remoção de nutrientes em um reator operado em bateladas seqüenciais, alimentado com o efluente de DHL, porém sem a devida remoção de NH₄⁺ do mesmo. No caso de COELHO (2005), observa-se que o efluente do DHL, quando adicionado no reator em batelada, sofria uma diluição de aproximadamente 20%, devida à alta relação C/N presente no efluente do DHL (altas concentrações de AGV). Portanto, para o estabelecimento do ponto limite de operação da coluna, foi considerado que o efluente da mesma sofreria uma diluição de tal ordem antes de ser despejado em um corpo hídrico receptor.

Vale lembrar que o procedimento descrito acima é baseado em uma situação hipotética, adotada para permitir que a “Capacidade Limite” da coluna representasse uma situação mais próxima da operação real. Embora esta pesquisa não tenha envolvido uma etapa destinada à utilização do efluente da coluna para a remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo), a eficácia do processo de desnitrificação, quando se utiliza fonte de carbono semelhante à obtida em reatores hidrolíticos, encontra-se amplamente comprovada (COELHO, 2005; RUSTRIAN *et al.*, 1999; ARAVINTHAN *et al.*, 2001).

Tomando-se como base a “diluição” observada no estudo de COELHO (2005) e visando o cálculo da “Capacidade Limite”, assumiu-se que a operação da coluna deveria ser interrompida quando a concentração de NH₄⁺ em seu efluente atingisse valores próximos a 100 mg NH₄⁺- N L⁻¹. Este valor corresponde à concentração máxima exigida pela Resolução nº. 357 do CONAMA (20 mg N L⁻¹) submetida à “diluição” hipotética discutida anteriormente.

Para a determinação da “Capacidade Limite”, foi utilizada a Equação (15).

$$CL = \frac{V_{ef,L} * C_0 - \int_{V_{ef,o}}^{V_{ef,L}} c(v_{ef}) \partial V_{ef}}{\rho_z * V_0} \quad (15)$$

Em que,

CL → “Capacidade Limite” ($\text{mg NH}_4^+ - \text{N g}^{-1}$);

$V_{ef,L}$ → Volume percorrido pela coluna até a condição de interrupção (L) – “Volume de Saturação”;

$V_{ef,0}$ → Volume percorrido pela coluna até a primeira detecção de NH_4^+ no efluente (L);

C_0 → Concentração afluente de NH_4^+ ($\text{mg NH}_4^+ - \text{N L}^{-1}$);

ρ_z → Densidade aparente da zeólita (g L^{-1});

V_0 → Volume de zeólita contido na coluna (L);

$\int_{V_{ef,0}}^{V_{ef,L}} C(v_{ef}) \partial v_{ef}$ → Representa a quantidade, em $\text{mg NH}_4^+ - \text{N}$, que a coluna não foi

capaz de remover até a condição de interrupção e tem valor numérico correspondente à área abaixo da curva de saturação.

A Figura 4.4 ilustra o comportamento da curva de saturação e apresenta, no gráfico, os parâmetros citados para melhor compreensão da Equação (15).

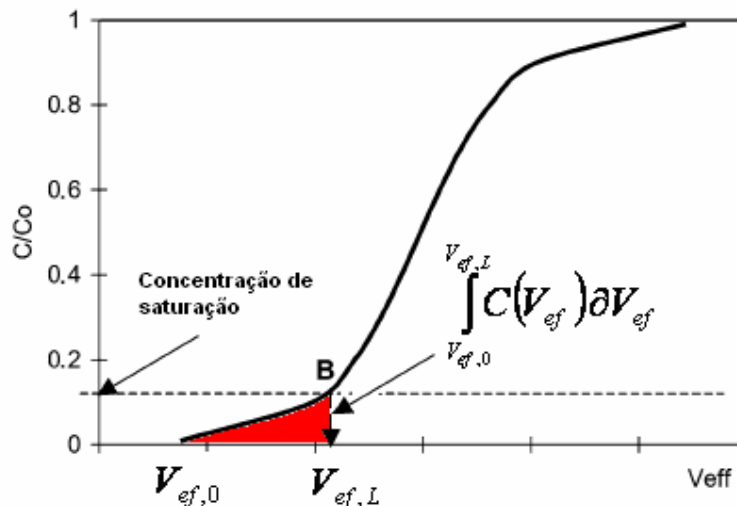


Figura 4.4 - Curva de saturação apresentando os parâmetros citados para cálculo da “Capacidade Limite”.

Fonte: Adaptado de INGLEZAKIS (2005).

Os dados referentes às concentrações efluentes da coluna, em termos de $\text{mg NH}_4^+ - \text{N L}^{-1}$, foram analisados e, a “Capacidade Limite” da coluna foi calculada para uma concentração de saturação com valor igual a $100 \text{ mg NH}_4^+ - \text{N L}^{-1}$.

A coluna foi operada até sua completa saturação, ou seja, até que a concentração de NH_4^+ no efluente da mesma fosse igual à concentração afluente

($C/C_0=1$). Ao final da operação da coluna, a zeólita utilizada foi submetida à regeneração através de processo biológico (nitrificação). A zeólita regenerada foi então reutilizada em uma nova coluna de troca iônica e uma nova curva de saturação foi determinada. As curvas de saturação, bem como as “*Capacidades Limites*” para as amostras novas e para as amostras regeneradas, foram comparadas, com o objetivo de se avaliar a possibilidade e a viabilidade da reutilização das mesmas.

4.2.2 Regeneração do trocador catiônico e recuperação de parcela do nitrogênio presente no efluente do DHL

O experimento relacionado à regeneração da zeólita saturada envolve processo biológico, em que microrganismos nitrificantes promovem a conversão do íon amônio, adsorvido no mineral, a compostos oxidados de nitrogênio (principalmente nitrato).

Para o processo de regeneração da zeólita, foi utilizado lodo nitrificante proveniente da linha de recirculação do sistema de lodos ativados da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da cidade de Franca – SP, que apresentava concentração de sólidos suspensos voláteis de aproximadamente $2,13 \pm 0,1$ g SSV L⁻¹.

Inicialmente, procedeu-se a uma análise do lodo nitrificante para se avaliar sua real capacidade de oxidação do íon amônio e conseqüente conversão a nitrito e nitrato, principalmente. Para tanto, foi utilizado um reator em batelada, confeccionado em acrílico, com volume útil de 6 litros, em que foram colocados 2 L de água, 2 L de lodo nitrificante e 150 mg de NH₄Cl (fonte de NH₄⁺), aproximadamente. A solução foi mantida sob aeração, com valores de concentração de OD no reator, próximos a 4,0 mg L⁻¹, agitação de 300 rpm e temperatura ambiente de $25 \pm 5^\circ\text{C}$. Foi realizado o acompanhamento das concentrações de NH₄⁺, NO₂⁻ e NO₃⁻, até que a concentração de NH₄⁺ ficasse abaixo do limite de detecção ou se mantivesse estável, indicando o fim do processo de nitrificação. Após o fim do processo, a solução (lodo+água) foi descartada.

Após uma primeira análise com relação à capacidade nitrificante do lodo, foi possível dar seqüência ao experimento e avaliar, efetivamente, o processo de regeneração biológica da zeólita utilizada anteriormente nos experimentos em batelada e em coluna.

Para o processo de regeneração biológica da zeólita, utilizou-se o mesmo reator em batelada descrito anteriormente, em que foram colocados 2 L de água, 2 L de lodo nitrificante e aproximadamente 130 g da zeólita utilizada nos experimentos em

batelada e em coluna, saturada com íon amônio (NH_4^+). A solução foi mantida sob aeração, com valores de concentração de OD próximos de $4,0 \text{ mg L}^{-1}$, agitação de 300 rpm e temperatura ambiente de $26 \pm 6^\circ\text{C}$. Foi realizado o acompanhamento da alcalinidade do sistema e das concentrações de NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^- , até que a concentração de NH_4^+ ficasse abaixo do limite de detecção ou se mantivesse estável, indicando o fim do processo de regeneração da zeólita presente no reator.

Após a etapa de regeneração da zeólita, as amostras regeneradas foram submetidas aos mesmos ensaios aos quais foram submetidas as amostras “virgens”, ou seja, experimentos em bateladas e em coluna. Foram obtidos os parâmetros dos modelos matemáticos utilizados para análise dos ensaios em batelada (Freundlich e Langmuir) e a “*Capacidade Limite*”, obtida da curva de saturação para o ensaio em coluna, a fim de se comparar os desempenhos das amostras de zeólita virgem e regenerada.

4.3. DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

Os parâmetros analisados na pesquisa, bem como os métodos utilizados para suas determinações, são apresentados de forma resumida no Quadro 4.3. A seguir, os métodos de determinação são descritos de forma mais detalhada.

4.3.1 Parâmetros físico-químicos

As concentrações de nitrogênio amoniacal (N- NH_4^+), nitrato (N- NO_3^-), nitrito (N- NO_2^-), sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), DQO total e filtrada e alcalinidade total foram determinadas de acordo com os métodos descritos em APHA (1998).

4.3.2 Composição dos AGV

A quantificação dos ácidos graxos voláteis (AGV) foi realizada pelo método de cromatografia gasosa utilizando-se cromatógrafo HP6890/FID (ionização de chama) e coluna HP INNOWAX – 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . Os limites inferiores para detecção do cromatógrafo foram de:

- Ácido Acético: 3,15 mg/L;
- Ácido Propiônico: 3,20 mg/L;
- Ácido Isobutírico: 2,00 mg/L;
- Ácido Butírico: 0,96 mg/L;

- Ácido Isovalérico: 0,47 mg/L;
- Ácido Valérico: 0,60 mg/L;
- Ácido Capróico: 0,49 mg/L;

Quadro 4.3 - Parâmetros analisados e métodos utilizados.

Parâmetro	Método	
DQO (mg L ⁻¹)	Espectrofotométrico	(APHA, 1998)
pH	Potenciométrico	(APHA, 1998)
Alcalinidade total (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	Titulométrico	(APHA, 1998)
AGV (mg L ⁻¹)	Cromatográfico	(MORAES <i>et al.</i> , 2000)
N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	Titulométrico	(APHA, 1998)
N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	Espectrofotométrico	(APHA, 1998)
N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	Espectrofotométrico	(APHA, 1998)
Sólidos (mg L ⁻¹)	Gravimétrico	(APHA, 1998)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos relacionados à hidrólise e acidogênese do lodo de decantador primário, bem como nos ensaios realizados com zeólitas, para a remoção do nitrogênio amoniacal presente no efluente do DHL.

5.1. HIDRÓLISE E ACIDOGÊNESE DO LODO PRIMÁRIO

Conforme apresentado no capítulo 4.1, para o estudo relacionado à hidrólise e acidogênese de lodo, foi utilizado lodo originário da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) da cidade de Franca – SP. As principais características deste lodo estão apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Valores médios dos parâmetros de monitoramento do lodo primário da ETE de Franca-SP.

DQO _t (g L ⁻¹)	DQO _f (g L ⁻¹)	AGV (mg L ⁻¹)	AT (g CaCO ₃ L ⁻¹)	SST (g L ⁻¹)	SSV (g L ⁻¹)	SSV/SST	N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)
49,0 ± 1,0	2,0 ± 0,2	209 ± 32	4,1 ± 0,1	43 ± 2	22 ± 3	0,5 ± 0,1	391 ± 65

O lodo primário apresentou, em média, concentração de DQO_t de 50 g L⁻¹, o que refletiu diretamente na capacidade de produção de ácidos orgânicos e de material orgânico solúvel. O desempenho do DHL, verificado para a hidrólise e acidogênese, está apresentado na Tabela 5.2, que reflete os valores médios obtidos nos ensaios realizados.

Tabela 5.2 - Valores médios do efluente do DHL alimentado com lodo primário.

TDL (dias)	1	2	3	4
DQO _f (mg L ⁻¹)	2.594 ± 160	3.680 ± 150	3.692 ± 150	3.813 ± 210
AGV (mg L ⁻¹)	296 ± 17	388 ± 22	359 ± 39	287 ± 53
T _h (gDQO _f /gSSV _i . d)	8,6 x 10 ⁻²	14,7 x 10 ⁻²	14,8 x 10 ⁻²	15,4 x 10 ⁻²
T _a (gAGV/gSSV _i . d)	8,0 x 10 ⁻³	13,0 x 10 ⁻³	11,0 x 10 ⁻³	7,0 x 10 ⁻³

A Figura 5.1 apresenta os valores de DQO_f e AGV verificados para os tempos de detenção do lodo (TDL) de 1 a 4 dias. Pode-se verificar que a concentração de DQO_f apresenta valores significativamente crescentes até o segundo dia. Para tempos

de detenção do lodo entre 2 e 4 dias, os valores de concentração de DQO_f mantêm-se praticamente estáveis. Com relação aos ácidos graxos voláteis (AGV), o mais importante foi verificar que a maior produção foi atingida em tempos de detenção de lodo próximos de 2 dias. Foram obtidas concentrações de AGV da ordem de $400 \text{ mg AGV L}^{-1}$, sendo que os ácidos acético, propiônico e isovalérico foram os principais ácidos produzidos durante acidogênese do lodo primário.

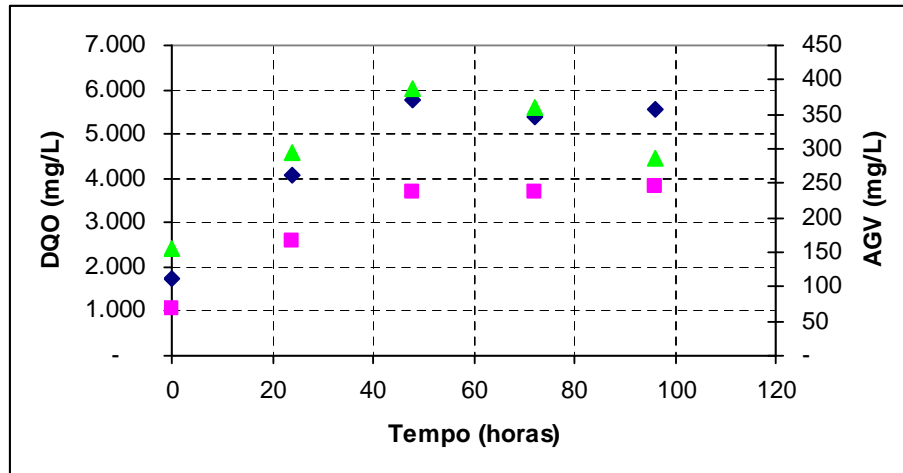


Figura 5.1 - Perfil das concentrações de DQO Bruta (◆); DQO Filtrada (■); ácidos graxos voláteis – AGV (▲), ao longo do tempo de detenção do lodo (TDL).

As concentrações de DQO_f e AGV, ao longo dos tempos de detenção do lodo, podem ser relacionadas com as taxas de hidrólise (T_a) e acidogênese (T_h), respectivamente. Assim, pode-se verificar através da Figura 5.2 que, para tempos de detenção do lodo em torno de 2 dias, foi possível alcançar os melhores resultados, em termos de produção de DQO solúvel e ácidos graxos voláteis. Este é um bom indicativo para a posterior utilização dos substratos produzidos através desse processo, na remoção de nitrogênio e fósforo de águas residuárias. Destaque-se, também, que a T_h foi fator limitante para o processo de acidogênese.

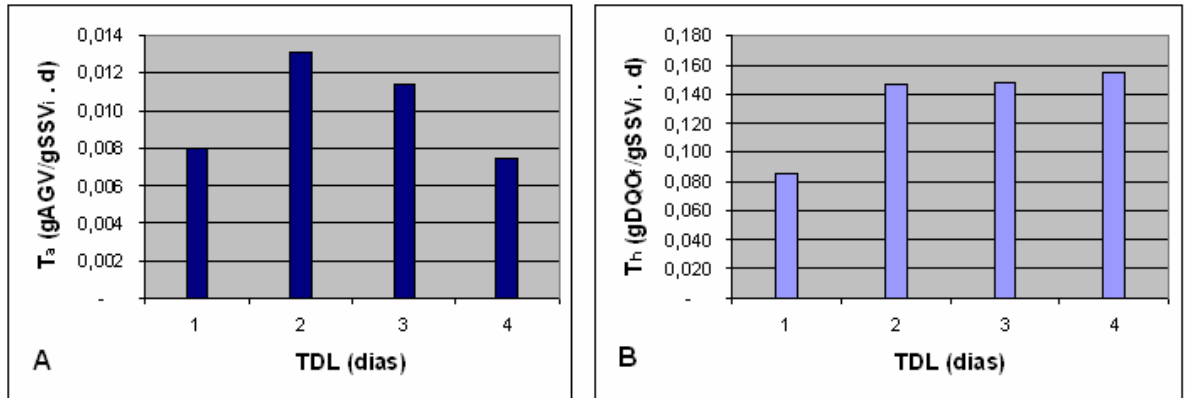


Figura 5.2 - (A) Taxas de acidogênese - T_a ; e (B) hidrólise - T_h , ao longo do tempo de detenção do lodo (TDL).

Pode-se perceber que as taxas de acidogênese apresentadas por MAHARAJ & ELEFSINIOTIS (2001) - $T_h = 0,0323$, para TDL de 48 h – são maiores que as taxas obtidas nesta etapa do estudo, para o mesmo TDL. As diluições do lodo primário, promovidas por estes autores, até que se atingissem concentrações de sólidos totais de 5 g L^{-1} , podem contribuir para melhor desempenho do reator hidrolítico. Entretanto, para este estudo procurou-se utilizar o lodo primário em sua condição original, sem alterar suas características, de forma a se representar uma situação de real aplicação do mesmo no processo de hidrólise e acidogênese.

Para HATZICONSTANTINOOU *et al.* (1996), uma melhor forma de se analisar o desempenho de um DHL é através da análise da variação da hidrólise e da acidogênese em relação aos valores máximos alcançados. Assim, a Figura 5.3 apresenta este tipo de análise. Nela se pode observar que a hidrólise atingiu seu melhor desempenho em TDL de 2 a 4 dias, e já com 2 dias de TDL, atingiu cerca de 95% de seu valor máximo. Com relação à acidogênese, a concentração máxima acumulada de AGV foi alcançada com TDL de 2 dias. Esses resultados permitem admitir que o tempo de detenção de lodo de 2 dias gerou os melhores resultados para ambos os casos.

Com relação aos ácidos orgânicos formados, a Figura 5.4 mostra que, durante todo o período do experimento, os ácidos acético, propiônico e isovalérico predominaram na composição dos ácidos graxos voláteis (AGV), representando, juntos, de 80 a 90% dos ácidos presentes na fase líquida.

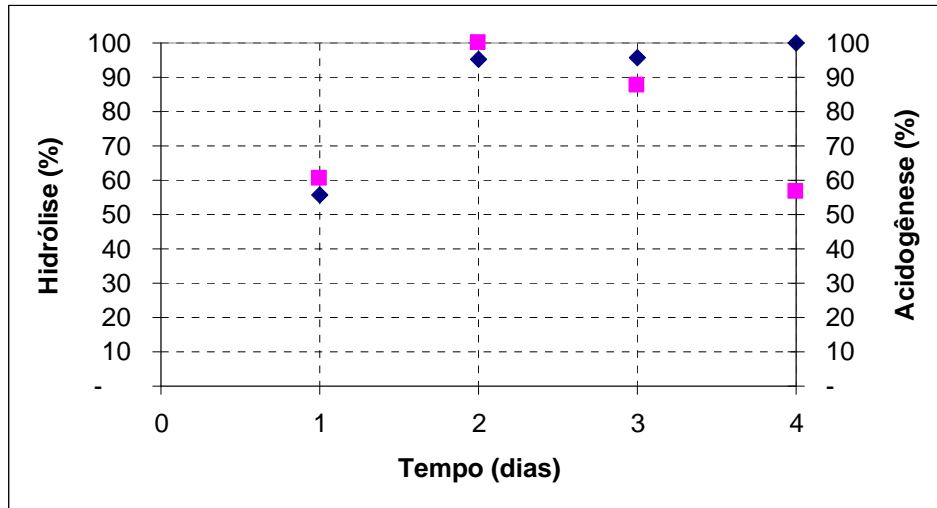


Figura 5.3 - Variação de hidrólise (◆) e acidogênese (■) em relação à fração máxima alcançada.

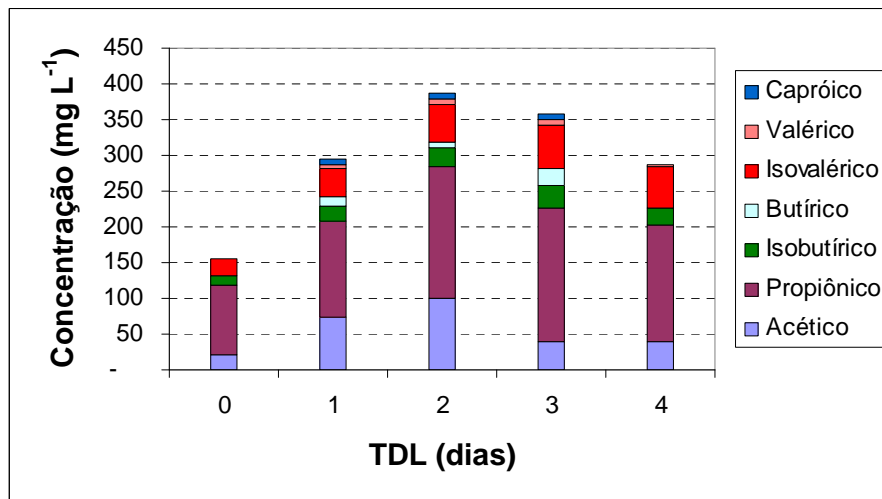


Figura 5.4 - Composição dos AGV para os tempos de detenção de lodo estudados.

As taxas de produção de ácidos graxos voláteis (AGV) alcançadas neste estudo foram menores que as esperadas. COELHO (2005), em seus estudos com reator hidrolítico de lodo, utilizando, também, lodo primário originário da ETE de Franca, coletado em outra ocasião, alcançou concentrações de AGV, no efluente do DHL, acima de 1.000 mg AGV L⁻¹. Tal fato pode ser devido às condições de operação do decantador primário na ETE. De acordo com informações obtidas junto aos técnicos da estação, durante o período da primeira coleta de lodo (material destinado a esta primeira etapa da pesquisa), houve problemas no digestor de lodo fazendo com

que o descarte de lodo fosse realizado a cada dois dias, enquanto que o lodo utilizado por COELHO (2005) era descartado diariamente. A permanência do lodo no decantador primário pode ter favorecido a ocorrência de alguma atividade metanogênica, provocando assim, uma redução em seu potencial de produção acidogênico.

Para as etapas posteriores - ensaios com trocador catiônico para remoção e recuperação de nitrogênio amoniacal do efluente do DHL – foi realizada uma segunda coleta de lodo primário junto à ETE de Franca – SP. O que pôde ser observado nos ensaios utilizando lodo desta segunda coleta, quando de sua digestão em condições de TDL de 2 dias, foi um aumento da concentração dos ácidos graxos voláteis produzidos no reator hidrolítico.

Enquanto os ensaios com lodo primário da primeira coleta refletiram concentrações máximas de AGV da ordem de $400 \text{ mg AGV L}^{-1}$ (TDL = 2 dias), a digestão do lodo da segunda coleta permitiu obtenção de concentrações bem maiores de AGV, para o mesmo TDL, atingindo valores da ordem de $1.200 \text{ mg AGV L}^{-1}$. Além do problema ocorrido na ETE, outro fator que pode ter interferido na atividade acidogênica foi a temperatura. Os experimentos eram conduzidos à temperatura ambiente e, portanto, estavam sujeitos às variações ocorridas entre um ensaio e outro. Os primeiros ensaios – utilizando lodo da primeira coleta – foram realizados durante o inverno, quando a temperatura média foi de $17 \pm 6^\circ\text{C}$, enquanto os ensaios posteriores, que permitiram maior produção de AGV foram realizados a temperaturas superiores ($27 \pm 4^\circ\text{C}$).

Os resultados obtidos nesta etapa da pesquisa possibilitaram a conclusão de que, tempos de detenção do lodo iguais a 2 dias permitem alcançar altas taxas de hidrólise (T_h) e acidogênese (T_a). Digestores hidrolíticos de lodo operando com este TDL são capazes de produzir efluentes com altas concentrações de DQO_i e AGV, tornando possível a aplicação posterior destes substratos em processos biológicos de remoção de nutrientes, para os quais é necessária a adição de uma fonte de carbono prontamente degradável.

Após o estudo relacionado às condições de tempo de detenção do lodo, o reator hidrolítico foi utilizado com o objetivo de se produzir efluente para os ensaios com zeólitas. Conforme foi verificado durante a etapa de hidrólise e acidogênese do lodo primário, o TDL utilizado para a produção de tal efluente foi igual a 2 dias e os valores médios para o efluente produzido estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Valores médios para o sobrenadante do efluente do DHL (TDL=2 dias).

DQO _t (g L ⁻¹)	DQO _f (g L ⁻¹)	AGV (mg L ⁻¹)	AT (g CaCO ₃ L ⁻¹)	SST (g L ⁻¹)	SSV (g L ⁻¹)	SSV/SST	N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)
7,9 ± 0,8	4,0 ± 0,2	598 ± 77	4,8 ± 0,9	3,0 ± 0,8	2,3 ± 0,5	0,8 ± 0,1	472 ± 73

5.2. REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO DO EFLUENTE DO DHL UTILIZANDO TROCADORES IÔNICOS (ZEÓLITAS)

Neste item, estão apresentados os resultados dos experimentos realizados com zeólitas, visando à remoção do nitrogênio amoniacal presente, em altas concentrações, no efluente do DHL. O principal objetivo desta remoção é o de possibilitar a efetiva utilização deste efluente como fonte de carbono prontamente degradável para processos biológicos de remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo).

5.2.1 Remoção de íon amônio (NH_4^+) do efluente do DHL

5.2.1.1 Experimento em bateladas

Nos ensaios em bateladas, foram utilizados frascos Duran, com capacidade de 1 L, onde eram colocados 150 mL do efluente do DHL. No total, foram utilizados 9 frascos, sendo 3 frascos com efluente diluído 25%, 3 frascos com efluente diluído 50% e 3 frascos sem diluição (100%), e quantidade de zeólita variando entre 1,5; 3,0 e 4,5 g, representando relações zeólita/solução de 1 g/100 mL, 2 g/100 mL e 3 g/100 mL, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 4.2.

As Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam os resultados para os ensaios em batelada, com relação às concentrações de íon amônio e percentual de remoção do mesmo ao longo do tempo de contato.

A partir dos valores de concentração inicial de NH_4^+ (C_0), volume de solução (V) e massa de zeólita utilizada em cada ensaio, foi possível utilizar-se a equação (10) para construir uma curva da quantidade do íon amônio removido por unidade de massa de zeólita (q) em função da concentração final de NH_4^+ (C_f), conforme demonstrado na Figura 5.8.

As equações linearizadas dos modelos de Langmuir e Freundlich (equações (13) e (14), respectivamente) foram utilizadas para se obterem os parâmetros q_{max} ($\text{mg NH}_4^+ \text{- N g}^{-1}$) e K ($\text{L mg}^{-1} \text{NH}_4^+ \text{- N}$) para o modelo de Langmuir, e K_f ($\text{mg NH}_4^+ \text{- N g}^{-1} (\text{L mg}^{-1} \text{NH}_4^+ \text{- N})^{1/n}$) e $1/n$ (adimensional) para o modelo de Freundlich. As curvas estão demonstradas nas Figuras 5.9-A e 5.9-B, respectivamente.

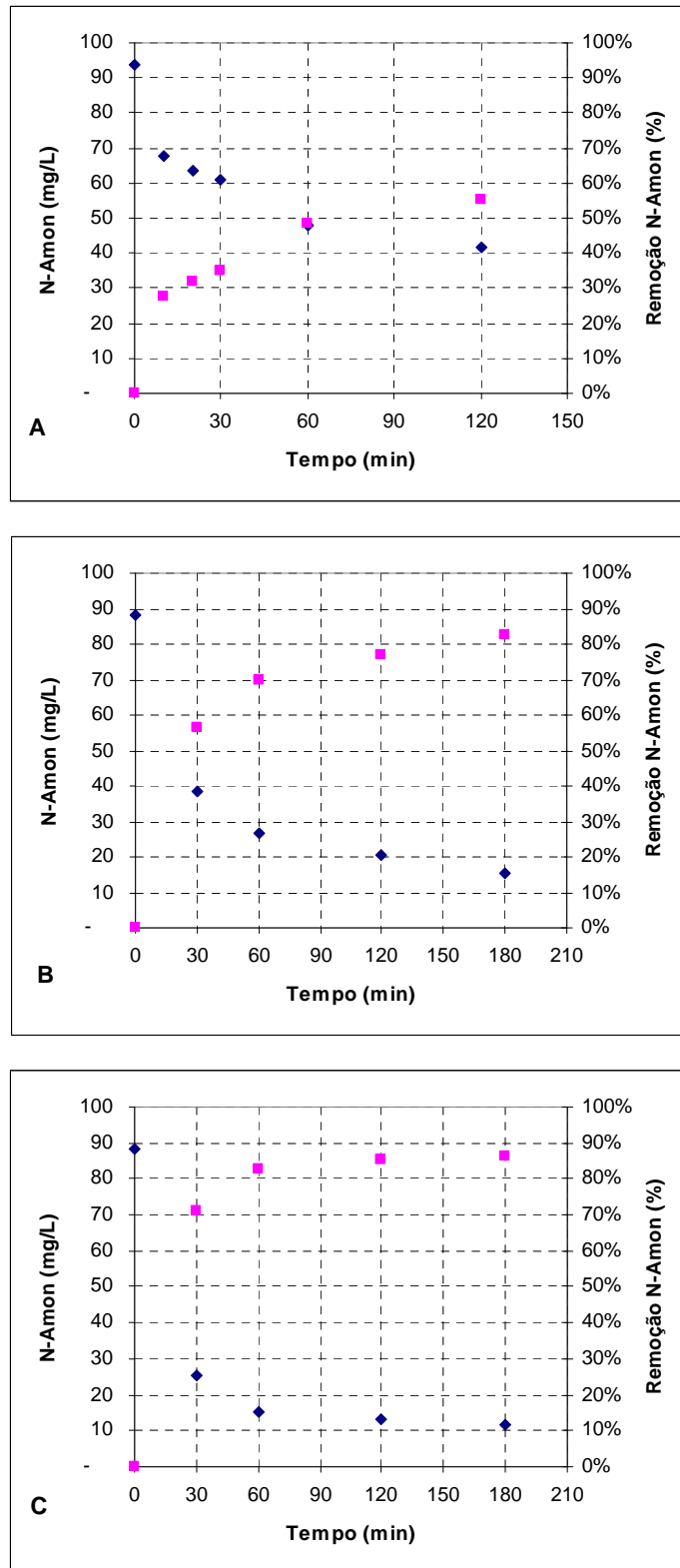


Figura 5.5 - Concentração de N-Amon (◆) e Percentual de remoção (■) para ensaios com efluente de DHL com 25% de diluição e relação zeólita/solução de (A) 1 g/100 mL; (B) 2 g/100 mL; e (C) 3 g/100 mL.

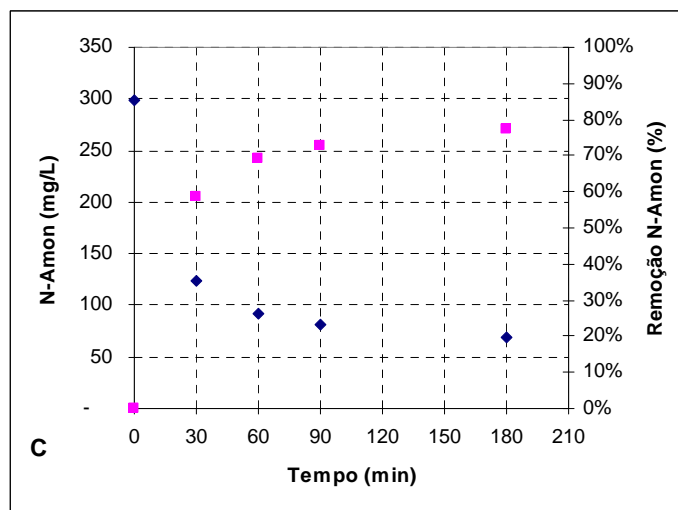
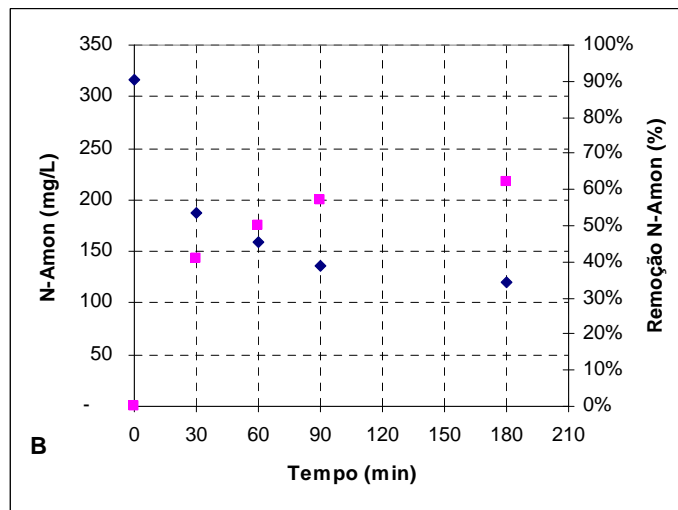
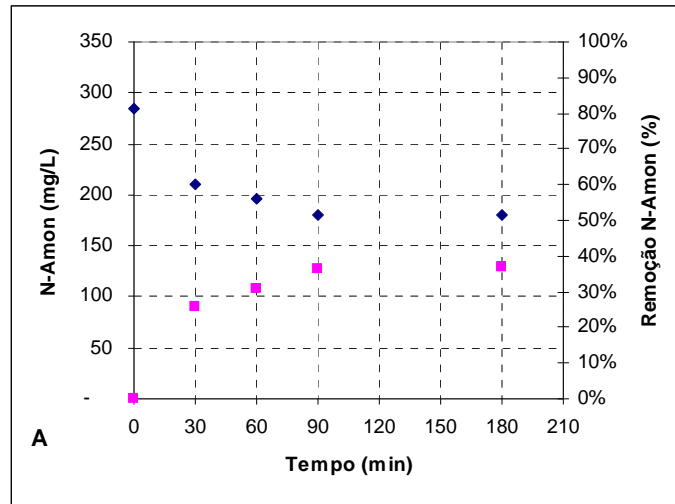


Figura 5.6 - Concentração de N-Amon (◆) e Percentual de remoção (■) para ensaios com efluente de DHL com 50% de diluição e relação zeólita/solução de (A) 1 g/100 mL; (B) 2 g/100 mL; e (C) 3 g/100 mL.

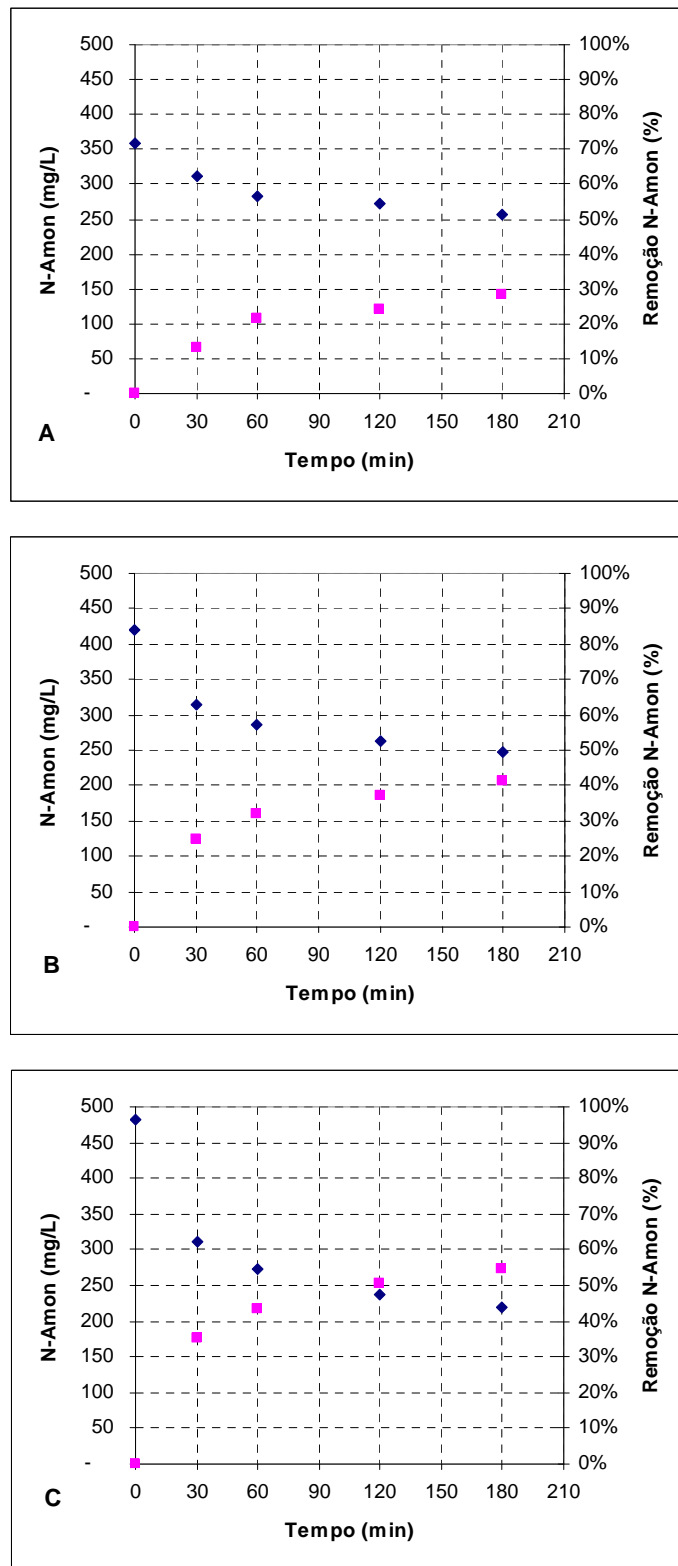


Figura 5.7 - Concentração de N-Amon (◆) e Percentual de remoção (■) para ensaios com efluente de DHL sem diluição (100%) e relação zeólita/solução de (A) 1 g/100 mL; (B) 2 g/100 mL; e (C) 3 g/100 mL.

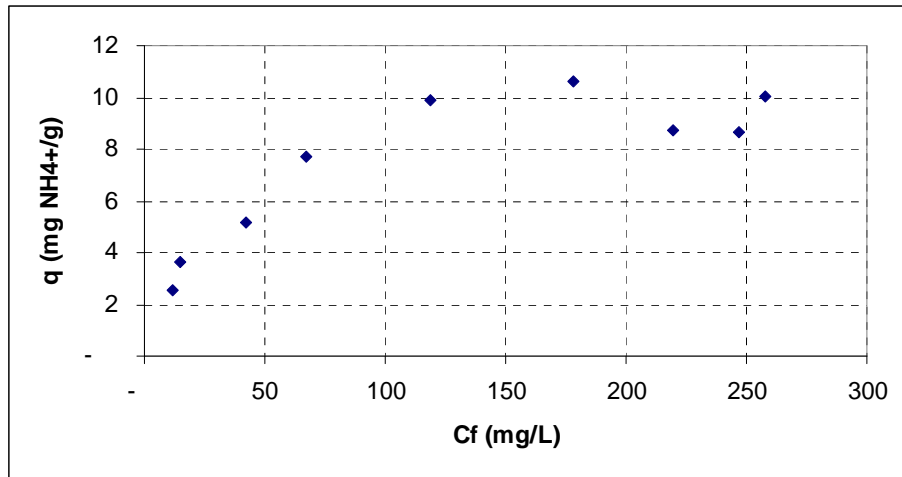


Figura 5.8 - Curva de equilíbrio (isoterma) da remoção do íon amônio, presente no efluente do DHL, por zeólita.

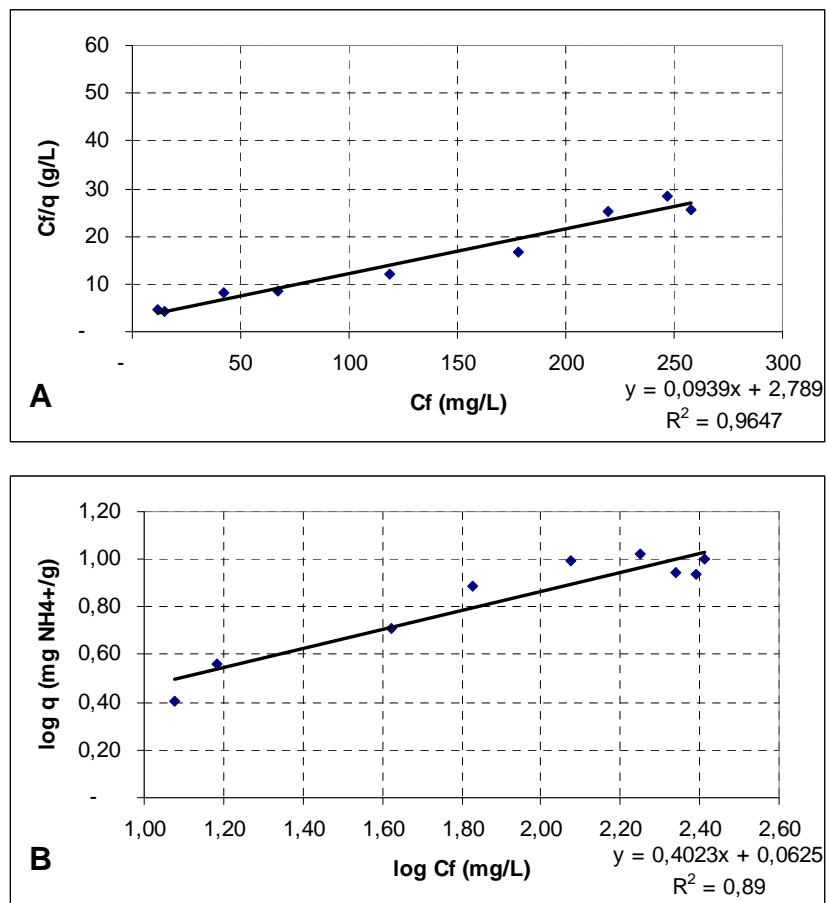


Figura 5.9 - Curvas de equilíbrio (isotermas) de: (A) Langmuir; e (B) Freundlich.

A partir das curvas de regressão para os dois modelos, foi possível a obtenção dos parâmetros relativos aos modelos aplicados. Para o modelo de Langmuir, os termos da equação linearizada - equação (13) - estão demonstrados a seguir.

$$\frac{1}{q_{\max}} = 0,0939 \therefore q_{\max} = 10,65 \text{ mg } NH_4^+ \text{ g}^{-1}, \text{ e}$$

$$\frac{1}{K * q_{\max}} = 2,789 \therefore K = 0,0337 \text{ L mg}^{-1} NH_4^+$$

Igualmente, para o modelo de Freundlich, os termos da equação linearizada - equação (14) - são os seguintes:

$$\log K_f = 0,0625 \therefore K_f = 1,1548 \text{ mg } NH_4^+ \text{ g}^{-1} (\text{L mg}^{-1} NH_4^+)^{1/n}, \text{ e}$$

$$\frac{1}{n} = 0,4023 \therefore n = 2,49$$

Conforme pode ser verificado nas Figuras 5.9-A e 5.9-B, ambas as isotermas (Langmuir e Freundlich) poderiam ser utilizadas, porém, o modelo de Langmuir aproxima-se melhor dos dados obtidos experimentalmente (R^2 : 0,9647). A Tabela 5.4 apresenta os valores médios das capacidades de remoção (q_e) e os percentuais médios de remoção, atingidos para as três condições de relação zeólita/solução impostas: 1 g/100 mL, 2 g/100 mL e 3 g/100 mL.

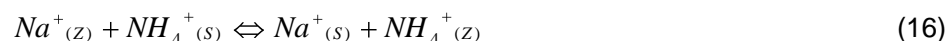
Tabela 5.4 - Capacidade de remoção de íon amônio por massa de zeólita, q_e (mg NH_4^+ - N g^{-1}), de acordo com a relação zeólita/solução.

Zeólita/Solução	q_e (LANGMUIR)	q_e (FREUNDLICH)	% Remoção
1 g/100 mL	8,3 ± 1,8	8,4 ± 2,9	40 ± 14%
2 g/100 mL	7,2 ± 3,2	7,3 ± 3,6	62 ± 21%
3 g/100 mL	6,6 ± 3,2	6,5 ± 3,5	73 ± 17%

Através dos valores de q_e e dos percentuais de remoção indicados na Tabela 5.4, pode-se observar, como esperado, que o percentual de remoção de nitrogênio amoniacal (NH_4^+) aumenta para maiores relações zeólita/solução, enquanto a capacidade de remoção (remoção relativa) apresenta comportamento oposto, ou seja, os valores de q_e diminuem conforme se aumenta a relação zeólita/solução.

As reações de troca iônica são regidas pela estequiometria, em que um equivalente de um íon na fase sólida é substituído por um equivalente do íon na

solução. A reação de remoção do íon amônio (NH_4^+) pela zeólita pode ser escrita de acordo com a Equação (16):



Na equação (16), os termos (z) e (s) referem-se às fases: zeólita e solução, respectivamente.

A relação entre os termos $\text{Na}^+_{(z)}$ e $\text{NH}_4^+_{(s)}$, representada por $\frac{\text{NH}_4^+_{(s)}}{\text{Na}^+_{(z)}}$, possui valores maiores quanto menor a relação zeólita/solução. Sendo assim, e observando-se o princípio de *Le Chatelier*, o qual manifesta que uma alteração de temperatura, pressão ou concentração desloca o equilíbrio de um sistema, de forma a contrabalancear a mudança da variável, pode-se concluir que, na circunstância de uma menor relação zeólita/solução, o equilíbrio da reação seja deslocado para a direita. Nesta situação, seria notado o aumento da capacidade de remoção por unidade de massa de zeólita, representado pelo termo $\text{NH}_4^+_{(z)}$ da Equação (16).

O modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados obtidos nos ensaios em bateladas e o valor máximo de q_e ($9,6 \text{ mg NH}_4^+ \text{- N g}^{-1}$) foi atingido para as condições mais extremas: menor relação zeólita/solução e utilização do efluente do DHL sem diluição (100%), comprovando o ajuste do equilíbrio estequiométrico para as mudanças na variável concentração. O modelo de Freundlich fornece um valor de q_e igual a $10,8 \text{ mg NH}_4^+ \text{- N g}^{-1}$, ligeiramente maior que o valor fornecido pelo modelo de Langmuir.

Comparando-se os resultados obtidos com os dados disponíveis na literatura, verifica-se que os valores de q_e obtidos por ENGLERT & RUBIO (2005) ($12,3 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$), que utilizaram zeólita natural originária da mesma região (Chile), foram bem próximos dos valores obtidos nesta pesquisa. A maior capacidade obtida nos estudos de ENGLERT & RUBIO (2005) pode ser devida ao fato de os mesmos utilizarem soluções sintéticas de NH_4^+ , enquanto que o efluente de DHL utilizado possui altas concentrações de sólidos e outros constituintes que podem causar diminuição na capacidade de adsorção. Em relação ao trabalho de SARIOGLU (2005), que obteve valores de q_e próximos a $20 \text{ mg NH}_4^+ \text{- N g}^{-1}$, pode-se concluir que a seletividade da zeólita natural por um íon em particular, como o íon amônio (NH_4^+), depende significativamente da origem do mineral, bem como dos tipos de íons presentes em sua estrutura.

5.2.1.2 Experimento em coluna

O estudo da utilização de zeólitas como trocadores catiônicos, em fluxo contínuo, permitiu a obtenção de dados que possibilitam a real aplicação deste material em sistemas de escalas mais próximas à escala real. Neste estudo, procurou-se obter a curva de saturação da coluna, de forma a possibilitar a visualização prática do comportamento da zeólita, quando submetido ao contato com o efluente do DHL.

O efluente do DHL, com concentração de, aproximadamente, $460 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$ foi percolado pela coluna com vazão de 200 mL h^{-1} . A coluna foi preenchida com aproximadamente 60 g de zeólita e operada durante, aproximadamente 16 h, até que ocorresse a saturação do mineral. A Figura 5.10 apresenta a curva de saturação da zeólita para as condições do experimento.

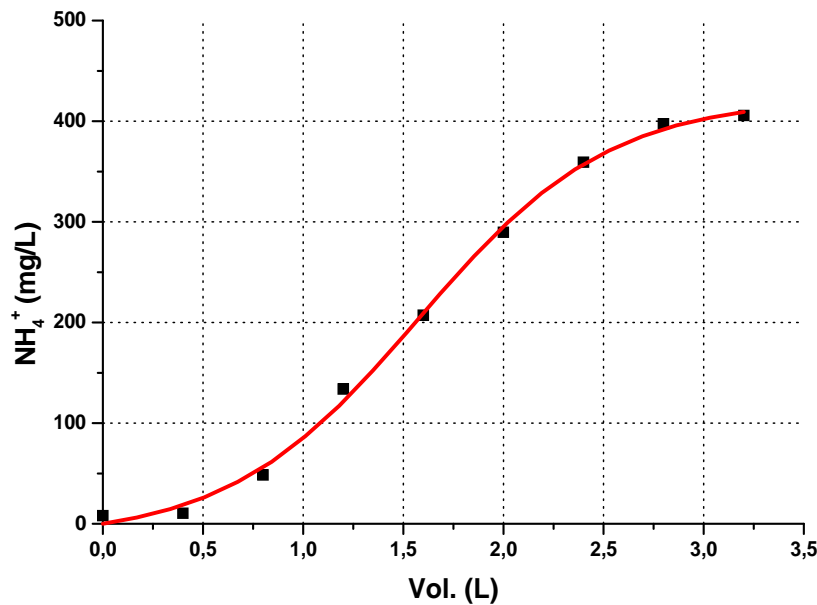


Figura 5.10 - Curva de saturação para o efluente do DHL (pH 8,0; Q: 200 mL h^{-1} ; C_o : $464 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$).

Usualmente, para a maioria dos processos de adsorção em águas residuárias, as curvas de saturação se apresentam em forma de "S" e as condições iniciais de poluentes, pH, vazão e tamanho das partículas podem afetar esse comportamento (SARIOGLU, 2005). Porém, em suas análises, o autor obteve curvas de saturação que apresentavam uma tendência exponencial. A curva de saturação obtida nesta pesquisa apresenta uma linha de tendência próxima a um formato de "S" e, para o

intervalo referente à concentração limite, a curva apresenta comportamento próximo ao exponencial obtido por SARIOGLU (2005), como pode ser observado na Figura 5.11.

Para a determinação da “*capacidade limite*” da coluna foi necessária a seleção de um ponto em que se interromperia a operação da mesma, representado pela concentração limite, ou seja, a concentração máxima de NH_4^+ que se admite para o efluente da coluna. Para a seleção da concentração limite, partiu-se da Resolução CONAMA nº. 357, de 17 de março de 2005, que estabelece condições padrões de lançamento de efluentes, e de alguns dados obtidos por COELHO (2005) em seus estudos com utilização de efluente de DHL como fonte de carbono para processos biológicos de remoção de nutrientes. Em seus estudos, o referido autor não procedeu à remoção do nitrogênio amoniacal presente no efluente do DHL, porém em termos de desnitrificação e remoção biológica de fósforo, o sistema se mostrou funcional.

No estudo de COELHO (2005), foi detectada, no efluente do DHL, uma determinada concentração de AGV (doador de elétrons para os processos biológicos de remoção de nutrientes) que, quando introduzida no reator em batelada que procederia, efetivamente, à utilização dos AGVs, sofreu diluição de cerca de 20%.

Com base na diluição observada por COELHO (2005) e de forma a atender os padrões de lançamento estabelecidos pelo CONAMA, procedeu-se o seguinte cálculo:

$$\text{Conc.}_L = PL * D$$

Em que,

Conc._L → corresponde à concentração limite de NH_4^+ que se espera no efluente da coluna;

PL → concentração de NH_4^+ correspondente aos padrões de lançamento de efluentes, estabelecido pela Resolução nº. 357 do CONAMA e com valor igual a 20 mg N L⁻¹;

D → diluição sofrida pelo efluente da coluna, com valor de aproximadamente 20%.

Portanto, para efeito do cálculo da “*capacidade limite*”, assumiu-se que a operação da coluna deveria ser interrompida quando a concentração de NH_4^+ em seu efluente atingisse valores próximos a 100 mg NH_4^+ - N L⁻¹.

O trecho da curva de saturação da coluna pode ser visto, em detalhe, na Figura 5.11, onde está discretizado somente o intervalo de interesse para cálculo da “*capacidade limite*”.

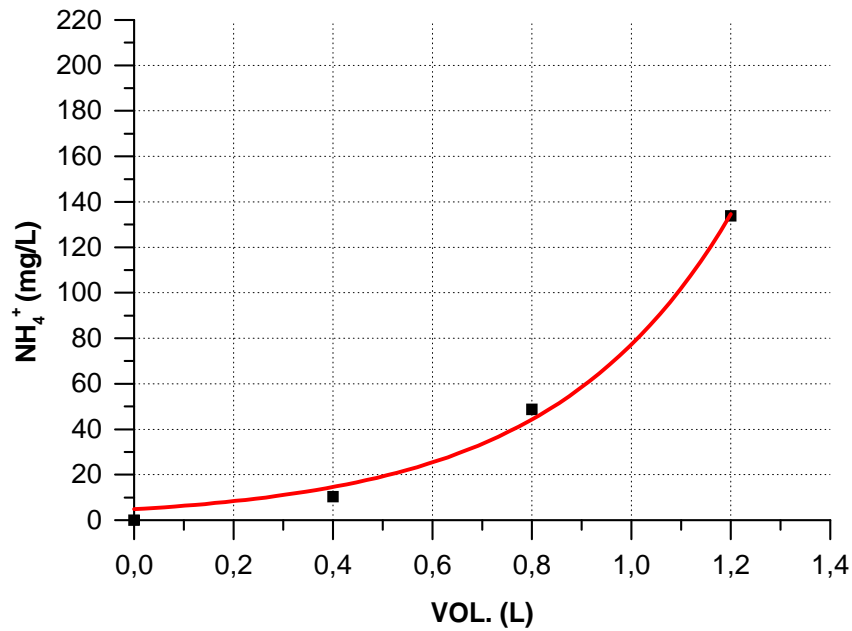


Figura 5.11 - Detalhe da curva de saturação para o efluente do DHL (pH 8,0; Q: 200 mL h⁻¹; C_o: 464 mg NH₄⁺ L⁻¹).

A partir da Equação (15), que determina a “*capacidade limite*” da coluna, e dos valores de concentração limite e do correspondente volume de saturação, foi possível calcular a capacidade da coluna para as condições de operação impostas.

$$CL = \frac{V_{ef,L} * C_0 - \int_{V_{ef,o}}^{V_{ef,L}} c(v_{ef}) \partial v_{ef}}{\rho_z * V_0}$$

Em que,

$$V_{ef,L} = 1,09 \text{ L};$$

$$C_0 = 464 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1};$$

$$\rho_z * V_0 = 60 \text{ g (massa de zeólita);}$$

$$\int_{V_{ef,0}}^{V_{ef,L}} C(V_{ef}) dV_{ef} = 34 \text{ mg NH}_4^+.$$

Portanto, o valor da “*capacidade limite*” calculado, para as amostras “virgens” do mineral, sob a condição de saturação imposta (interrupção da operação da coluna quando a concentração de NH_4^+ em seu efluente atingisse valores próximos a $100 \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{N L}^{-1}$) foi de $7,86 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$.

SARIOGLU (2005) obteve valores que variaram entre 0,25 e $0,87 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ para a “*capacidade limite*”, para vazões entre 30 e 240 ml h^{-1} . No entanto, o autor não especificou a condição de operação imposta à coluna, o que dificulta o estabelecimento de comparações dos resultados obtidos.

Vale lembrar que, para o experimento realizado, foram utilizados, aproximadamente, 60 g de zeólitas, o que representa uma quantidade pequena em relação à quantidade utilizada por AIYUK et al. (2004). Esses autores conseguiram operar uma coluna carregada com 1,2 kg de zeólita por um período de vários dias, com uma eficiência de mais de 99% na remoção do íon amônio. Adicionalmente, é importante considerar que o objetivo da aplicação de zeólita nesta pesquisa é o de remover nitrogênio amoniacal presente no efluente de DHL para possibilitar o uso desta solução como fonte de carbono. Sendo assim, não se faz necessária a remoção de 100% do nitrogênio amoniacal presente neste efluente, uma vez que este efluente possui altas relações $\text{DQO}_f / \text{N-Amon}$, resultando em baixas cargas afluentes ao reator que, na hipótese de utilização desta fonte de carbono, serviria para promover a remoção biológica de nitrogênio e fósforo.

É importante ressaltar que o valor da “*capacidade limite*” está condicionado às condições de saturação impostas e representa uma característica única para cada sistema. Assim sendo, quanto maior a restrição da presença do íon amônio, nesse caso, no efluente da coluna, menor será o valor associado à “*capacidade limite*” da mesma.

5.2.2 Regeneração do trocador catiônico e recuperação de parcela do nitrogênio presente no efluente do DHL

Nesta etapa do estudo, procedeu-se a avaliação do potencial de regeneração das amostras de zeólitas saturadas, após sua utilização para remoção do íon amônio (NH_4^+) presente no efluente do DHL.

Inicialmente, foi avaliada a atividade nitrificante do lodo aeróbio da ETE de Franca – SP, para verificação da possibilidade de sua utilização como agente regenerador das amostras saturadas de zeólitas. Nesse sentido, primeiramente o lodo aeróbio foi mantido em contato com solução de NH_4Cl , que representou concentração de aproximadamente $80 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$, sem a presença de zeólita. A solução foi mantida sob aeração (aproximadamente $4,0 \text{ mg L}^{-1}$) e agitação (300 rpm) constante. Os resultados referentes ao ensaio capacidade de nitrificação do lodo aeróbio estão apresentados na Figura 5.12.

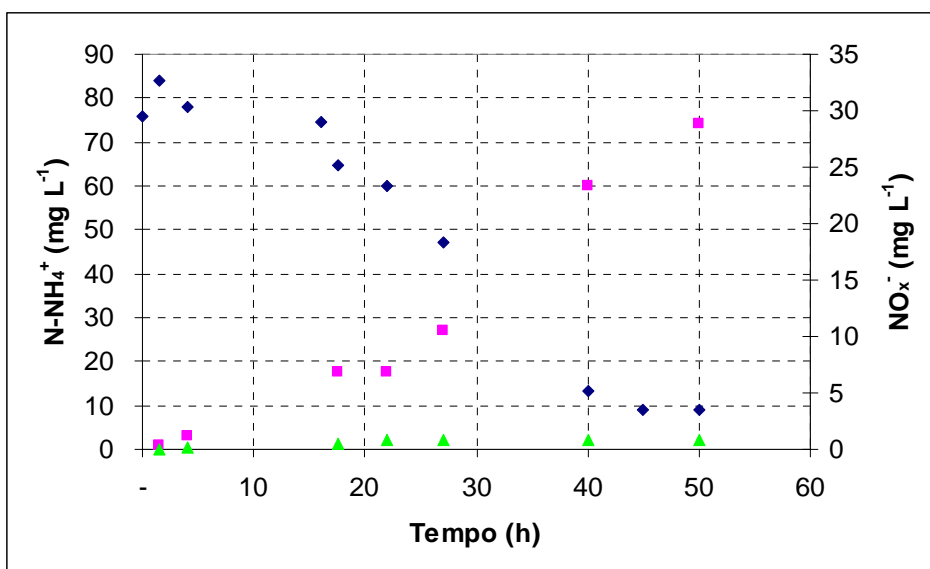


Figura 5.12 - Concentrações de N-NH_4^+ (◆), N-NO_2^- (▲) e N-NO_3^- (■) ao longo do tempo (T: $25 \pm 5^\circ\text{C}$; N-NH_4^+ : 76 mg L^{-1} ; SSV: $1,15 \text{ g L}^{-1}$; OD: 4 mg L^{-1} ; e 300 rpm).

Como pode ser observado pela Figura 5.12, o íon amônio, que foi introduzido no sistema na forma de NH_4Cl , foi transformado a compostos oxidados de nitrogênio, principalmente nitrato e, após 48 horas de experimento, a concentração de NH_4^+ se manteve constante, representando cerca de 10% da concentração inicial.

A partir da verificação da possibilidade da aplicação do lodo aeróbio como agente nitrificante, foi dada seqüência, efetivamente, ao processo de regeneração biológica da zeólita.

Para o ensaio de regeneração das amostras saturadas de zeólitas, foi utilizado reator operado em batelada, com volume útil de 6 L. Foram colocados 2 L de lodo aeróbio, 2 L de água e aproximadamente 130 g de zeólita saturada com íon amônio (NH_4^+). O perfil das concentrações de N-NH_4^+ , N-NO_2^- e N-NO_3^- , além da alcalinidade, medida em $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, está apresentado na Figura 5.13.

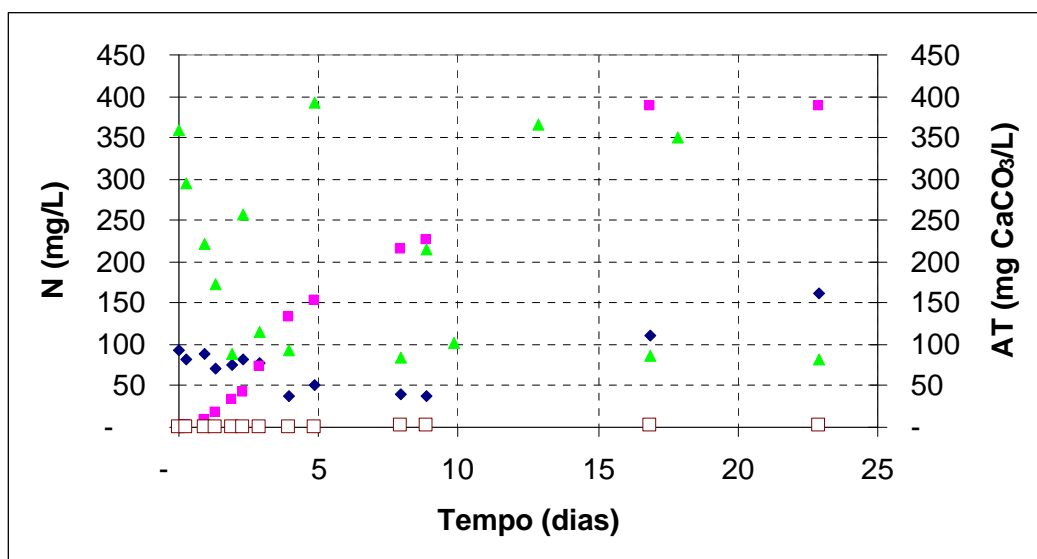


Figura 5.13 - Perfil de alcalinidade (▲) e das concentrações de N-NH_4^+ (◆); N-NO_2^- (□); e N-NO_3^- (■) ao longo do tempo (T: $26 \pm 6^\circ\text{C}$; SSV: $1,15 \text{ g L}^{-1}$; OD: 4 mg L^{-1} ; e 300 rpm).

O experimento de regeneração da zeólita teve duração de 23 dias. No entanto, houve alguns problemas durante o processo que dificultaram a operação e o controle do sistema. Através da Figura 5.13, pode-se observar que a alcalinidade do sistema foi rapidamente consumida – quase que totalmente consumida ao final do segundo dia de experimento. Sendo assim, foi adicionada alcalinidade ao sistema nos dias 2, 5, 9, 13 e 18, na forma de NaHCO_3 , para que a atividade nitrificante não cessasse.

Ao contrário do perfil que se esperava obter, a concentração de NH_4^+ , na solução, se manteve relativamente constante durante praticamente todo o tempo do experimento. No entanto, o aumento gradativo na concentração de nitrato, que atingiu valores significativos, em torno de $400 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$, e o elevado consumo de alcalinidade do meio podem levar a concluir que pelo menos parte dos íons amônio

adsorvidos pela zeólita foram convertidos a compostos oxidados de nitrogênio (nitrito e principalmente nitrato) e assimilados pelos microrganismos presentes no lodo aeróbio.

Ainda, há a hipótese de que os íons Na^+ presentes no bicarbonato de sódio (NaHCO_3) tenham sido trocados por íons amônio adsorvidos no mineral, provocando, além do processo biológico de regeneração da zeólita, um processo químico de regeneração da mesma.

Devido ao tempo decorrido desde o início do experimento e pela necessidade de se desenvolver as etapas posteriores de reutilização da zeólita, decidiu-se por encerrar processo de regeneração no 23º dia, mesmo considerando-se que a concentração de NH_4^+ não havia sido reduzida a ponto de não ser detectada. As etapas subseqüentes de reutilização do mineral, nos experimentos em bateladas e em coluna permitiram avaliar os aspectos qualitativos (se a regeneração havia acontecido) e quantitativos (em qual nível havia ocorrido) do processo de regeneração biológica.

A regeneração poderia ser assumida como completa, caso a concentração de NH_4^+ tivesse atingido o ponto de não-detecção, como o ocorrido nos estudos de regeneração de zeólita realizados por AIYUK *et al.* (2004). Porém, conforme dito anteriormente, a produção de compostos oxidados de nitrogênio e o consumo de alcalinidade observado indicaram que houve, ao menos, uma regeneração parcial do mineral.

Outro fator importante a ser considerado foi o tempo necessário para que se atingisse esta regeneração parcial. Em termos práticos não seria viável a utilização de um processo de regeneração que necessitasse de muitos dias para que estivesse completo. No entanto, vale lembrar que o experimento de regeneração realizado envolveu amostras de zeólitas consideradas como completamente saturadas, uma vez que os experimentos, tanto em bateladas como em fluxo contínuo, foram conduzidos até a exaustão da capacidade de remoção do íon amônio pela zeólita. No caso da real aplicação da coluna de zeólita para remoção de NH_4^+ do efluente do DHL, a operação seria interrompida quando se atingisse a concentração limite no efluente da mesma. Esse procedimento acarretaria na diminuição na quantidade de íons amônio adsorvidos pela zeólita e, conseqüentemente, em menores tempos de detenção necessários para sua regeneração.

O procedimento de regeneração biológica mostrou-se bastante complexo e requer maior investigação para as variáveis envolvidas em sua execução. No entanto, para este trabalho, a etapa de regeneração teve como objetivo demonstrar a possibilidade de reutilização do mineral e, adicionalmente, permitiu a recuperação de parte do nitrogênio adsorvido pela zeólita, produzindo uma solução rica em nitrato

(NO₃⁻) que, por essas características, atende aos conceitos de sustentabilidade relacionados aos sistemas de remoção biológica de nutrientes.

Após o encerramento do experimento, as amostras de zeólitas, parcialmente regeneradas, foram destinadas à condução dos mesmos ensaios em bateladas e em coluna a que foram submetidas as amostras “virgens” do mineral. Tal procedimento permitiu a comparação das capacidades de remoção de NH₄⁺ entre as amostras “virgens” e as amostras que foram submetidas ao processo de regeneração biológica.

5.2.2.1 Experimento em bateladas – Zeólitas regeneradas

Os experimentos em bateladas de reutilização das zeólitas que passaram por processo biológico de regeneração seguiram os mesmos critérios adotados para as amostras “virgens”. Foram utilizados frascos Duran, com capacidade de 1 L, onde eram colocados 150 mL do efluente do DHL, sendo 3 frascos com efluente diluído 25%, 3 frascos com efluente diluído 50% e 3 frascos sem diluição (100%), e quantidade de zeólita variando entre 1,5; 3,0 e 4,5 g, representando relações zeólita/solução de 1 g/100 mL, 2 g/100 mL e 3 g/100 mL, respectivamente. No entanto, como já era conhecido o fato de que a saturação, na condição de equilíbrio, não se alterava após 180 minutos de contato, estabeleceu-se tal período para considerar o encerramento dos ensaios.

A partir dos valores de concentração inicial de NH₄⁺ (C₀), volume de solução (V) e massa de zeólita utilizada em cada ensaio, foi possível utilizar-se da equação (10) para construir uma curva da quantidade do íon amônio removido por unidade de massa de zeólita (q) em função da concentração final de NH₄⁺ (C_f), conforme demonstrado na Figura 5.14.

As equações linearizadas dos modelos de Langmuir e Freundlich (equações (13) e (14), respectivamente) foram utilizadas para ajustar às curvas demonstradas nas Figuras 5.15-A e 5.15-B, respectivamente.

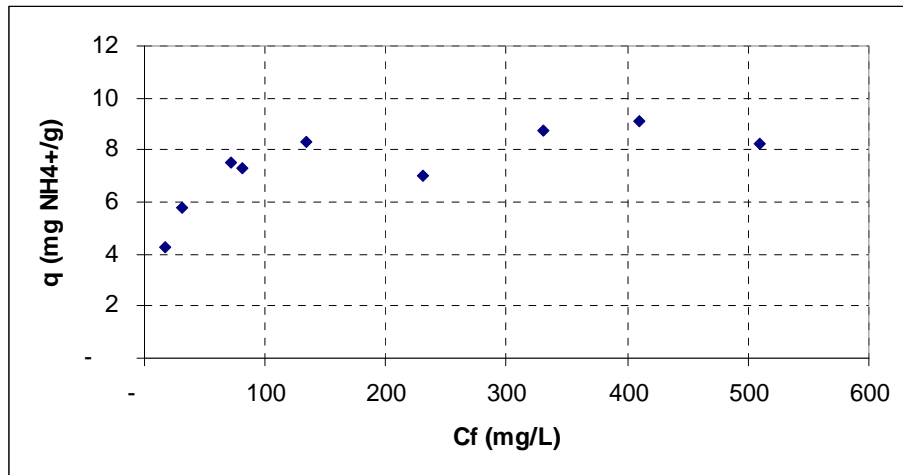


Figura 5.14 - Curva de equilíbrio (isoterma) da remoção do íon amônio, presente no efluente do DHL, por zeólita regenerada.

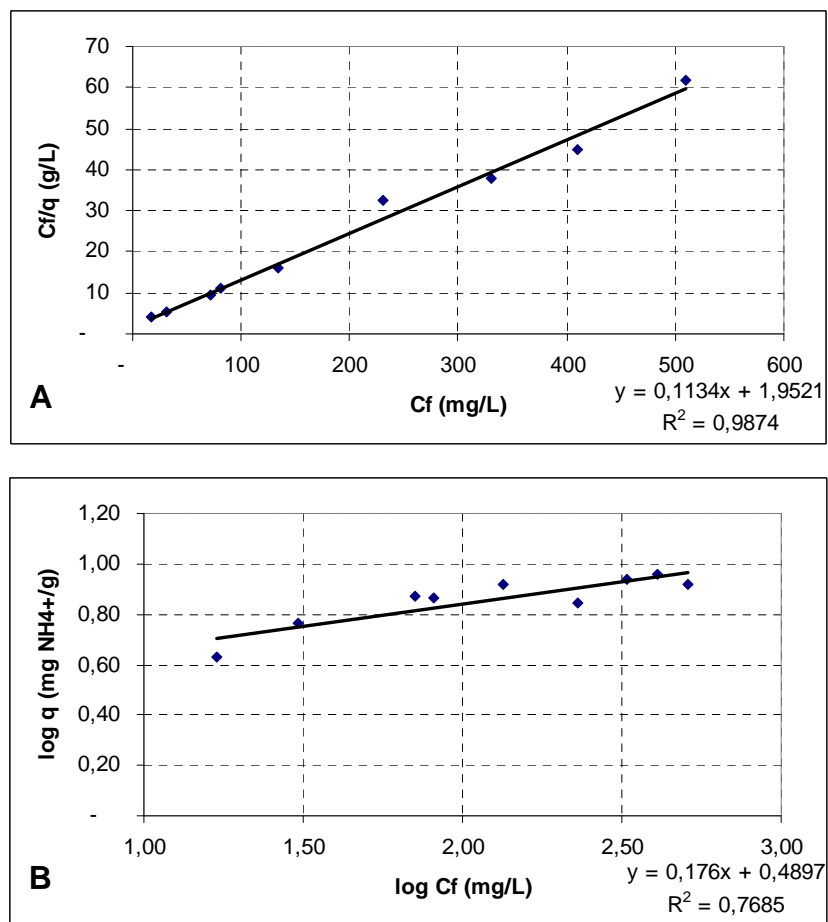


Figura 5.15 - Curvas de equilíbrio (isotermas) de: (A) Langmuir; e (B) Freundlich, para amostras regeneradas.

A partir das curvas de regressão dos dois modelos, foi possível a obtenção dos parâmetros envolvidos. Para o modelo de Langmuir, os termos da equação linearizada - equação (13) - estão demonstrados a seguir.

$$\frac{1}{q_{\max}} = 0,1134 \therefore q_{\max} = 8,82 \text{ mg } NH_4^+ \text{ g}^{-1}, \text{ e}$$

$$\frac{1}{K * q_{\max}} = 1,9521 \therefore K = 0,0581 \text{ L mg}^{-1} NH_4^+$$

Igualmente, para o modelo de Freundlich, os termos da equação linearizada - equação (14) - são os seguintes:

$$\log K_f = 0,4897 \therefore K_f = 3,0882 \text{ mg } NH_4^+ \text{ g}^{-1} (\text{L mg}^{-1} NH_4^+)^{1/n}, \text{ e}$$

$$\frac{1}{n} = 0,176 \therefore n = 5,68$$

Conforme pode ser verificado nas Figuras 5.15-A e 5.15-B, o modelo de Langmuir pode ser utilizado por ter se ajustado bem aos dados obtidos nos experimentos em bateladas (R^2 : 0,9874), enquanto o ajuste do modelo de Freundlich à isoterma ficou relativamente comprometido (R^2 : 0,7685). A Tabela 5.5 apresenta os valores médios das capacidades de remoção (q_e) e os percentuais médios de remoção, atingidos para as três condições de relação zeólita/solução impostas: 1 g/100 mL, 2 g/100 mL e 3 g/100 mL.

Tabela 5.5 - Capacidade de remoção de íon amônio por massa de zeólita, q_e (mg NH_4^+ - N g $^{-1}$), das amostras regeneradas, de acordo com a relação zeólita/solução.

Zeólita/Solução	q_e (LANGMUIR)	q_e (FREUNDLICH)	% Remoção
1 g/100 mL	7,9 ± 0,8	7,9 ± 1,4	30 ± 19%
2 g/100 mL	7,3 ± 1,5	7,3 ± 1,6	55 ± 24%
3 g/100 mL	6,7 ± 2,1	6,8 ± 1,7	69 ± 22%

Pode-se observar que, assim como ocorreu com as amostras “virgens” do mineral, o percentual de remoção de nitrogênio amoniacal (NH_4^+) aumenta para maiores relações zeólita/solução, enquanto a capacidade de remoção (remoção relativa) apresenta comportamento oposto, ou seja, os valores de q_e diminuem conforme se aumenta a relação zeólita/solução.

A Tabela 5.6 apresenta comparação entre os valores de q_e , obtidos através dos modelos de Langmuir - que apresentaram melhor ajuste nos experimentos em bateladas - para as amostras “virgens” (q_{ev}) e regeneradas (q_{er}), bem como a relação entre os valores de capacidade de remoção de NH_4^+ , em percentual.

Tabela 5.6 - Comparação entre os valores de capacidade de remoção de íon amônio por massa de zeólita, $q_e(\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{N g}^{-1})$, entre as amostras “virgens” (q_{ev}) e regeneradas (q_{er}), de acordo com a relação zeólita/solução.

Zeólita/Solução	q_{ev}	q_{er}	$\frac{q_{er}}{q_{ev}}$ (%)
1 g/100 mL	$8,3 \pm 1,8$	$7,9 \pm 0,8$	73%
2 g/100 mL	$7,2 \pm 3,2$	$7,3 \pm 1,5$	89%
3 g/100 mL	$6,6 \pm 3,2$	$6,7 \pm 2,1$	94%

As capacidades de remoção do íon amônio (NH_4^+) das amostras regeneradas apresentaram valores menores que as das amostras “virgens”. Nota-se ainda que, quanto maior o gradiente de concentração entre a zeólita e o íon amônio, maior a capacidade de remoção do íon por massa do mineral (q_e); e que para gradientes menores de concentração entre a zeólita e o íon amônio (relação zeólita/solução igual a 3g/100mL), maior a relação entre a capacidade das amostras regeneradas e das amostras “virgens” (q_{er}/q_{ev}). Esta última constatação comprova que, por influência das condições de equilíbrio, o mineral não utiliza toda a sua capacidade em condições de altas relações zeólita/solução, levando a uma aproximação das capacidades de remoção de amostras “virgens” e amostras regeneradas.

5.2.2.2 Experimento em coluna – Zeólitas regeneradas

Assim como no experimento em bateladas, o experimento em fluxo contínuo foi realizado nas mesmas condições em que foi realizado para as amostras de zeólitas “virgens”.

O efluente do DHL, com concentração de, aproximadamente, $580 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$ foi percolado pela coluna com vazão de 200 mL h^{-1} . A coluna foi preenchida com 60 g de zeólita e operada durante, aproximadamente, 12 h, quando ocorreu a saturação do mineral. A Figura 5.16 apresenta a curva de saturação da zeólita para as condições do experimento.

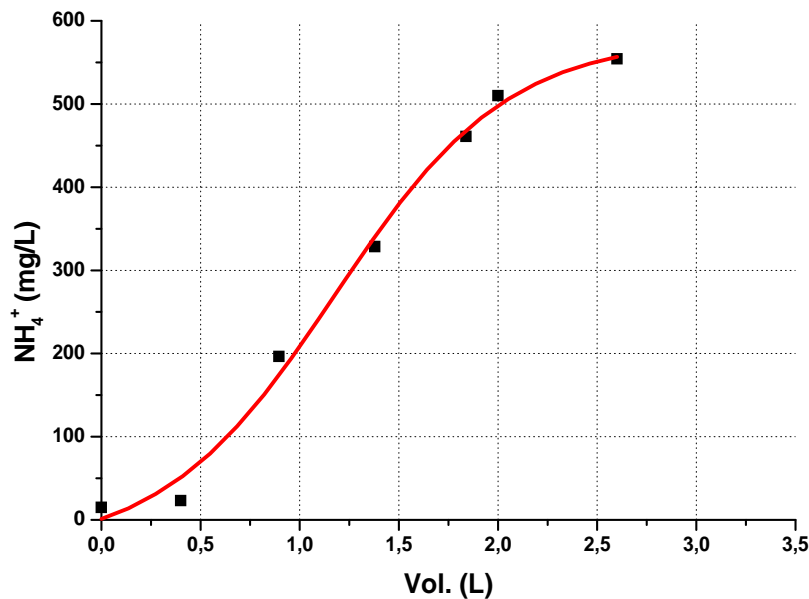


Figura 5.16 - Curva de saturação para o efluente do DHL (pH 8,0; Q: 200 mL h⁻¹; C_o: 584 mg NH₄⁺ L⁻¹).

A Figura 5.17 apresenta a comparação entre as amostras “virgens” e regeneradas, para o comportamento das curvas de saturação obtidas nos experimentos em coluna.

Pode-se notar que a curva de saturação para as amostras regeneradas biologicamente apresenta, assim como para as amostras “virgens”, um comportamento em forma de “S”. No entanto, se observa que a saturação das amostras regeneradas é atingida muito mais rapidamente que a das amostras “virgens”. É importante ressaltar que a concentração inicial de íon amônio foi diferente entre os experimentos realizados com as amostras “virgens” e as amostras regeneradas, assumindo valores de 464 e 584 mg NH₄⁺ L⁻¹ respectivamente, portando-se dentro do intervalo de concentração de NH₄⁺ do efluente do DHL. Este fato, por si só, poderia acarretar em um deslocamento da curva de saturação no sentido de provocar aceleração do processo de exaustão da coluna. Entretanto, é intuitivo concluir que, não obstante a concentração inicial de NH₄⁺, o primeiro trecho das duas curvas se comportaria de modo parecido, caso nos dois experimentos tivessem sido utilizadas amostras idênticas do mineral. Sendo assim, para efeito de análise dos dados obtidos assumir-se-á que a diferença entre os comportamentos das duas curvas apresentadas refere-se à condição inicial do mineral (“virgem” ou regenerado).

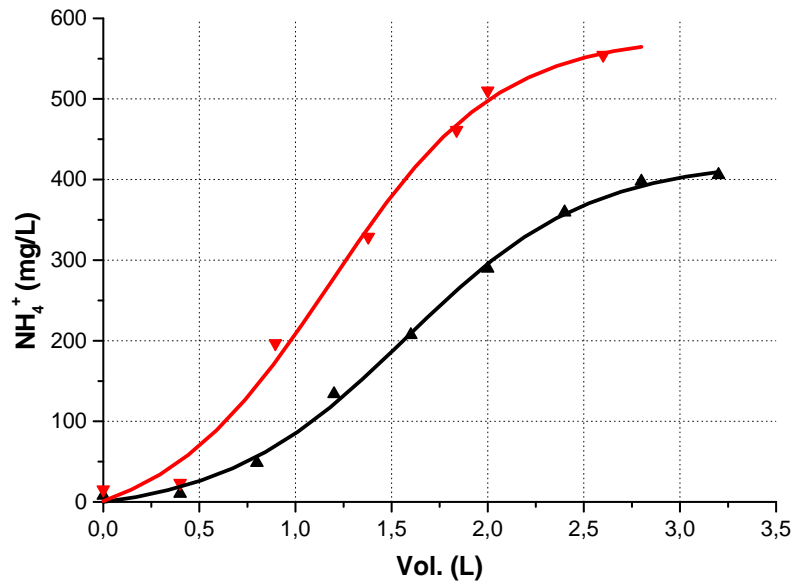


Figura 5.17 - Curvas de saturação para as amostras de zeólitas (▲) “virgens” e (▼) regeneradas.

O trecho da curva de saturação da coluna pode ser visto, em detalhe, na Figura 5.18, onde está discretizado somente o intervalo de interesse para cálculo da “capacidade limite”.

Assim como foi efetuado para as amostras “virgens”, a “capacidade limite” da coluna para as amostras regeneradas foi calculada a partir da Equação (15):

$$CL = \frac{V_{ef,L} * C_0 - \int_{V_{ef,0}}^{V_{ef,L}} C(v_{ef}) \partial V_{ef}}{\rho_z * V_0}$$

Em que,

$$V_{ef,L} = 0,74 \text{ L};$$

$$C_0 = 584 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1};$$

$$\rho_z * V_0 = 60 \text{ g (massa de zeólita);}$$

$$\int_{V_{ef,0}}^{V_{ef,L}} C(v_{ef}) \partial V_{ef} = 22 \text{ mg NH}_4^+.$$

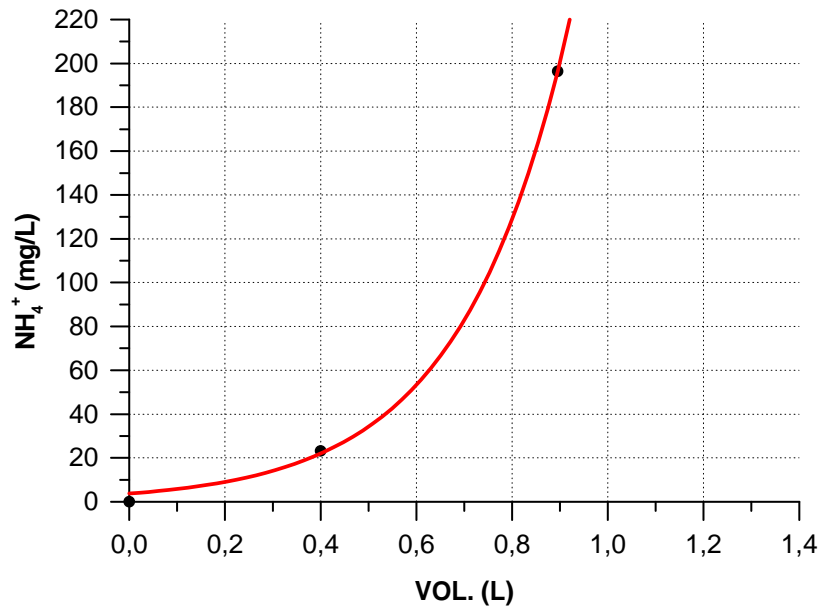


Figura 5.18 - Detalhe da curva de saturação para o efluente do DHL (pH 8,0; Q: 200 mL h⁻¹; C_o: 584 mg NH₄⁺ L⁻¹).

Portanto, o valor da “*capacidade limite*” calculado, para as amostras regeneradas do mineral, sob a condição de saturação imposta (interrupção da operação da coluna quando a concentração de NH₄⁺ em seu efluente atingisse valores próximos a 100 mg NH₄⁺- N L⁻¹) foi de 6,86 mg NH₄⁺ g⁻¹.

A Figura 5.19 apresenta comparação dos detalhes das curvas de saturação e a Tabela 5.7 apresenta resumo dos resultados obtidos para os experimentos em coluna com as amostras de zeólitas “virgens” e regeneradas.

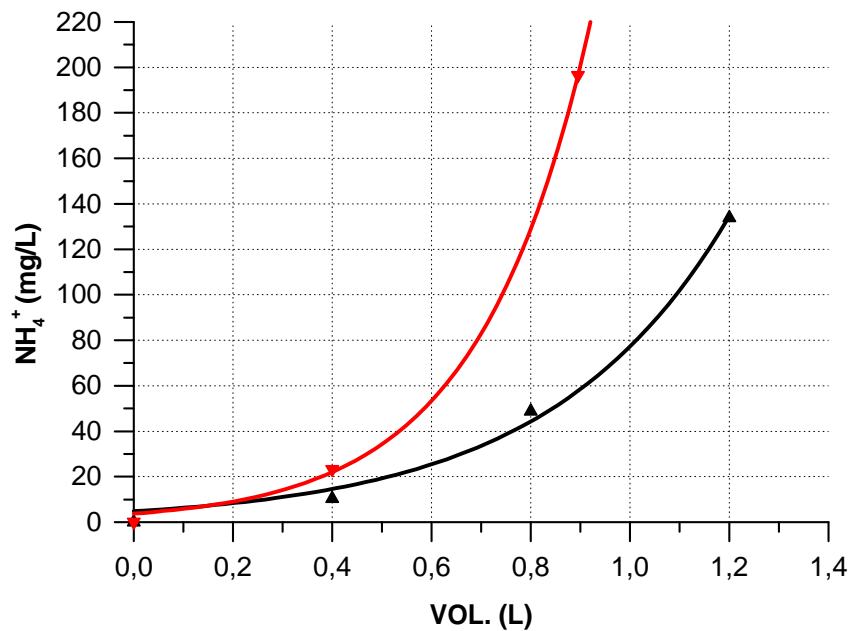


Figura 5.19 - Detalhe das curvas de saturação para as amostras de zeólitas (▲) “virgens” e (▼) regeneradas.

Tabela 5.7 - Resumo dos resultados obtidos para os experimentos em coluna.

Zeólitas	Volume de Saturação (L)	Capacidade Limite (mg NH ₄ ⁺ g ⁻¹)
Amostras “virgens”	1,09	7,86
Amostras regeneradas	0,74	6,86

A “capacidade limite” da coluna, operada utilizando-se amostras de zeólitas regeneradas, representou cerca de 87% da capacidade alcançada com a utilização das amostras “virgens”.

Em termos de comparação das capacidades limite atingidas, SARIOGLU (2005), operando colunas preenchidas com zeólitas regeneradas a partir de processo de químico, com solução de NaCl, observou decréscimo de 32% em relação à coluna operada com amostras “virgens”, muito superior ao encontrado nesse estudo (cerca de

13%), o que indica que o processo de regeneração biológica representa uma alternativa viável.

Nos estudos de AIYUK *et al.* (2004), as capacidades de amostras regeneradas biologicamente, através de processo nitrificante, atingiram até 94% das capacidades atingidas pelas amostras “virgens”.

Vale lembrar que alguns aspectos inerentes à operação da coluna podem ter influência nos resultados obtidos, assim como a não-idealidade do fluxo ascendente, o que provoca utilização incompleta da capacidade da coluna. Além disso, o comprimento da coluna também pode interferir no desempenho do processo de troca iônica. Apesar de INGLEZAKIS (2005) sugerir que a coluna de troca iônica deve ser suficientemente longa (maior que 20-30 cm, em comprimento), neste trabalho de pesquisa o volume útil da coluna preenchido por zeólita (aproximadamente 0,2 L) ocupava cerca de 15 cm do comprimento total da coluna. Esse procedimento foi adotado em função das limitações de tempo e da quantidade de efluente de DHL, uma vez que o lodo primário era transportado da ETE de Franca-SP. A utilização de uma coluna maior, contendo maior quantidade de zeólita, levaria mais tempo para atingir a saturação e, conseqüentemente, consumiria maior quantidade de efluente de DHL. Ainda, o processo de regeneração seria mais prolongado e menos completo do que mostrou ser com as condições adotadas.

Durante o experimento em coluna com as amostras de zeólitas regeneradas, procedeu-se à avaliação do comportamento das concentrações de AGV no efluente, ao longo do tempo de operação da coluna. Esta análise teve como objetivo verificar possíveis alterações nas concentrações de AGV no efluente da coluna, que viessem a inviabilizar sua aplicação.

A Figura 5.20 apresenta o perfil temporal das concentrações de NH_4^+ e AGV obtidas no efluente da coluna.

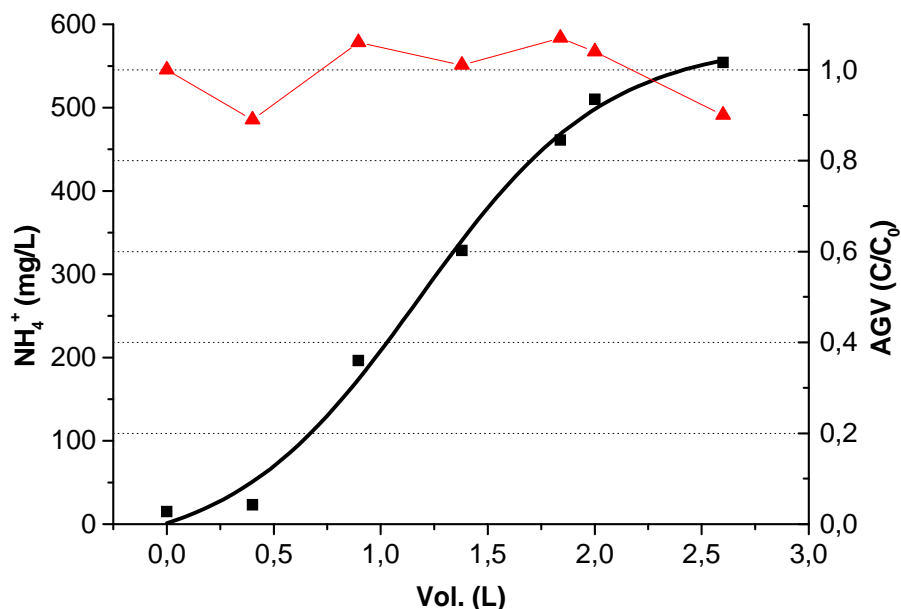


Figura 5.20 - Curva de saturação para o efluente do DHL em termos de concentrações de (■) NH_4^+ e (▲) AGV (pH 8,0; Q: 200 mL h⁻¹; C₀: 584 mg NH_4^+ L⁻¹; e C₀: 1.213 mg AGV L⁻¹).

As concentrações de ácidos graxos voláteis (AGV) estão apresentadas em função da concentração inicial, medida no efluente do DHL. Como pode ser observado, ocorrem algumas variações na concentração de AGV ao longo do experimento, possivelmente decorrentes do tempo de detenção hidráulica da coluna e por ter sofrido influência da temperatura ambiente. Porém, de modo geral, não houve alterações significativas, levando-se a concluir que a percolação do efluente do DHL pela coluna de troca iônica, para remoção de íon amônio, não afeta negativamente na concentração de AGV, principal constituinte da fonte de carbono produzida ao longo de todo o processo.

5.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Assim como no item 3.4, este capítulo visa apresentar uma síntese dos resultados obtidos nas diferentes etapas deste trabalho de pesquisa, com o objetivo de resumir e contextualizar os dados expostos na mesma.

O objetivo deste trabalho de pesquisa foi o de se produzir uma fonte de carbono a partir de lodo primário de estações de tratamento de esgotos, uma vez que estes representam, em média, 40 a 50% da fração orgânica presente no esgoto bruto.

Os estudos de hidrólise e acidogênese, aplicados ao lodo primário da ETE de Franca – SP, demonstraram a real capacidade de obtenção de concentrações significativas de AGV, da ordem de 600 mg AGV L⁻¹. a Tabela 5.8 apresenta a comparação entre as características do lodo primário e o sobrenadante do efluente da digestão hidrolítica e acidogênica de lodo, com tempo de detenção do lodo (TDL) de dois dias.

Tabela 5.8 – Comparação dos parâmetros obtidos para o lodo primário e efluente do DHL.

	DQO _f (g L ⁻¹)	AGV (mg L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)
Lodo Primário	2,0 ± 0,2	209 ± 32	391 ± 65
Efluente DHL (TDL=2 dias)	4,0 ± 0,2	598 ± 77	472 ± 73

Como pode ser observado, a produção de ácidos voláteis foi bastante significativa sendo que o ácido acético, uma das principais fontes de carbono em sistemas biológicos para remoção de nutrientes, representou cerca de 30% do total da concentração de AGV presente no efluente do DHL.

Apesar da alta concentração de AGV obtida, o efluente do DHL apresentou também altas concentrações de NH₄⁺ (cerca de 480 mg L⁻¹), fazendo-se necessária a condução de processo de troca iônica, para remover o íon amônio do efluente do DHL, para que o mesmo representasse, efetivamente, uma fonte de carbono viável para a utilização em processos biológicos de troca iônica.

Os experimentos de troca iônica em bateladas apresentam-se como fonte para a obtenção de alguns parâmetros importantes, tais como o tempo de contato entre a solução contendo NH₄⁺ e o trocador catiônico (zeólita), além da capacidade de remoção de íon amônio por unidade de massa do mineral (*q*). Essa capacidade obtida nos experimentos em batelada representa quase que um parâmetro teórico, uma vez que pressupõem situações ideais de contato entre o mineral e a solução. Os experimentos em coluna, por sua vez, aproximam-se mais de uma situação real de emprego da zeólita para promover a remoção do íon NH₄⁺ e fornecem dados de capacidade de remoção que estão associados às condições específicas de concentração do íon no efluente da coluna. Adicionalmente, os resultados obtidos nos

experimentos em coluna podem ser de grande utilidade durante a etapa preliminar de projeto de unidades de troca iônica.

Durante os experimentos em coluna, obteve-se valor de capacidade de remoção de NH_4^+ de $7,86 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$, para as amostras de zeólitas “virgens” e de $6,86 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ para as amostras regeneradas. Nesse sentido, observou-se que o processo de regeneração, apesar de não totalmente compreendido, possibilitou a recuperação de grande parte (aproximadamente 87%) da capacidade original do mineral em remover íons amônio do efluente do DHL. A Tabela 5.9 apresenta um resumo dos parâmetros de operação da coluna de zeólitas para as amostras “virgens” e regeneradas.

Tabela 5.9 – Parâmetros de operação da coluna de zeólitas para as amostras “virgens” e regeneradas (pH 8,0; Q: 200 mL h⁻¹).

	CL (mg $\text{NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$)	Vol. Saturação (L)	Tempo de Operação (h)
Zeólitas “virgens”	7,86	~ 1,10	~ 5,50
Zeólitas regeneradas	6,86	~ 0,75	~ 3,75

Através da Tabela 5.9 pode-se observar que a coluna preenchida com zeólita “virgem” pode ser operada por, aproximadamente, 5,5 horas, com vazão de 200 mL h^{-1} até que tenha que ser interrompida para a regeneração do mineral. Já a coluna preenchida com o mineral regenerado pode ser operada por cerca de 4 horas, sob as mesmas condições, até a saturação da zeólita em seu interior. Vale ressaltar que a coluna utilizada tinha, aproximadamente, 70% do comprimento sugerido por INGLEZAKIS (2005). No caso da operação de colunas mais longas, além de se promover melhores condições de fluxo, pode-se estender o tempo de operação da mesma, facilitando a operação.

O processo de regeneração biológica, além de restaurar grande parte da capacidade inicial de troca iônica do mineral, permitiu a obtenção de efluente com altas concentrações de nitrato (da ordem de 400 mg L^{-1}), podendo ser aproveitado para correção de solos com deficiência deste nutriente, por exemplo.

A Figura 5.21 apresenta um resumo geral das etapas da pesquisa, bem como dos resultados obtidos em cada etapa. Adicionalmente mostra a inter-relação das etapas e a obtenção de dois produtos do processo: a fonte de carbono prontamente degradável (efluente da coluna) e a solução rica em concentração de nitrato (efluente do reator responsável pela regeneração biológica da zeólita).

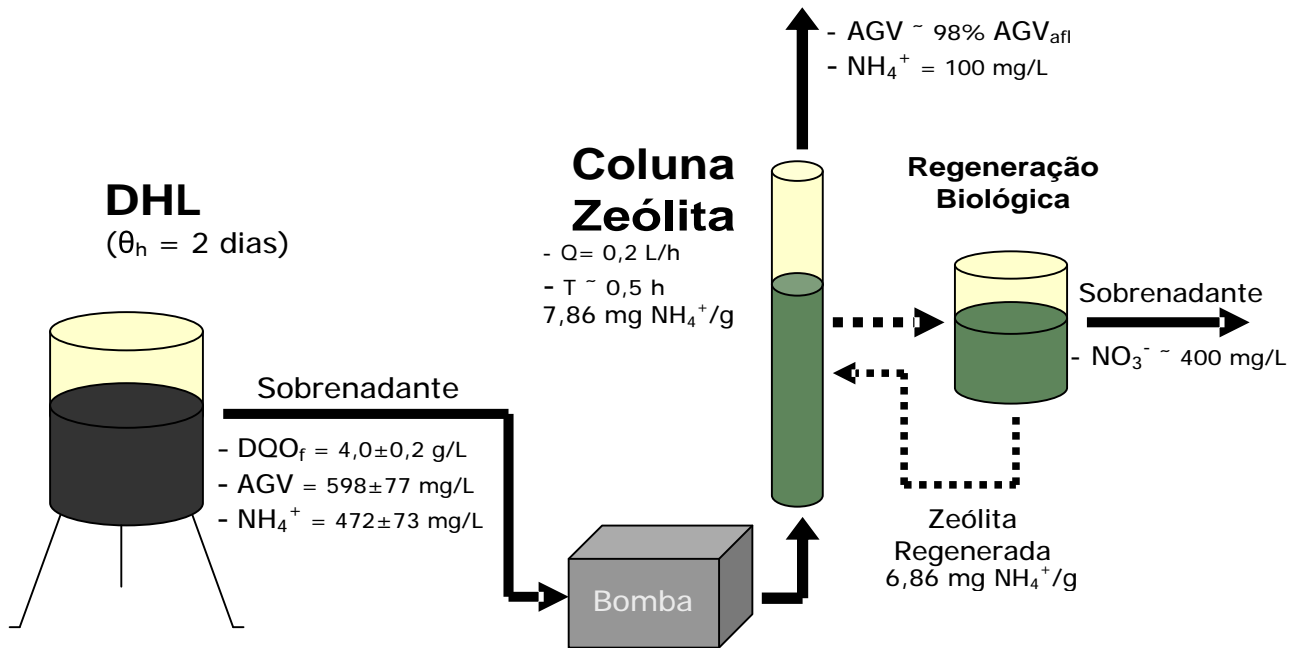


Figura 5.21 – Representação esquemática das etapas envolvidas no experimento e resultados médios obtidos.

Em termos práticos, esta pesquisa contribui para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis em processos de tratamento de efluentes. De acordo com os critérios de sustentabilidade em sistemas de tratamento de efluentes citados por FORESTI *et al.* (2006) (proteção à saúde pública, conservação ambiental e reciclagem de recursos) pode-se observar que este trabalho engloba aspectos relacionados à reutilização de subprodutos de uma estação de tratamento de esgotos, tais como:

- Utilizar o lodo originário de decantadores primários como fonte de carbono para processos biológicos de remoção de nutrientes;
- Promover a regeneração do mineral utilizado como trocador catiônico (zeólita);
- Recuperar parte do nitrogênio afluente à ETE, transformando-o em compostos nitrogenados (nitrato principalmente), que representam a principal fonte de nutriente para os organismos produtores BRAGA *et al.* (2005).

6. CONCLUSÕES

Diante dos estudos realizados para a elaboração desta dissertação foi possível concluir que:

- Foi possível obter um valor máximo de taxa de acidogênese, no digestor hidrolítico de lodo primário, com tempo de detenção próximo a 2 dias;
- Uma taxa satisfatória de hidrólise pode ser obtida ao longo de 2 a 4 dias de retenção no digestor hidrolítico de lodo primário;
- Os principais ácidos voláteis produzidos durante a acidogênese do lodo primário foram o acético, propiônico e isovalérico;
- O mineral (zeólita) utilizado como trocador catiônico, para a remoção do íon NH_4^+ do efluente do DHL, apresentou capacidade de aproximadamente $8,0 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$, sob as condições de operação impostas ao sistema em coluna operada em fluxo ascendente;
- A regeneração biológica apresentou resultados satisfatórios, sendo que, a capacidade das amostras de zeólita regeneradas representou, aproximadamente, 87% da capacidade de remoção do íon NH_4^+ apresentada pelas amostras “virgens”;
- O processo de nitrificação envolvido na regeneração biológica do mineral (zeólita), além de promover a reutilização do mineral apresentou como efluente solução rica em concentração de nitrato, podendo atuar como fonte de nitrogênio em sistemas que sofram de carência deste nutriente;
- As concentrações de AGV, presentes no efluente do DHL, não sofreram alterações significativas quando este atravessou a coluna de troca iônica. Nesse sentido, pode-se concluir que as características do efluente do DHL, quanto à sua utilização como fonte de carbono prontamente degradável, não são prejudicadas pelo processo físico-químico para remoção do íon NH_4^+ ;
- É possível a utilização do lodo primário de estações de tratamento de efluentes como fonte de carbono prontamente degradável, em processos biológicos para a remoção de nutrientes.

7. SUGESTÕES

Como visto no capítulo anterior, foi possível a obtenção de altas concentrações de AGV no efluente do digestor hidrolítico de lodo primário bem como a remoção do nitrogênio amoniacal, presente no mesmo, através de processo de troca iônica. As zeólitas, utilizadas como trocadores catiônicos, atingiram capacidades relativamente altas de remoção do íon amônio por massa do mineral e ainda mostraram-se suscetíveis à regeneração biológica uma vez que as amostras regeneradas apresentaram capacidades de remoção do íon amônio bem próximas aos valores alcançados pelas amostras “virgens”. No entanto, o processo de regeneração biológica apresentou algumas dificuldades, que, devido ao limite de tempo para conclusão do trabalho, não puderam ser mais bem avaliadas. Por esse motivo, sugere-se o estudo mais aprofundado do processo de regeneração biológica de zeólitas, de forma a que se possa compreender melhor os parâmetros envolvidos no processo.

Ainda com relação ao estudo de zeólitas e sabendo-se que existem vários tipos de zeólita, poder-se-ia aprofundar o conhecimento sobre este mineral abrangendo os aspectos característicos de cada espécie de maneira a verificar os materiais mais efetivos para a aplicação a que se destinam.

A etapa referente à efetiva utilização do efluente da coluna de zeólita (contendo altas concentrações de AGV) como fonte de carbono para desnitrificação não pôde ser avaliada neste trabalho. Porém, a viabilidade da utilização do efluente do DHL já havia sido estudada, com êxito (exceto pela presença de íon amônio), por COELHO (2005). No entanto, seria interessante – e extremamente trabalhosa – a montagem de um sistema completo, inserindo a tecnologia apresentada neste trabalho, ou seja, uma linha composta por um decantador primário, seguido de digestor hidrolítico de lodo e coluna de troca iônica (zeólita), para remoção do íon amônio presente no efluente do DHL (além do processo de regeneração biológica do mineral). Finalmente, a utilização do efluente da coluna como fonte de carbono para o processo de desnitrificação possibilitaria a avaliação do sistema como um todo. O estudo de um sistema complexo como este provavelmente envolveria um número significativo de pessoas, mas poderia ser de grande valia para a introdução de uma tecnologia alternativa voltada para a sustentabilidade em sistemas de tratamento de esgotos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, L.M. (1994). Aspectos microbiológicos de los procesos de nitrificación-desnitrificación. In: Taller y seminario latino-americano de tratamiento anaeróbico de águas residuales. Montevidéo, Anais Montevidéo, p. 55-63.
- AIYUK, S.; AMOAKO, J.; RASKIN, L.; VAN HAANDEL, A.; VERSTRAETE, W. (2004). Removal of carbon and nutrients from domestic wastewater using a low investment, integrated treatment concept. *Water Res.* 38 (2004), 3031– 3042.
- APHA, AWWA, WEF. (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater. 19a ed. Washington: American Public Health Association.
- ARAVINTHAN, V.; MINO, T.; TAKIZAWA, S.; SATOH, H.; MATSUO, T. (2001). Sludge hydrolysate as a carbon source for denitrification. *Water Science and Technology*. Vol. 43, n. 1, pp. 191-199.
- BANERJEE, A.; ELEFSINIOTIS, P.; TUHTAR, D. (1999). The effect of addition of potato-processing wastewater on the acidogenesis of primary sludge under varied hydraulic retention time and temperature. *Journal of Biotechnology*. Vol. 72, pp. 203-212.
- BARNES, D.; BLISS, P. J. (1983). Biological control nitrogen in wastewater treatment. E. & F. N. Spon, Cambridge, Great Britain.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. (2005). Introdução à engenharia ambiental. 2ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- BRASIL. Leis, etc (2005). Resolução n. 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a 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. Conselho Nacional do Meio Ambiente.
- CALLADO, N.H.; FORESTI, E. (2000). Tratamento de esgoto doméstico com remoção de nitrogênio e fósforo em reatores sequenciais em batelada. In: Congresso Interamericano De Ingenieria Sanitaria Y Ambiental, 27, Porto Alegre, 2000. Anais. Porto Alegre.

- COELHO, A. L. S. S. (2005). Remoção de nutrientes em reator em bateladas seqüenciais alimentado com efluente produzido em digestor hidrolítico de lodo primário. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- CURKOVIC, L.; CERJAN-STEFANOVIC, Š.; FILIPAN, T. (1997). Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research*, 31, 1379.
- DEMIR, A.; GÜNAY, A.; DEBIK, E. (2002). Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite. *Water S.A.*. Vol. 28, pp. 329-336.
- ENGLERT, A.H.; RUBIO, J. (2005). Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*. Vol. 75, pp. 21-29.
- FORD, D. L.; CHURCHWELL, R. L.; KACHTICK, J. W. (1980). Comprehensive analysis of nitrification of chemical processing wastewaters. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.52, n.11, p.2726-46.
- FORESTI, E.; ZAIAT, M.; VALLERO, M. (2006). Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: Consolidate applications, new trends, perspectives and challenges. *Reviews in environmental science and bio/technology*. Vol. 5, pp. 3-19.
- GARBOSSA, L.H.P. (2003). Desenvolvimento e avaliação de sistema de leito fixo – reator radial seguido de reator anóxico horizontal – para a remoção de material orgânica e de nitrogênio de esgoto sanitário. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 111 p.
- GRADY Jr, C. P. L.; LIM, H. C. (1980). *Biological wastewater treatment-theory and applications*. Marcel dekker, inc. New York.
- HATZICONSTANTINO, G. J.; YANNAKOPOULOS, P.; ANDREADAKIS, A. (1996). Primary sludge hidrolisis for biological nutrient removal. *Water Science and technology*. Vol 34, n. 1-2, pp. 417-423.
- HENZE, M.; HARREMOËS, P.; JANSEN, J.L.C.; ARVIN, E. (1997). *Wastewater treatment*, 2.ed. Germany, Springer.

- INGLEZAKIS, V.J. (2005). The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 281, pp. 68-79.
- INGLEZAKIS, V.J.; HADJIANDREOU, K.J.; LOIZIDOU, M.D.; GRIGOROPOLOU, H.P. (2001). Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed. *Water Research*. Vol. 35, n. 9, pp. 2161-2166.
- JUNG, J.Y.; CHUNG, Y.C.; SHIN, H.S.; SON, D.H. (2004). Enhanced ammonia nitrogen removal using consistent biological regeneration and ammonium exchange of zeolite in modified SBR process. *Water Research*. Vol. 38, pp. 347-354.
- KOON, J. M.; KAUFMAN, W. J. (1971). Optimization of ammonia removal by ion exchange using clinoptilite. San. Engr. Res. Lab., University of California, Berkeley.
- MAHARAJ, I; ELEFSINIOTIS, P. (2001). The role of HRT and low temperature on the acid-phase anaerobic digestion of municipal and industrial wastewaters. *Bioresource Technology*. Vol. 76, pp. 191-197.
- METCALF & EDDY (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th ed. New York: McGraw Hill, 2003. 1819 p. (Mc Graw-Hill series in water resources and environmental engineering).
- MIRON, Y.; ZEEMAN, G.; VAN LIER, J. B.; LETTINGA, G. (2000). The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems. *Water research*. Vol 34, n. 5, pp. 1705-1713.
- MOSER-ENGELER, R.; KUHNI, M.; BERNHARD, C.; SIEGRIST, H. (1999). Fermentation of sludge on an industrial scale and applications for elutriating its dissolved products and non-sedimentable solids. *Water research*. Vol 33, n 16, pp. 3503-3511.
- PERRY, R.; GREEN, D. (1999). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-hill, New York, USA.
- REMYNGTON, J.S. & FRANCIS, W. (1952). *The composition and assaying of minerals*. The technical press, London.

- RITTMANN, B.E.; REGAN, J.M.; STAHL, D.A. (1994). Nitrification as a source of soluble organic substrate in biological treatment. *Water Science and Technology*, v.30, n.6, p.1-8.
- ROŽIC, M.; CERJAN-STEFANOVIC, Š.; KURAJICA, V.; VANCINA, V.; HODŽIC, E. (2000). Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Research*, vol. 34, no. 14, pp 3675-3681.
- RUSSEL, J.B. (1992). *General Chemistry*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, USA.
- RUSTRIAN, E.; DELGENES, J.P.; BERNET, N.; MOLETTA, R. (1999). Acidogenic activity: process of carbon source generation for biological nutrient removal. *Water Science and Technology*. Vol. 40, n. 8, pp. 25-32.
- SARIOGLU, M. (2005). Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Separation and Purification Technology*, 41 (2005), 1-11.
- SPEECE, R. E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater*. Vanderbilt University. Archae Press.
- U.S.EPA (1993). *Manual Nitrogen Control*, EPA/625/R-93/010, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- VIEIRA, L.G.T. (2000). *Desenvolvimento de sistema misto (aeróbio/anaeróbio) de leito fixo para remoção de nitrogênio de esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio*. 144p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- WEBER, W. J. (1972). *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. Wiley-Interscience, New York.
- YOO, H.; AHN, K.; LEE, K.; KWAK, Y.; SONG, K. (1999). Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. *Water Resource*, v. 33, p. 145-154.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.